



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental
Câmpus Apucarana e Londrina



TAYLA FISCO GARCIA

**RECUPERAÇÃO DE METAIS UTILIZANDO O MÉTODO
LODO POROSO: UMA TECNOLOGIA INOVADORA PARA O
TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS**

APUCARANA
2020

TAYLA FISCO GARCIA

**RECUPERAÇÃO DE METAIS UTILIZANDO O MÉTODO
LODO POROSO: UMA TECNOLOGIA INOVADORA PARA O
TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS**

**METAL RECOVERY USING THE POROUS SLUDGE
METHOD: AN INNOVATIVE TECHNOLOGY FOR
INDUSTRIAL WASTEWATER TREATMENT**

Dissertação de mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (PPGEA) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) Campus Londrina e Apucarana.

Orientador: Murilo Pereira Moisés

APUCARANA
2020



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir do trabalho para fins não comerciais, desde que atribuam o devido crédito e que licenciem as novas criações sob termos idênticos.

Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Londrina



TAYLA FISCO GARCIA

**RECUPERAÇÃO DE METAIS UTILIZANDO O MÉTODO LODO POROSO: UMA TECNOLOGIA INOVADORA
PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Engenharia Ambiental.

Data de aprovação: 11 de Dezembro de 2020

Prof Murilo Pereira Moises, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Andrelson Wellington Rinaldi, Doutorado - Universidade Estadual de Maringá (Uem)

Prof Ricardo Nagamine Costanzi, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 14/12/2020.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo dom da vida e por me guiar sempre e em todo lugar, acolhendo minhas preces e me mantendo firme no caminho, pois "*neste mundo vocês terão aflições; contudo, tenham ânimo! Eu venci o mundo*". (João 16:33)

Ao meu esposo Romulo, por ser uma fonte de compreensão, ternura e companheirismo, sempre dividindo angústias e me incentivando a evoluir pessoal e profissionalmente.

Aos meus pais e irmã, Pedro, Clarice e Juliana, por serem um porto seguro em minha vida, por todo seu ensinamento e parceria, e por desde muito cedo compartilharem comigo através não só de palavras, mas do EXEMPLO, o valor do trabalho, e da conquista pelos nossos próprios méritos, pois "*quem planta e o que rega têm um só propósito, e cada um será recompensado de acordo com o seu próprio trabalho*". (Coríntios 3:8)

Ao meu querido orientador, professor Murilo P. Moisés, primeiramente por ter me aceitado como sua orientanda, apesar de minha pouca experiência laboratorial, e por ter me guiado nesta jornada com tanta paciência, partilhando seu conhecimento e experiência profissional de forma exemplar, sempre mantendo uma postura íntegra e amigável durante todo o período de desenvolvimento deste projeto.

Ao Núcleo de Inovação Industrial, todos os professores e demais alunos participantes, que de alguma forma contribuíram comigo durante os seminários e trocas de ideias no Lab. N-102, à UTFPR Câmpus Apucarana por propiciar toda infraestrutura necessária para a realização dos testes de bancada e colaboração nas análises de Espectroscopia de Absorção Atômica, e por fim, ao PPGEA, e todo seu corpo docente e os amigos discentes, que tanto contribuíram com meu desenvolvimento durante esses 24 meses.

Aos Laboratórios Multiusuário da UTFPR campus Apucarana e Londrina pelo apoio nas análises de Espectrometria de Absorção Atômica e Difração de raios X. Ao professor Dr. César Ricardo Teixeira Tarley da Universidade Estadual de Londrina pelo apoio nas análises de fisissorção de N₂ a 77 K e a Dra. Joziane Gimenes Meneguim pela ajuda com os ajustes e interpretação dos resultados.

Muito obrigada!

GARCIA, Tayla F. **RECUPERAÇÃO DE METAIS UTILIZANDO O METODO LODO POROSO**: uma tecnologia inovadora para o tratamento de efluentes industriais. 2020. 87p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental (PPGEA) Campus Apucarana/Londrina. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2020.

RESUMO

A indústria galvanotécnica compõe uma importante atividade industrial correlacionada a diversos outros setores da economia, tais como a construção civil, químico, automotivo, entre outros; entretanto é reconhecida pelo grau poluidor envolvido em seu processo produtivo. Em consequência, os efluentes provenientes da indústria galvanotécnica requerem um extenso esforço da fonte geradora, através de tratamentos que envolvem uma série de etapas no intuito de se cumprir os requisitos impostos pela legislação pertinente, bem como se evitar contaminações ao meio ambiente. Neste sentido, este trabalho teve por objetivo desenvolver um método de tratamento para efluentes gerados na atividade galvânica, com alto teor de zinco (Zn), que permitisse simultaneamente a recuperação deste metal, utilizando-o na produção de materiais porosos. Para o desenvolvimento do trabalho, foram coletadas amostras de efluente bruto real em uma planta industrial do setor galvanotécnico localizada em Apucarana – PR. O efluente foi devidamente caracterizado através de técnicas analíticas, tais como espectroscopia de absorção atômica por chama, pH, e determinação de materiais sedimentáveis. Após tal etapa, o efluente foi submetido ao processo de tratamento, resultando em amostras de efluente tratado e do lodo gerado no processo. Novamente, os materiais foram submetidos a caracterização para se determinar a concentração final do Zn (após o tratamento) no caso do efluente, bem como as amostras do lodo seco, que por sua vez foram submetidas a análises de DRX e fisissorção de N₂ a 77K (BET). Com a aplicação do método, pode-se recuperar 100% do Zn presente no efluente, e como derivação do tratamento, obteve-se a MOF-ZIF-8, material de alto valor agregado e versatilidade de aplicações. A este método e lodo obtido, deu-se o nome de Lodo Poroso (LP). Através da análise dos resultados obtidos foi possível concluir que o método LP constitui uma nova tecnologia de tratamento para efluentes contendo metais, possibilitando tanto a recuperação de metais, bem como a geração de materiais porosos de alto valor agregado, e potencial para aplicação industrial.

Palavras-chave: Efluentes metálicos. Galvanoplastia. Materiais porosos. Tecnologias de tratamento. Recuperação de metais.

GARCIA, Tayla F. **METAL RECOVERY BY THE POROUS SLUDGE METHOD:** an innovative technology for industrial wastewater treatment. 2020. 87p. Dissertation (Master in Environmental Engineering) – Graduate Program in Environmental Engineering (PPGEA) Campus Apucarana / Londrina. Federal Technological University of Paraná. Apucarana, 2020.

ABSTRACT

The plating industry is an important industrial activity, which is related to plenty others sectors of the economy, such as construction, chemical, manufacturing, among others; however, plating process itself can be associated with a hazardous level of contaminants. As a consequence, the wastewater generated in this kind of industry demands increasingly special attention for both treatment and management of these substances in order to avoy enviornmental impact and meet restrictive legislations. The present study developed a treatment technology for zinc plating industry wastewater, enable to recovery zinc íons and produce porous materials, as a simultaneous process. Therefore, the raw wastewater was collected directly from a zinc plating industrial plant, located in southern Brazil, in the city of Apucarana, Paraná State. The effluent samples were analyzed through characterizations techniques such as flame atomic absorption spectroscopy (FAAS), pH, and settlement of total suspended solids. Proper characterised, the efluente was able to be treated, resulting solid and liquid samples, which in order to establish the effectiveness of the technique, the liquid samples were examined by FAAS and the solid samples were characterised by x-ray diffraction (XRD) and the specific surface area was carried out by Brunauer-Emmet-Teller (BET) analysis. The treatment proved to recover 100% of the Zn present in the wastewater. And after the surface analysis os solid samples, the material was identified as MOF ZIF-8, a high value porous material, with enormous potencial of applicantions. This treatment technique was designated The Porous sludge method, which, as shown in results, can be considered a new technology for metallic effluents treatment, enable to recover the metals ions and also produce high value porous materials, with industrial potencial of applications.

Keywords: Metal effluents. Electroplating. Porous materials. Treatment technologies. Heavy metals recovery.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|------------------------------|--|
| 2-MIM | 2-Metilimidazol |
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ | Sulfato de alumínio |
| APA | Área de Proteção Ambiental |
| As | Arsênio |
| Cd | Cádmio |
| CETESB | Companhia Ambiental do Estado de São Paulo |
| CONAMA | Conselho Nacional do Meio Ambiente |
| Cr | Cromo |
| CSD | The Cambridge Structural Database |
| DQO | Demanda química de oxigênio |
| DRX | Difração de raios/x |
| ELP | Efetividade do método Lodo Poroso |
| FAAS | Flame Atomic Absorption Spectrometry |
| FeSO_4 | Sulfato ferroso |
| Hg | Mercúrio |
| IAP | Instituto Ambiental do Paraná |
| IBAMA | Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis |
| LATI | Laboratório de Adsorção e Troca Iônica |
| LP | Lodo Poroso |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura |
| MOF's | Metal Organic Frameworks |
| MPs | Metais pesados |
| NaOH | Hidróxido de sódio |
| Ni | Níquel |
| Pb | Chumbo |
| PNRS | Política Nacional de Resíduos Sólidos |
| USEPA | United States Environmental Protection Agency |
| UTFPR | Universidade Tecnológica Federal do Paraná |
| ZIF's | Zeolitic Imidazolate Framework |
| Zn | Zinco |
| Zn^{2+} | Cátion Zinco |

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Sequência da linha de produção de uma planta galvanotécnica localizada na cidade de Apucarana - PR | 23 |
| Figura 2 - Principais processos de tratamento de efluentes industriais..... | 28 |
| Figura 3 - Evolução do número de publicações sobre adsorção de MP's, por ano, de acordo com dados do site <i>Web of Science</i> | 34 |
| Figura 4 – Representação de adsorção de águas residuais usando MOF's | 35 |
| Figura 5 - Crescimento das incrições de estruturas cristalinas e MOF's no CSD | 37 |
| Figura 6 - Estrutura da MOF ZIF-8 | 38 |
| Figura 7 - Pontos de coleta das amostras | 45 |
| Figura 8 - Processo de síntese do Lodo Poroso em 7 passos | 48 |
| Figura 9 - Aplicação industrial do Método Lodo Poroso | 51 |
| Figura 10 - Processo de síntese do LP em escala piloto | 53 |
| Figura 11 – Determinação de sólidos sedimentáveis do efluente bruto em cone <i>Imhoff</i> (a) e resultado (b)..... | 57 |
| Figura 12 - Síntese do lodo poroso demonstrada através de 5 etapas | 58 |
| Figura 13 - DRX das amostras (a) LP-1, LP-3, LP-5 e LP-7 e (b) LP-2, LP-4, LP-6, LP-8..... | 59 |
| Figura 14 - Interação entre o Zn e o 2-MIM formando a MOF ZIF-8 | 60 |
| Figura 15 - Sólidos sedimentáveis nas amostras de efluente tratado, amostras (1) até (8)..... | 63 |
| Figura 16 - Síntese em escala piloto | 64 |
| Figura 17 - DRX das condições LP-1 e LP-5 (Escala Piloto)..... | 65 |
| Figura 18 - Reúso de água através do método Lodo Poroso | 68 |
| Figura 19 - LP obtido em escala piloto | 70 |

LISTA DE QUADROS E TABELAS

| | |
|--|----|
| Quadro 1 - Efeitos da intoxicação por MPs na saúde humana..... | 19 |
| Quadro 2 - Parâmetros de Lançamentos de Efluentes Líquidos em Corpos Hídricos | 26 |
| Tabela 1 - Contaminação por MP's em solos..... | 17 |
| Tabela 2 - Avaliação de concentração de 2-MIM, tempo e método de adição do ligante..... | 49 |
| Tabela 3 - Parâmetros da síntese do lodo poroso em escala piloto..... | 54 |
| Tabela 4 - Concentração de Zn e pH do efluente bruto | 56 |
| Tabela 5 - Área específica (BET) e volume dos poros do LP..... | 61 |
| Tabela 6 – Resultados obtidos após o tratamento com Lodo Poroso | 62 |
| Tabela 7 - Área específica e volume de poros do LP..... | 66 |
| Tabela 8 - Resultados obtidos após tratamento com LP (escala piloto)..... | 67 |
| Tabela 9 - Rendimento de LP após a aplicação do método..... | 71 |
| Tabela 10 - Custo tratamento convencional X Custo método LP..... | 71 |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 12 |
| 2. OBJETIVOS | 15 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL | 15 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 15 |
| 3. REVISÃO DA LITERATURA | 16 |
| 3.1 EFLUENTES INDUSTRIAIS CONTENDO METAIS | 16 |
| 3.1.1 CONTAMINAÇÃO POR EFLUENTES DA INDÚSTRIA GALVANOTÉCNICA | 22 |
| 3.1.2 LEGISLAÇÃO E GESTÃO AMBIENTAL | 24 |
| 3.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO METAIS | 27 |
| 3.2.1 RECUPERAÇÃO DE MPs PRESENTES EM EFLUENTES INDUSTRIAIS | 30 |
| 3.3 TECNOLOGIAS INOVADORAS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS CONTENDO METAIS | 31 |
| 3.3.1 USO DE MATERIAIS POROSOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS | 35 |
| 3.3.2 PRINCIPAIS APLICAÇÕES REPORTADAS PARA MOF ZIF-8 | 38 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS | 43 |
| 4.1 ESCALA LABORATORIAL | 44 |
| 4.1.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE COLETADO | 46 |
| 4.1.2 PROCESSO DE SÍNTESE EM ESCALA LABORATORIAL | 46 |
| 4.1.3 CARACTERIZAÇÃO DO LP | 49 |
| 4.1.4 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE TRATADO E CÁLCULO DA EFICIÊNCIA DO MÉTODO | 50 |
| 4.2 ESCALA PILOTO | 50 |
| 4.2.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO | 52 |
| 4.2.2 PROCESSO DE SÍNTESE EM ESCALA PILOTO | 52 |
| 4.2.3 CARACTERIZAÇÃO DO LP | 54 |
| 4.2.4 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE TRATADO E CÁLCULO DA EFICIÊNCIA DO MÉTODO | 54 |
| 4.2.5 VIABILIDADE DE APLICAÇÃO DO PROCESSO LP E PERSPECTIVAS FUTURAS | 55 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 56 |
| 5.1 ESCALA LABORATORIAL | 56 |
| 5.1.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE COLETADO | 56 |
| 5.1.2 PROCESSO DE SÍNTESE EM ESCALA LABORATORIAL | 57 |
| 5.1.3 CARACTERIZAÇÃO DO LP | 58 |
| 5.1.4 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE TRATADO E CÁLCULO DA EFICIÊNCIA DO MÉTODO | 61 |
| 5.2 ESCALA PILOTO | 63 |
| 5.2.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO | 64 |
| 5.2.2 SÍNTESE EM ESCALA PILOTO | 64 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 65 | | |
| 5.2.3 | CARACTERIZAÇÃO DO LP | 65 |
| 5.2.4 | CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE TRATADO E CÁLCULO DA EFICIÊNCIA DO MÉTODO | 66 |
| 5.2.5 | VIABILIDADE DE APLICAÇÃO DO PROCESSO LP E PERSPECTIVAS FUTURAS | 67 |
| 6. | CONCLUSÃO | 72 |
| 7. | REFERENCIAS | 74 |
| 8. | ANEXOS | 83 |
| 6 | | 83 |
| 8.1 | ANEXO I – RELATÓRIOS DE ENSAIO 1482.2020.A – V1, 1840.2020.A – V0, 1839.2020.A – V0 | 83 |
| 8.2 | ANEXO II – COTAÇÃO DE INSUMOS QUÍMICOS PARA ESTIMATIVA DE CUSTO DA APLICAÇÃO DO MÉTODO LP..... | 86 |
| 86 | | |

1. INTRODUÇÃO

O controle da poluição ambiental tornou-se imprescindível em todo o mundo. As fontes principais de poluição relacionam-se a atividades antropogênicas e industriais, associadas à urbanização. (RASHEED et al., 2020)

Tal fato deve-se a extensa quantidade de resíduos gerados todos os anos por diversos setores da indústria, muitos destes contaminados por metais pesados. Quadro que constitui uma real ameaça à saúde ambiental do planeta, tendo em vista a crescente concentração desses elementos em solos e corpos d'água. (DARBAN et al., 2020)

Metais pesados são um grupo de elementos que se caracterizam por possuírem pesos atômicos entre 63,546 e 207,2 e densidade superior a 4,0 g/cm³. Não podendo ser metabolizados por seres vivos, tais substâncias são prejudiciais à saúde humana e animal por causarem uma série de patologias, mesmo quando o contato ocorre em baixas concentrações. (VARDHAN; KUMAR; PANDA, 2019).

Setores industriais de metalurgia e deposição metálica ganharam destaque pelo grau poluidor de seus processos, uma vez que estão ligados diretamente aos mais diversos tipos de segmentos empresariais, como construção civil, indústria química, computação, entre outros. Assim, com a alta demanda produtiva dos grandes centros urbanizados, o volume de efluentes contaminados por metais são expressivos. Um exemplo de setor industrial com tais características é a indústria galvanotécnica. Para prover o tratamento superficial de incontáveis tipos de peças e componentes, que são submetidas a banhos e lavagens, pode-se gerar milhares de litros de efluentes contaminados por dia. (CHOUHAN et al., 2018)

O tratamento e a remediação convencional de efluentes que contêm metais pesados, normalmente envolve uma série de etapas, e requer um volume significativo de água e produtos químicos de alto valor, que muitas vezes além de onerar a fonte geradora, descartam substâncias com elevado potencial de reutilização. (AYANGBENRO; BABALOLA, 2017).

Dentre os métodos mais utilizados de tratamento convencionais de águas residuárias com metais pesados, destacam-se a precipitação química e a coagulação. (TRIPATHI; RAWAT RANJAN, 2015). O processo de coagulação é comumente usado devido ao seu baixo custo e facilidade de operação, entretanto, esta técnica é facilmente relacionada a poluição ambiental e riscos à saúde, devido

a utilização de coagulantes inorgânicos, fato que os autores ressaltam como desvantagem, apesar do benefício econômico. (LEE; ROBINSON; CHONG, 2014)

Em contrapartida, a técnica de precipitação química para tratamento de efluentes com metais esbarra na questão econômica, onde o custo do processo pode ser tornar quase três vezes mais alto por m³ de efluente tratado, em comparação com a coagulação. (ONCEL et al., 2013).

A emergente busca de novos tratamentos para efluentes demonstra a necessidade de aumento de eficiência tanto com relação a utilização de recursos naturais, bem como a não dispersão de mais constituintes poluentes no meio ambiente, uma vez que aspectos de sustentabilidade se tornaram temas centrais em diversos debates da sociedade. (METCALF E EDDY, 2013)

Diante de tal cenário, tecnologias alternativas e inovadoras vêm sendo estudadas no âmbito do tratamento de resíduos industriais, tal como a recuperação de metais presentes em efluentes. Este processo, além de poder ser aplicado através de técnicas e materiais distintos, tem se mostrado uma alternativa interessante perante os tratamentos tradicionais, uma vez que no intuito de tratar os efluentes contaminados e seguir as restrições impostas pela legislação, se viabiliza a economia de água, produtos químicos, além de reduzir disseminação de metais no meio ambiente. (CASTRO et al., 2017).

Neste contexto, uma classe de materiais porosos, denominada redes metal-orgânicas, em inglês *Metal-Organic Frameworks* (MOF's), vem ganhando espaço entre pesquisadores, por apresentarem resultados promissores na remoção de contaminantes contidos em efluentes industriais; bem como por possibilitarem certa regulação para alguns poluentes, através da seleção dos elementos usados na ligação íon metálico/ligante orgânico. Além disso, as MOF's, através de suas propriedades superficiais, possuem capacidade adsorvente elevada, ressaltando suas vantagens sobre adsorventes tradicionais. (DHAKA et al., 2019)

Diante de tais fatos, as MOF's configuram uma interessante alternativa na recuperação de metais de interesse presente em um determinado efluente. Vale ressaltar que o material permite o desenvolvimento de um procedimento simples, a baixo custo, o que o torna aplicável na indústria. (WU et al., 2017)

Na literatura, encontram-se incontáveis reportes relacionados a recuperação de metais utilizando-se as MOF's como adsorvente. Entretanto, não há reportado até então, um processo que recupere o metal presente no efluente através do próprio

processo de síntese da MOF, possibilitando a reutilização deste metal e o tratamento do efluente, simultaneamente. Deste modo, levando em consideração os efeitos negativos que tais resíduos podem causar ao ambiente e à saúde humana, e que os tratamentos tradicionais são considerados medidas paliativas (GAO; XU; BU, 2019), justifica-se a importância da realização de pesquisas mais aprofundadas a cerca deste tema.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho é desenvolver um processo de tratamento para efluentes industriais que apresentem concentração do metal Zn, que permita recuperar as moléculas de Zn e utilizá-las na produção de materiais porosos (Lodo Poroso).

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar o efluente industrial através de técnicas analíticas referente aos seguintes parâmetros: concentração de zinco, pH, e determinação de materiais sedimentáveis;
- Avaliar o uso do composto 2-metilimidazol como agente recuperante de zinco, considerando sua quantidade em massa e o tempo de contato;
- Caracterizar os materiais obtidos usando difração de raios-X (DRX), e fisissorção de N₂ a 77 K;
- Desenvolver e o processo de síntese de lodo poroso em escala piloto;
- Avaliar a qualidade do efluente tratado com o lodo poroso comparando com a legislação ambiental vigente.
- Analisar financeiramente os custos e potenciais retornos de investimento com o uso de LP.

3. REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo, busca-se estabelecer, através de três tópicos principais, conceitos fundamentais sobre o tema, presentes na literatura, uma breve análise do impacto gerado pela poluição através de metais pesados presentes em efluentes industriais, especialmente do ramo de tratamento de superfícies, como é o caso do efluente estudado neste trabalho; levantando dados referentes a gestão e legislação ambientais no Brasil; algumas das principais técnicas de tratamento, utilizadas na indústria, que visem recuperar substâncias contidas nos efluentes; e também expor, de forma concisa, o desenvolvimento de tecnologias inovadoras, especialmente no âmbito dos materiais porosos, voltadas ao tratamento de efluentes.

3.1 Efluentes industriais contendo metais

Metais pesados (MP's) são substâncias essenciais à vida, entretanto, a exposição crônica ou excessiva pode trazer uma série de consequências ao ambiente. A sociedade moderna acelerou a contaminação ambiental por MP's, sobretudo com o desenvolvimento das indústrias, através da geração e descarte de efluentes contaminados. (HE et al., 2015).

Diferente de poluentes orgânicos, os MP's têm a capacidade de se acumular em solos, corpos d'água, e em alguns casos, de se transportarem entre os ecossistemas, o que agrava o controle e combate a este tipo de poluente. Por este motivo, ao redor do globo, diversos países têm firmado tratados e restringindo a legislação com intuito de minimizar o impacto negativo causado pela disseminação de MP's. (WANG et al., 2009).

Em alguns países, a regulamentação tardia dos padrões de lançamentos de efluentes contendo MP's acarretou em extensas quantidades de solos contaminados que hoje se encontram bem acima dos níveis aceitáveis. Calcula-se que, atualmente, a área de solos contaminados por MP's ao redor do mundo somam mais de 20 milhões de hectares. (LIU et al., 2018)

Além disso, estima-se que a economia mundial sofre um impacto da ordem de 10 bilhões de dólares por ano por conta da poluição gerada por MP's. (HE et al., 2015). Na Tabela 1 pode-se observar a área estimada de solo contaminado em algumas regiões do planeta.

Tabela 1 - Contaminação por MP's em solos

| PAÍS/REGIÃO | ÁREAS | |
|----------------|-----------------------------------|--------|
| | CONAMINADAS (KM ²) | % MP's |
| MUNDIAL | 10.000.000 | >50 |
| ESTADOS UNIDOS | 100.000 | >70 |
| UNIÃO EUROPÉIA | 50.000 | 37 |
| AUSTRÁLIA | 50.000 | >60 |
| CHINA | 1.000.000 | >80 |

Fonte: HE et al., (2015)

Com a evolução do conhecimento científico acerca dos efeitos colaterais que os MP's podem provocar a saúde humana, seu uso e manejo foram se tornando cada vez mais restritos, uma vez que as agências governamentais passaram a monitorar as emissões e os limites de concentração em corpos d'água e solos. Em áreas próximas a locais de onde são extraídos MPs, como é o caso de indústrias de mineração, bem como em locais onde são processados, como na indústria metalúrgica, é mais comum que ocorra contaminação ambiental por MPs. Uma vez inseridos num ecossistema, esses elementos podem contaminar reservatórios de água, solos e até mesmo atingirem áreas de cultivo, se armazenando em raízes de vegetais. (VAREDA; VALENTE; DURÃES, 2019).

Embora alguns autores, (BHATERIA; DHAKA, 2017), defendam que a causa principal da acumulação de metais tenha ocorrido durante a revolução industrial, período em que o descarte era realizado de forma mais intensa e sem tratamento, as atividades atuais da indústria, ainda que altamente reguladas pela legislação, acarretam consequências a ecossistemas e agravam problemas herdados do passado recente. Tais fenômenos são frequentemente objetos de estudos, reportados por pesquisadores nas principais publicações científicas relacionados

Em algumas regiões costeiras do Reino Unido, o acúmulo de Zn, tem causado mutação genéticas em espécies de invertebrados marinhos, mesmo sob baixas concentrações. (WATSON; PINI; RICHIR, 2018)

Em regiões de extensa concentração industrial, há também a necessidade de se destinar parte dos resíduos gerados a aterros. No nordeste da França, a presença destes resíduos, resultante da atividade mineradora e metalúrgica,

provocou a contaminação de milhares de hectares, com forte presença de MPs, em especial Zn. Tal fato colocou em risco a saúde de mananciais d'água presentes na região, onde se faz necessário constante acompanhamento, mesmo quando tais aterros encontram-se inativos há duas décadas. (DUMOULIN et al., 2017)

Em uma província localizada no sudeste da China, região em desenvolvimento, marcada por contaminação nos solos por MPs através de atividades da indústria mineradora e de fundição, foi realizado um estudo que demonstra que alguns vegetais, especialmente folhosos, possuem alta capacidade em absorver MPs dos solos contaminados, sugerindo que crianças e adultos residentes na região estão enfrentando riscos reais à saúde, por consumirem constantemente vegetais ali produzidos. (ZHOU et al., 2016)

Fatores como distância e altitude de centros urbanos, em relação a instalações industriais que manipulam MPs, podem interferir na disseminação destes. Entre seres humanos, o tipo de exposição principal acaba ocorrendo através de ingestão alimentar, ocasionando risco de doenças como câncer, ou consequências menos prejudiciais. (ZHANG et al., 2020)

Sobre o envenenamento da população por contaminação de solos, vale ressaltar também o estudo realizado por Chaney (2015), sobre a contaminação de solos por Cádmio (Cd) em campos de cultivo de arroz, também na China, que demonstra uma série de patologias em famílias locais, como doenças renais e anomalias ósseas.

No Quadro 1, estão relacionados alguns MPs utilizados na indústria e seus efeitos na saúde humana.

Quadro 1 - Efeitos da intoxicação por MPs na saúde humana

| MP | Intoxicação em baixa concentração | Intoxicação em alta concentração | Intoxicação crônica |
|----------------------------|---|--|--|
| Cádmio (Cd) ¹ | Irritação severa do estômago, vômito e diarreia. | Anemia, hiperatividade, hipertensão arterial, edema pulmonar. A intoxicação a altas concentrações pode ser fatal e levar a morte. | Doenças nos pulmões, reumatismo, falta de cálcio e anomalias nos ossos, |
| Chumbo (Pb) ¹ | Fraqueza, anemia, alteração da pressão arterial. | Danos cerebrais e renais, abortos em mulheres grávidas, problemas de fertilidade em homens. A intoxicação em altas concentrações pode levar a morte. | Câncer, perda de movimento ou fraqueza nos dedos e tornozelos, diminuição de funções do sistema nervoso. |
| Cromo (Cr) ¹ | Falta de ar, tosse, sibilância, | Lesões gastrointestinais, hemorragias, queimaduras quando em contato com a pele. | Doenças do trato respiratório, como asma, bronquite e ulcerações das vias nasais. |
| Mercúrio (Hg) ¹ | Diarreia, vômito, aumento da pressão arterial. O sistema nervoso humano é muito sensível a todas as formas de mercúrio. | Danos no cérebro, rins, danos em fetos em desenvolvimento e câncer. | Irritabilidade, tremores, alterações de humor, perda de visão ou audição, danos aos pulmões. |
| Zinco (Zn) ² | Febre, cólicas estomacais, náusea e vômito, irritação na pele. | Lesões no pâncreas e rins, pode afetar a saúde de fetos em desenvolvimento. | Queda dos níveis de colesterol "bom", doença cardíaca. |

¹ Fonte: United States Environment Protection Agency (USEPA), 2009

² Fonte: U.S. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2005

Organização: própria autora

A emissão de resíduos contaminados por MPs, ainda que em baixo nível, é capaz de acarretar consequências em um determinado ecossistema, como reportado em um estudo de Zn particulado emitido por uma chaminé no centro industrial de Lavello. Como resultado, as árvores apresentaram anomalias tais que o azeite produzido por tais árvores se tornou impróprio para consumo. (SOFO et al., 2018)

A intoxicação por inalação de nanopartículas de Zn, apresenta efeitos negativos à partir de 12 semanas consecutivas de contato com tais partículas através do ar, no qual nota-se acumulação do metal nos rins, cérebro, fígado, e também pulmões. Fato que ocasiona desequilíbrio em genes relacionados a homeostase pulmonar. (VYSLOUZIL et al., 2020)

Além disso, MPs acumulados em uma determinada região, podem ocasionar efeitos negativos a populações locais mesmo quando não há descargas recentes.

Como acontece em províncias localizadas ao sul da cidade de Pequim, em que mesmo após 15 anos do fechamento de indústrias do setor de fundição, o solo da região apresenta níveis altos de chumbo Pb, Zn, Cd e As. Tal fato expõe a realidade crítica representada pela capacidade de acumulação dos MPs, além da potencial ameaça à saúde, uma vez que presentes no solo, tais elementos podem se infiltrar em cadeias alimentares da população. (ZHOU et al., 2020)

Com relação a saúde do meio ambiente, também podem ser evidenciadas reações adversas quando ocorre contato excessivo com MP's, através de atividades antropogênicas. Como é o caso do ecossistema marinho na região do porto de Cagliari na Itália, onde foi encontrada alta concentração de cádmio, devido à proximidade com uma grande refinaria de petróleo. A região apresentou pouca diversidade e riqueza de espécies, e altas concentrações do metal em sedimentos superficiais coletados. (SCHINTU et al., 2016)

Em rios e lagos que sofreram contaminação por Pb e Zn através de efluentes industriais, é possível notar efeitos negativos em espécies de insetos que integram tais ecossistemas, como redução de larvas, dificuldade de metamorfose (transformação em adultos), mesmo numa região em que não há registro de atividade industrial recente. (LIDMAN; JONSSON; BERGLUND, 2020)

No Brasil, também é possível evidenciar acumulação de metais em ecossistemas, gerando uma série de riscos de contaminação ambiental a espécies animais e a saúde humana. Em um estudo realizado no rio Paraopeba, localizado no estado de Minas Gerais, onde há consumo de peixes e abastecimento de cidades, vale ressaltar, alguns espécimes analisados apresentaram concentrações de mercúrio (Hg), cádmio (Cd), zinco (Zn), cromo (Cr) e chumbo (Pb), tanto na pele quanto nas vísceras. Na maioria dos casos, o nível de acumulação não ultrapassa os limites de segurança para consumo humano, entretanto a constância do consumo sob estas circunstâncias preocupa os pesquisadores. (ARANTES et al., 2016)

Tais metais também foram encontrados em peixes no rio Cassiporé, estado do Amapá, levantando muitas preocupações com relação ao descarte e disseminação de metais através de atividades antropogênicas no meio ambiente. Neste caso os peixes apresentaram níveis que ultrapassam os limites de segurança para consumo humano em sua pele, e ainda mais alto nas vísceras, levando a população local a sofrerem riscos de contaminação crônica através de seu consumo. (DE LIMA; et al., 2015)

Na região amazônica, o aumento dos núcleos urbanos, avanço industrial e ocupação populacional sem condições sanitárias adequadas, foram fatores que contribuíram para a contaminação por metais, dentre os quais apresentaram maior concentração Cr e Ni, da água do lago Água Preta, localizado no estado do Pará. (DE OLIVEIRA et al., 2018).

Mesmo em regiões pertencentes a Áreas de Preservação Ambiental (APA), são encontrados indícios de contaminação por metais, como é o caso do rio Guaxindiba, localizado dentro da Baía de Guanabara, na cidade do Rio de Janeiro, portanto uma APA. No levantamento realizado pelos pesquisadores, evidenciou-se risco médio para contaminação por Zn e Ni, com indícios de contaminação recente. (FERNANDES et al., 2020)

Tais exemplos nos permitem avaliar a necessidade da não disseminação de metais no ambiente, devido a facilidade com que o acúmulo destas substâncias pode ocorrer, e em contrapartida, a remediação de uma área contaminada pode ser extremamente desafiadora aos setores públicos responsáveis. Na China, país com extensas áreas contaminadas, como já ressaltado neste trabalho, diversos estudos vêm sendo desenvolvidos na tentativa de se evitar que mais áreas venham a ser afetadas por atividades antropogênicas ligadas a manipulação de metais.

Defende-se ainda que tornar os sistemas produtivos mais eficazes, com o desenvolvimento de políticas e tecnologias mais limpas de produção são essenciais, sobretudo quando se trata de específicos setores industriais, como é o caso da indústria galvanotécnica, que conhecidamente tem volume de efluentes expressivo, e grau poluidor elevado. (DONG et al., 2012)

Por sua vez, a remediação para casos de contaminação de solos por MPs, engloba diversas etapas, recursos e matéria-prima, que na prática constantemente se tornam inviáveis. Estudos sobre a tratabilidade de solos contaminados foram realizados na China, analisando as técnicas de cobertura superficial, encapsulamento, aterro, lavagem do solo, extração eletro cinética, estabilização, solidificação, vitrificação, fitorremediação e biorremediação. Em casos extremos, a remediação chega a custar US\$ 100,00 por m² de solo, e leva cerca de 15 anos para conclusão. (LIU et al., 2018)

Independente da causa de contaminação, prevenir ainda é a melhor opção se tratando de MP's, ressaltando o fato de que a conservação da saúde dos solos é o

caminho que pode levar ao desenvolvimento sustentável, à preservação da saúde humana e ambiental. (PROKI, 2018)

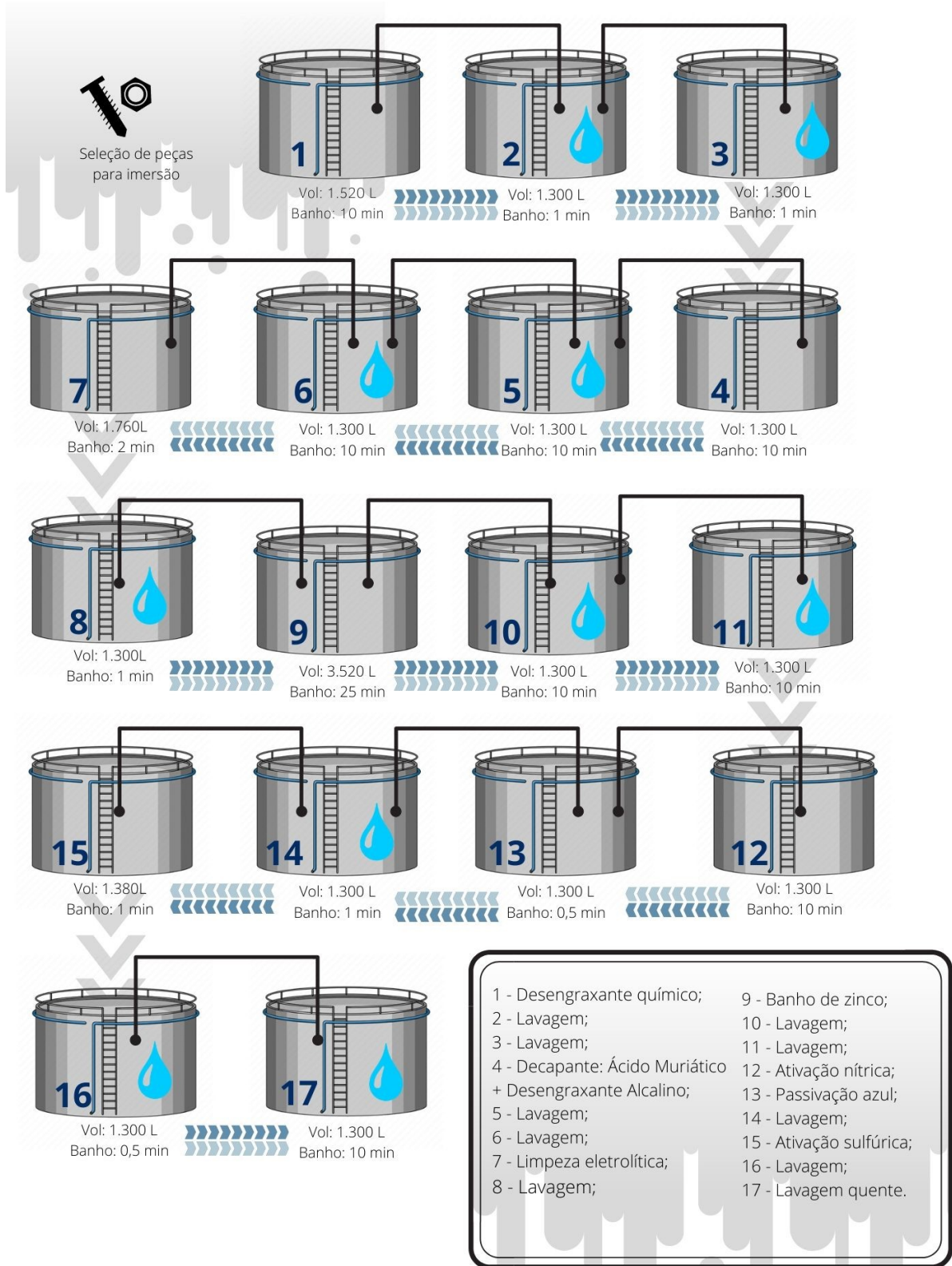
3.1.1 Contaminação por efluentes da indústria galvanotécnica

O ramo industrial do tratamento de superfícies que opera processos de acabamento e proteção para peças metálicas consome uma série de produtos químicos considerados perigosos a pessoas e ao meio ambiente. Devido aos processos necessários para se efetivar a galvanização, os itens são submetidos a operações de banhos e enxágues, fato que eleva a demanda por uso de produtos químicos, água, energia e gera um volume significativo de efluentes. (DAYLAN; CILIZ; MAMMODOV, 2013).

O método galvânico visa o recobrimento de superfícies metálicas, utilizando diversos MP's, fato que aumenta a resistência a corrosão da peça, confere uma melhor aparência e conseqüentemente, eleva seu valor agregado. Em contrapartida, é inevitável a geração de efluentes líquidos que contenham concentração de metais pesados dissolvidos. (NETO et al., 2008). Os resíduos provenientes de operações da indústria galvanotécnica constituem uma das mais poluidoras atividades industriais; Devido à alta toxicidade, atribuída a concentrações de cobre, níquel, zinco e cromo, quando descarregados sem tratamento, causam efeitos negativos ao ambiente. (HEIDMANN; CALMANO, 2008)

Para exemplificar o processo acima comentado, a Figura 1 demonstra as fases da linha de produção, seqüência de banhos e enxágues, volume dos tanques, tempo de imersão e também a concentração de metais ou produtos químicos de uma planta que realiza o método de galvanização por zinco (zincagem), na cidade de Apucarana – PR.

Figura 1 - Sequência da linha de produção de uma planta galvanotécnica localizada na cidade de Apucarana - PR



Fonte e organização: própria autora

3.1.2 Legislação e gestão ambiental

No Brasil, em 2010, foi instituída a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), Lei 12.305. Nela ficam definidas as obrigações e responsabilidades da fonte geradora e agentes que integram o ciclo de vida dos produtos, especificidades dos resíduos como quanto a sua origem (urbanos, da saúde, industriais, etc.) e também quanto a sua periculosidade. É importante destacar a informação contida no art. 9º, que dispõe sobre a ordem de prioridade que deve ser seguida na gestão e gerenciamento de resíduos sólidos: não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos e por último, a disposição final. (BRASIL, 2010).

A PNRS também instituiu a responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos, no intuito de minimizar o volume de rejeitos responsabilizando ações encadeadas dos fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes, consumidores e titulares dos serviços públicos de manejo de resíduos. (BRASIL, 2010)

Em 2011, Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama) regulamentou as condições e padrões de lançamento de efluentes, através da resolução nº 430, que complementou e alterou a resolução 357/2005, do mesmo órgão. Na resolução, o Conama proíbe o lançamento direto ou indireto de efluentes sem que estes obedeçam às condições e padrões, podendo o órgão restringir ainda mais as condições ou até acrescentar outros parâmetros, tendo em vista as características do corpo receptor; ou ainda exigir uma tecnologia mais eficiente e adequada da fonte geradora. (CONAMA, 2011)

Em 2013, em parceria com o Ministério do Meio Ambiente, estados e municípios, o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), publicou o Relatório de Qualidade do Meio Ambiente. Documento técnico elaborado com a participação de aproximadamente 200 profissionais de mais de 50 instituições, que teve por objetivo avaliar a qualidade ambiental do Brasil, com enfoque na sustentabilidade. Nele, é destacado que o modelo e processo de desenvolvimento industrial brasileiro, somados a outras questões, como a ocupação inadvertida da população em áreas impróprias, disposição final de resíduos de maneira clandestina e a falta de fiscalização em diversos setores contribuem para

que haja exposição humana a substâncias químicas e resíduos ambientais perigosos. (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2013)

É atribuição do Instituto Água e Terra (IAP), nos limites do estado, a fiscalização do meio ambiente de toda atividade que considerada nociva, ou que coloque em risco a saúde ambiental. O IAP também padroniza os parâmetros para lançamentos de efluentes industriais no estado do Paraná. (IAP, 2019). Em dezembro de 2016 o órgão divulgou em seu sítio eletrônico um relatório que informa a situação do Inventário de Resíduos Sólidos no Estado do Paraná. No documento, apenas na região metropolitana de Curitiba, capital do estado, foram contabilizadas 3.442,5 toneladas de resíduos provenientes de atividade galvânica no ano de 2015. (IAP, 2016)

Além disso, a NBR 10.004/2004, norma técnica que analisa em conjunto a atividade industrial que origina o resíduo, sua composição e impacto ambiental, classifica os resíduos provenientes de atividades de galvanoplastia como resíduos perigosos – Classe I, contida no anexo A – Fontes não específicas, cód. F 006. (ABNT, 2004)

Sendo assim, de acordo com a legislação estadual e federal, indústrias geradoras de efluentes contendo metais, como o caso de empresas do ramo galvanotécnico, objeto deste estudo, devem obedecer aos parâmetros de lançamento descritos no quadro 2.

Quadro 2 - Parâmetros de Lançamentos de Efluentes Líquidos em Corpos Hídricos

| Parâmetro | Conama 430/2011 ¹ | IAP 2019 ² |
|---|---|---|
| pH | Entre 5 e 9 | Entre 5 e 9 |
| Temperatura | inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C no limite da zona de mistura | inferior a 40°C, sendo que a elevação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C |
| Materiais sedimentáveis | até 1 mL/L em teste de 1 hora em cone <i>Inmhoff</i> . Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes | |
| Regime de Lançamento | vazão máxima de até 1,5 vez a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente | vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão média do período de atividade diária do empreendimento |
| Óleos | óleos minerais: até 20 mg/L; óleos vegetais e gorduras animais: até 50 mg/L; | óleos vegetais e gorduras animais até 50 mg/L |
| Ausência de materiais flutuantes | | |
| DBO | (DBO 5 dias a 20°C): remoção mínima de 60% de DBO sendo que este limite só poderá ser reduzido no caso de existência de estudo de autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor | até 50 mg/ L |
| DQO | | até 150 mg/ L |
| Zn Total | 5,0 mg/L Zn | 5,0 mg/L de Zn |

¹ Fonte: Conama (2011)

² Fonte: IAP (2019)

O Brasil que é conhecido pela riqueza em recursos hídricos, enfrenta problemas de escassez de água em determinadas regiões ou períodos do ano. Levando em consideração que a indústria de tratamento superficial tem como principal matéria prima a água, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) divulgou orientações voltadas ao setor, visando o incentivo de uma produção mais limpa, através da redução do impacto ambiental e economia de água. (GIANNETTI et al., 2008)

Em um estudo de caso que analisou a adoção de tais medidas numa empresa do ramo galvanotécnico no interior do estado, foi possível constatar uma redução do impacto ambiental próxima de 600 mil toneladas por ano, além do ganho econômico de US \$ 43 mil ao ano, referente a venda do lodo galvânico, como um subproduto da galvanização, a uma empresa do setor cerâmico. Tal fato exemplifica que pequenas

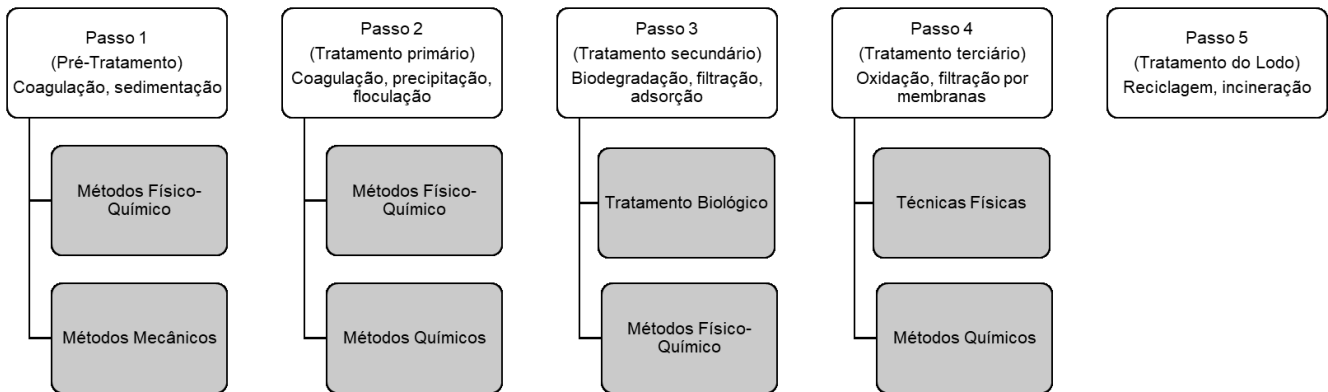
mudanças, apoiadas por setores públicos demonstram excelentes resultados. (DE OLIVEIRA NETO et al., 2018)

3.2 Tratamento de efluentes contendo metais

No início do século XX a evolução dos tratamentos de esgotos e efluentes industriais se deu em função da preocupação com a saúde, a poluição ambiental, bem como pelo fato de as cidades, conforme cresciam, não disporem mais de tantas áreas destinadas a disposição destes materiais. (METCALF E EDDY, 2013). Dessa forma, desde então, tecnologias de tratamento para este fim vêm sendo projetadas, tanto para minimizar os impactos ambientais gerados no passado, como para se evitar mais contaminação causada pelas descargas de águas residuais. (SABEEN; KAMARUDDIN; NOOR, 2019)

Atualmente, para que se realize o tratamento de efluentes, compreendendo a saída da fonte geradora até se obter a água tratada, é necessário um processo que envolva várias etapas e técnicas, uma vez que o emprego de uma única tecnologia ainda não é capaz de cumprir os parâmetros legais estabelecidos por órgãos reguladores, da maioria dos países. (BOLISSETTY; PEYDAYESH; MEZZENGA, 2019). Em casos em que há muita variação na composição dos efluentes, como nos casos de grandes conglomerados ou parques industriais, também se faz necessária a aplicação de diversas etapas de tratamento a fim de enquadrar as águas residuais como tratadas, fator que acaba por encarecer este processo para a fonte geradora. (LONG et al., 2019). A figura 2 exemplifica as principais etapas de tratamento necessárias para o tratamento completo completa de efluentes

Figura 2 - Principais processos de tratamento de efluentes industriais



Fonte: Crini e Lichtfouse (2019)

Tratamentos unitários químicos compreendem o método de tratamento mais comumente empregado pelas indústrias. Dentre eles vale ressaltar, como mais utilizados, os métodos de coagulação química, precipitação química e oxidação química, utilizados muitas vezes em conjunto com tratamentos unitários físicos. (METCALF E EDDY, 2013).

A coagulação é um método ainda muito empregado em processos de remoção de sólidos em suspensão dissolvidos e matéria orgânica, pela indústria, apesar de apresentar eficiência reduzida quando utilizado no tratamento de MP's. (LEE; ROBINSON; CHONG, 2014). O método de precipitação, por sua vez, compõe uma técnica de tratamento simples e barata. Sumariamente, o processo envolve ajuste de pH, através da adição de sais, para conversão de MP's em sólidos insolúveis. Entretanto, os custos relacionados ao processamento do lodo em diversos reatores, geração de mais lodo sem fim industrial, acaba por exigir a desidratação e estoque, ou então, a destinação dos resíduos em aterros industriais. (PENG et al., 2017)

O método de tratamento mais utilizado na indústria no caso de efluentes contendo metais, como a indústria galvanotécnica, é o de precipitação por hidróxido de sódio (NaOH) e a coagulação por sulfato ferroso (FeSO_4) ou sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). A precipitação pode ser considerada eficiente, porém a coagulação

química pode contribuir para que haja riscos secundários de poluição ambiental. (HEIDMANN; CALMANO, 2008)

Em comparação a tratamentos físicos e biológicos, o processo de tratamento químico, se torna menos atrativo no quesito de prevenção a poluição ambiental, devido a quantidade de produtos que demanda. (SABEEN; KAMARUDDIN; NOOR, 2019). A questão central, diante de tratamentos químicos, é a do aumento do volume de lodo a ser tratado pela empresa, que tem responsabilidade sobre seu manejo e disposição. Vale ressaltar, que coagulantes ao serem adicionados ao lodo, na tentativa de se remover material particulado durante a sedimentação, que elevam a quantidade de sólidos dissolvidos totais. Tal fato pode ser um fator limitante em casos em que existam limites estritos para a descarga do efluente. (METCALF E EDDY, 2013).

Além das desvantagens já mencionadas, outro fator que desfavorece tratamentos unitários químicos é a alta carga energética requerida nestes métodos, fato que os distancia ainda mais de novas tecnologias, como adsorção ou biossorção. (TRIPATHI et al., 2018)

As questões legais relacionadas aos parâmetros para lançamentos de efluentes, em muitos casos, devido a ineficiência dos tratamentos convencionais em atingir certos níveis, levam a fonte geradora a buscar alternativas menos dispendiosas, como os aterros controlados. (ÁLVAREZ-AYUSO; GARCÍA-SÁNCHEZ; QUEROL, 2003)

Aterros sanitários e controlados continuam constituindo um dos métodos de gerenciamento de resíduos mais utilizados no mundo, especialmente em países em desenvolvimento. Os efeitos, a longo prazo, caso tal área receba resíduos sólidos urbanos ou industriais, sem pré-tratamento ou até mesmo de maneira clandestina, podem ser devastadores para os lençóis freáticos, mesmo décadas após a desativação. Nem mesmo aterros secos, que contam com soluções mais seguras e modernas de contenção da poluição, podem ser considerados boas soluções para disposição de resíduos, uma vez que para países em desenvolvimento, sua aplicação é inviável, devido ao seu alto custo e também por ainda assim, apresentarem riscos de contaminação subterrânea. (MADON; DREV; LIKAR, 2019)

O ponto central, diante do tratamento convencional de resíduos e efluentes industriais é que, ao redor do globo, a maioria das tecnologias inovadoras não se encontram disponíveis às indústrias, por questões de aplicabilidade; aquelas

disponíveis, na maioria dos casos colocadas em prática, causam poluição secundária, e refletem na saúde ambiental, ou ainda, requerem uso dispendioso de água, energia e recursos, permanecendo tais questões insolúveis. (BOLISSETTY; PEYDAYESH; MEZZENGA, 2019)

3.2.1 Recuperação de MPs presentes em efluentes industriais

Há um enorme interesse pela recuperação de íons metálicos de águas residuais, especialmente através de tecnologias que possibilitem uma execução menos complexa, que não gere resíduos secundários em sua aplicação. (SAKAI; MATSUYAMA; IDA, 2020)

Alguns estudos indicam que a recuperação metálica pode suprir inclusive os custos do tratamento empregado, uma vez que o metal recuperado pode ser reinserido no mercado. (HUANG et al., 2017)

Em países desenvolvidos, já se estudam métodos para reciclagem integrada de resíduos, que se configuram como grupos funcionais de indústrias, nas quais se estabelece sistemas de coleta com técnica de tratamento e metas de reutilização, visando a criação de uma sólida estrutura para a reciclagem de insumos industriais. (NAGHEDI; ALAVI MOGHADDAM; PIADEH, 2020)

Tais questões vêm sendo estudadas e reportadas na literatura, evidenciando a importância da recuperação de MP's – bem como outras substâncias de interesse - de águas residuais, não só pelo caráter ecológico em si, mas também pela economia de matéria prima alcançada. (BABILAS; DYDO, 2018)

Além de neutralizar todos os impactos negativos abrangidos até aqui, pensar tecnologias de tratamento que encarem os efluentes como fonte de reciclagem de insumos gera em si uma reação em cadeia, que alcança desde a carga energética, água, mão de obra que seriam necessários em todas as etapas que configuram o tratamento de efluentes por completo, bem como, por outro lado, todos estes mesmos recursos, requeridos certamente, na produção de novos insumos. (ANAWAR; STREZOV; ABHILASH, 2020)

Ademais, existe uma busca crescente por tecnologias que visem economia de água doce, ressaltando mais uma vez a escassez deste recurso em regiões específicas do globo, que configura como um dos maiores problemas ambientais

deste século. (PINTILIE et al., 2016)

Neste contexto, estudos de caso promissores vêm sendo reportados recentemente, onde se estudam formas de reuso de insumos e até MPs presentes em efluentes industriais, bem como os benefícios desta abordagem. Analisando a reciclagem de detergentes presentes em águas residuais de lavanderias, os autores reportaram que há uma redução do impacto ambiental de cerca de 50% com relação a poluição que era gerada por este resíduo, além da economia de recursos gerada nas fases primárias de produção de detergentes. (GIAGNORIO et al., 2017)

Nesta esteira, a adsorção vem ganhando destaque da comunidade acadêmica uma vez que pode ser operada de maneira simples, a baixo custo. Como é reportado em estudo recente, onde se desenvolveu um hidrogel adsorvente para recuperação de nutrientes e MP's presentes em efluente industrial. O processo, que envolveu 4 fases, pode recuperar os nutrientes de interesse bem como adsorver os íons metálicos. Os nutrientes foram reinseridos no mercado como fertilizantes, e o efluente pode ser descartado sem tratamento secundário. (YUAN et al., 2020)

3.3 Tecnologias inovadoras para o tratamento de efluentes industriais contendo metais

Ainda hoje, o combate à poluição em decorrência a má gestão de efluentes metálicos, apesar dos diversos problemas hídricos e sanitários existentes, não possui uma tecnologia que possa ser empregada, e apresente por si só eficiência absoluta. O cenário que se desenha é o de combinação de duas ou mais técnicas convencionais de tratamento, somadas a tecnologias emergentes, para se chegar a níveis aceitáveis de descarga. (BOLISSETTY; PEYDAYESH; MEZZENGA, 2019)

Novas tecnologias progredem com considerada rapidez no quesito técnico, porém quando se trata de custo, acesso e sustentabilidade, que são fatores chave para o uso real de novos métodos, o ritmo de atualização das informações se torna mais lento. (BOLISSETTY; PEYDAYESH; MEZZENGA, 2019)

Outro aspecto importante a ser observado ao se estudar o desenvolvimento de novas formas de tratamento é o fato de que países em desenvolvimento, dependem da implementação e funcionamento de setores industriais, tendo em vista os benefícios que agregam econômica e socialmente. (LIU et al., 2019)

Das diversas tecnologias emergentes em estudo, para o tratamento de efluentes contendo metais, pode-se listar as seguintes como de destaque por apresentarem resultados promissores, que são: biossorção; nanofiltração; e adsorção. (CRINI; LICHTFOUSE, 2019)

Em muitos estudos já realizados sobre o assunto, o uso de biossorbentes na remediação de efluentes contendo metais se mostra uma boa opção. A biorremediação utiliza mecanismos biológicos com microrganismos ou plantas, como biomassas, vivas ou mortas, para restaurar efluentes poluídos à sua condição original. (AYANGBENRO; BABALOLA, 2017)

As principais vantagens da técnica incluem a eficiência na remoção de sólidos em suspensão e demanda química de oxigênio; há também uma vasta quantidade de espécies que podem ser utilizados nos processos a um custo relativamente baixo. (CRINI; LICHTFOUSE, 2019). Por outro lado, as principais desvantagens estão na aplicabilidade da técnica em águas residuais ou solos contaminados, uma vez que na maioria dos casos publicados, os estudos de investigação ficaram confinados a testes laboratoriais, havendo necessidade de se realizar mais pesquisas sobre esta questão. (AYANGBENRO; BABALOLA, 2017).

Em recente estudo publicado, os autores reportaram uma tecnologia inovadora para tratamento de efluentes provenientes de tratamento superficial, através da biossorção de Zn realizada através de leito de oliva. O material se mostrou promissor, com eficiência de 92 a 96%, possibilitando a recuperação do Zn coletado. (FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ et al., 2019)

É importante ressaltar que, mais estudos sobre biossorbentes elevaria a capacidade de aplicação da técnica, para que através destes se possa prever o desempenho de remoção de metais em efluentes industriais sob condições reais e também compreender melhor como funcionam mecanismos de biossorção. (GAUTAM et al., 2014)

A nanofiltração é uma técnica que apresenta bons resultados na remoção de íons metálicos de efluentes industriais, se destacando inclusive de outras tecnologias de separação por membranas como a ultrafiltração e a osmose reversa. Seus pequenos poros, promovem a separação através da diferença de pressão superficial, permitindo a remoção seletiva de sólidos dissolvidos, com a vantagem de usar uma carga energética menor. (KURNIAWAN et al., 2006)

Recentemente, a nanofiltração voltou a chamar a atenção da comunidade científica por apresentar membranas carregadas positivamente, que se mostraram mais efetivas na remoção de íons metálicos do que as mais conhecidas, que possuem carga superficial negativa. A efetividade da remoção ultrapassou 90%. (BOLISSETTY; PEYDAYESH; MEZZENGA, 2019)

Entretanto, o investimento necessário para sua instalação permanece alto, tornando a tecnologia inviável, especialmente para pequenas e médias indústrias, além do alto valor de manutenção e operação do sistema. (CRINI; LICHTFOUSE, 2019)

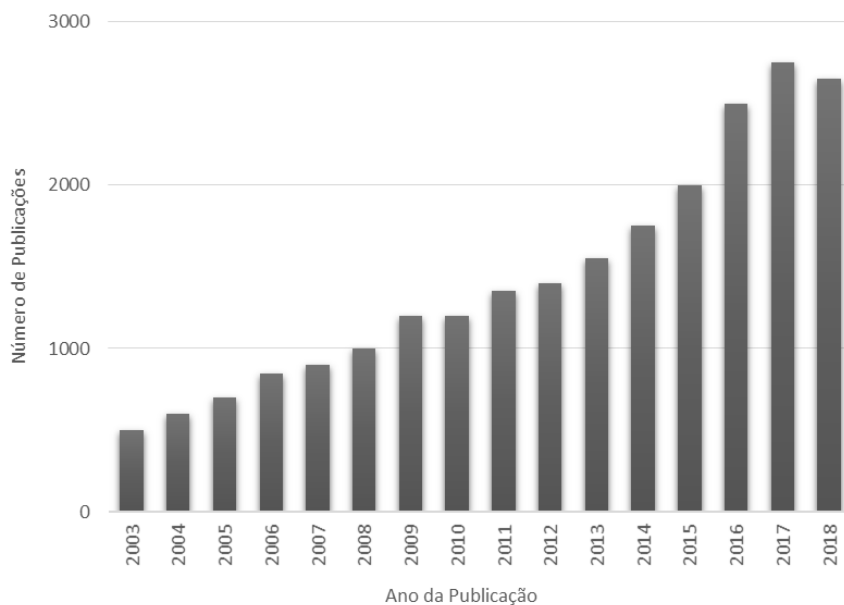
Há também reportes de revisões de procedimentos de tratamentos que utilizam técnicas já tradicionais, aplicadas conjuntamente, como a coagulação, floculação e adsorção, onde obteve-se de 83 a 99% de remoção de MP's presentes em resíduo galvanotécnico, utilizando-se quitosana modificada como floculante, cal como coagulante e carvão ativado como adsorvente. (ARROUB; HSISSOU; ELHARFI, 2020)

Algumas tecnologias em ascensão possuem eficiência entre 90% e 100%. Porém, sob condições reais, quando não há parâmetros idealizados de pH, concentração de metais ou outros contaminantes, tal eficiência pode reduzir cerca de 20% ou mais. Na última década, a literatura reconheceu que em referência a inovação em tratamento de efluentes, sustentabilidade não é só uma característica voltada a aspectos tecnológicos, mas sim, um conjunto de ações que permitam a aplicabilidade, e o acesso a tal tecnologia. Sendo assim, é possível considerar sustentável, uma tecnologia que permita a manutenção do custo do processamento, exigindo pouco investimento; operando a pouca energia, e recuperando a água e insumos; e por último mas principalmente, evitar a geração de mais material contaminante. (BOLISSETTY; PEYDAYESH; MEZZENGA, 2019)

Tal constatação reforça o fato de que ano a ano, o desenvolvimento de métodos mais baratos, eficazes e sustentáveis, voltados ao tratamento de águas residuais vem sendo desenvolvidos. Neste contexto, a adsorção é uma técnica que pode apresentar sustentabilidade de aplicação, e vem ganhando espaço diante das demais tecnologias emergentes em estudo, como é possível avaliar a partir dos numerosos trabalhos publicados em todo o mundo, sobretudo diante do panorama preocupante em que se encontram as questões ambientais. (CRINI; LICHTFOUSE, 2019) Tal fato pode ser observado na Figura 3, que elenca um aumento gradual no

número de publicações referente a adsorção de MP's e materiais adsorventes, entre os anos de 2003 a 2018, através de pesquisa no banco de dados do site *Web of Science* através de busca pelas palavras chave: *heavy metal sorption; heavy metal adsorption; heavy metal adsorbent ou heavy metal sorbent*, em português, sorção de metais pesados, adsorção de metais pesados, adsorvente de metais pesados ou sorvente de metais pesados, respectivamente.

Figura 3 - Evolução do número de publicações sobre adsorção de MP's, por ano, de acordo com dados do site *Web of Science*.



Fonte: Vareda; Valente e Durães (2019)

Por fim, a adsorção aplicada a efluentes metálicos é uma técnica que pode ser utilizada através dos mais diferentes tipos de adsorventes, como carvão ativado, zeólitas, nanotubos de carbono e grafeno. (BURAKOV et al., 2018). Tais materiais facilitam a remoção de poluentes presentes em águas residuais, especialmente metais, devido à natureza porosa de sua superfície, bem como pela geometria dos poros

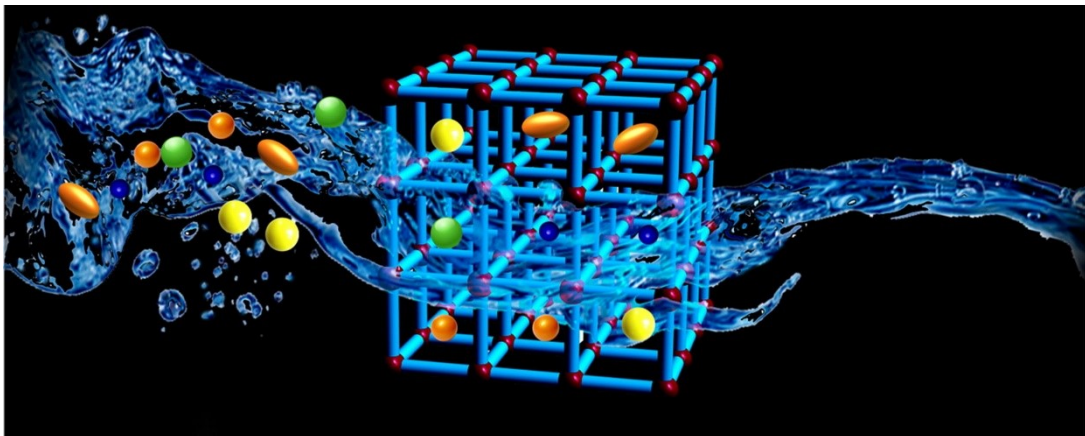
A técnica também apresenta versatilidade somada a eficiência, baixos custos e já é amplamente aplicada através de centenas de novos adsorventes, que vem sendo descobertos, como é o caso das MOF's. (VAREDA; VALENTE; DURÃES, 2019)

3.3.1 Uso de materiais porosos no tratamento de efluentes industriais

MOF's compõe uma classe de materiais porosos caracterizadas por possuírem alta área superficial, porosidade ajustável, estrutura hierárquica e capacidade de reciclagem, o que lhes confere vantagem sobre adsorventes convencionais. (DHAKA et al., 2019).

As MOF's são constituídas a partir da ligação de unidades orgânicas com complexos inorgânicos metálicos. Tais estruturas cristalinas desempenham um papel de matrizes hospedeiras, podendo ser utilizados na imobilização de íons metálicos, pelo efeito de confinamento, como pode ser observado na figura 4, tal característica confere as MOF's um grande potencial de uso industrial. (WU et al., 2017)

Figura 4 – Representação de adsorção de águas residuais usando MOF's



Fonte: Zhang; Cui; Qian, (2019)

A capacidade adsorvente das MOF's está relacionada a seletividade e acessibilidade específica da estrutura porosa. Em resultados publicados sobre a remoção de antibióticos sulfonamidas, o desempenho das MOF's foi superior em comparação a todos os outros adsorventes testados na ocasião. (KUMAR et al., 2018)

Entretanto por mais que se revele um custo inferior de aplicação do sistema, alguns casos, tais como a incorporação de metais ativos de alto valor na síntese das MOF's pode significar uma limitação para sua implementação em escala industrial. Portanto, é de suma importância o desenvolvimento de um processo de baixo custo, como usar estrategicamente a formação de nanopartículas, recuperando metais

presentes em efluentes industriais. Esta estratégia poderia significar um método relativamente simples de se transformar materiais antes descartados em subprodutos ou matéria prima. (WU et al., 2017)

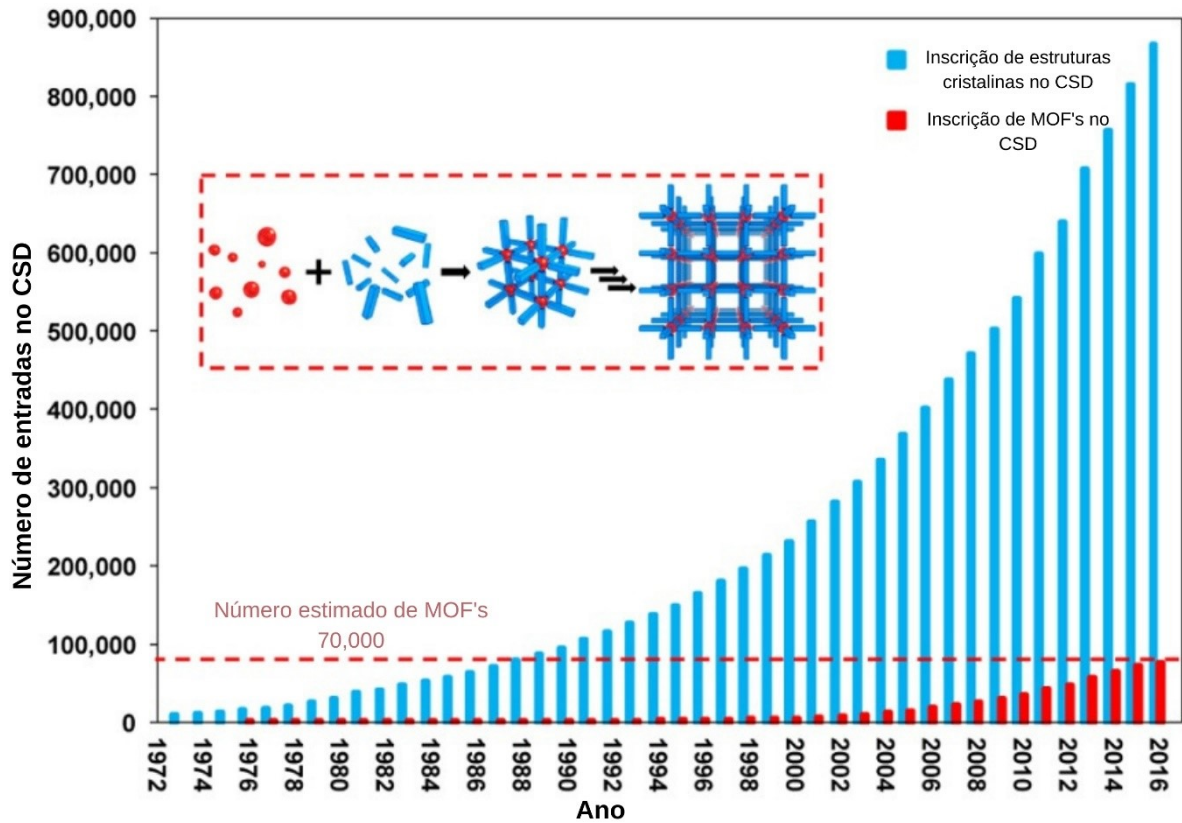
A versatilidade e gama de aplicações tem gerado um crescente interesse no estudo de MOF's. Mais recentemente, vários usos foram investigados e tem sido reportados, tais como a filtração por membranas baseadas em MOF's, purificação de águas contaminadas, filtrações e etc. (JUN et al., 2020)

Tais características são garantidas através da própria categoria do material, que usa a amplitude de metais da tabela periódica como nós, em adição aos ligantes que formam o elo de ligação destes íons metálicos. (GRIFFIN; CHAMPNESS, 2020)

Elevado pelo extenso dano da industrialização, poluição de corpos d'água, tanto comentada neste trabalho, o estudo de MOF's como adsorvente, ou, agente de remoção de contaminantes em ambientes aquáticos vem crescendo exponencialmente, uma vez que apresenta resultados promissores em todo o mundo. Entre suas características positivas principais no combate à poluição ambiental, pode-se destacar também o baixo consumo energético, em comparação com demais tecnologias de tratamento. (RASHEED et al., 2020)

Atualmente, o Banco de Dados Estruturais da Universidade de Cambridge, em inglês *Cambridge Structural Database* (CSD), organizou uma relação inovadora de geração e caracterização de MOF's, para auxiliar pesquisadores em todo o mundo. Na data da publicação, o número de estruturas reportadas chegava a aproximadamente 70 mil. Na Figura 5 pode-se observar a evolução de tais reportes, assim como a interação entre o metal, simbolizado por esferas vermelhas e o ligante orgânico, simbolizado pelo bloco azul. Com a ampliação de estudos e atualização do banco de dados, o número hoje chega a 88 mil estruturas reportadas. (MOGHADAM et al., 2017)

Figura 5 - Crescimento das inscrições de estruturas cristalinas e MOF's no CSD

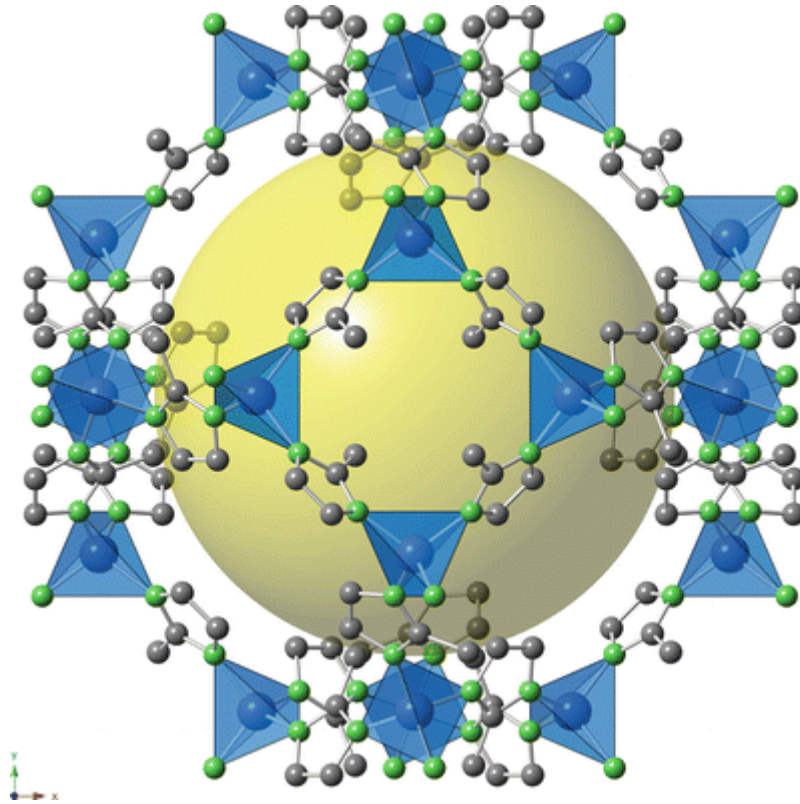


Fonte: Moghadam et al. (2017)

Dentro do estudo de materiais porosos e MOF's, as estruturas de imidazolato zeolítico, em inglês, *zeolitic imidazolate framework* (ZIF's), compõe um dos materiais mais utilizados e estudados para separação gasosa devido à estabilidade apresentada por este material. (MOHAMED; KROKIDAS; ECONOMOU, 2018). A MOF ZIF-8 também se mostrou bem sucedida na remoção de MPs de efluentes industriais. Em condições ideais, pode alcançar 99,5% de eficiência na remoção de Pb. (WANG et al., 2017)

A MOF ZIF-8 é composta de átomos do metal Zn e do ligante 2-metilimidazol (2-MIM), formando uma topologia de sodalita, com grandes cavidades conectadas por pequenos poros, como demonstra a Figura 6. (JULBE et al., 2016)

Figura 6 - Estrutura da MOF ZIF-8



Fonte: Julbe et al., (2016)

3.3.2 Principais aplicações reportadas para MOF Zif-8

Neste subtópico, encontram-se alguns dados reportados na literatura sobre formas de aplicação, bem como resultados obtidos com a utilização da MOF Zif-8 na remoção de impurezas presentes em águas residuais:

- (LI et al., 2020a): neste estudo os autores reportaram eficiência de 95% utilizando a MOF ZIF-8 na adsorção de pesticidas fipronil e seus metabólitos, sendo este um inseticida amplamente utilizado na produção agrícola. Entretanto, sua presença nos ambientes aquáticos pode apresentar riscos para saúde humana e animal, dado sua toxicidade. Por fim, os autores concluíram que a Zif-8 possui grande potencial para uso agrícola.

- (JABERI et al., 2020): Outra aplicação para MOF Zif-8 investigada recentemente foi a captação de dióxido de carbono (CO_2), principal contribuinte do aquecimento global, tendo como objetivo colaborar com as metas do acordo de Paris, na redução de emissões. Os autores reportam que as tecnologias de captura convencionais esbarram em eficiência energética, uma vez que podem representar até 70% dos custos operacionais de uma planta industrial. Para tanto, os autores desenvolveram um adsorvente híbrido, utilizando a MOF em adição a filtros de cigarro moídos e carbonizados hidrotermicamente, para testar o aprisionamento do gás. A eficiência da captura, em condições ideais chegou a 99,15%, configurando-se como material adsorvente de alto valor agregado e baixa toxicidade.
- (LI et al., 2020b): Sob este aspecto, também foi analisada a agregação de Zif-8 em membranas construídas por tubos de carbono. Os resultados obtidos mostraram que a agregação da MOF elevou as propriedades de adsorção de CO_2 , bem como a seletividade do material, configurando uma estratégia inovadora na preparação de membranas de alto desempenho.
- (GENG et al., 2018): Na tentativa de se desenvolver um processo eficaz para a detecção de proteínas de interesse, que apresentasse potencial seletivo, econômico e sensível, os autores utilizaram a Zif-8, revestindo a superfície interna de um capilar de sílica. Como resultado, foi notada uma rápida separação de proteínas. Os autores ressaltam ainda que dentre as características positivas do uso da Zif-8 a baixa complexidade de operação, baixo custo, além de ser um material ambientalmente amigável.
- (HEYDARI MOGHADDAM et al., 2019): Este estudo teve como objetivo de pesquisa a remoção de tricloroetileno presente em soluções aquosas, através da utilização da MOF Zif-8 como adsorvente. O tricloroetileno tem sido encontrado em abundância em águas subterrâneas. Sendo uma substância utilizada em larga escala na indústria, este composto orgânico contamina a água através de sua descarga direta e também através da

percolação do solo, em caso de aterros de resíduos. É considerada uma substância tóxica à saúde humana, com propriedades cancerígenas. A Zif-8 por sua vez, se mostrou eficaz na remoção do tricloroetileno com eficiência de 97%, aproximadamente.

- (MOHAN REDDY et al., 2020): Neste estudo, a MOF Zif-8 foi aplicada como um sensor capacitário químico, para detecção de gases amônia (NH_3), formaldeído (HCHO), e etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Estes gases estão presentes na atmosfera e são considerados grandes fontes de poluição, relacionados ou não à atividade humana. Além disso, algumas doenças podem ser diagnosticadas através do fenômeno chamado respiração de amônia, que quando identificado, pode indicar distúrbios renais, câncer de estômago, entre outros. A MOF ZIF-8 demonstrou razoável seletividade e recuperação dos gases, especialmente do gás formaldeído.
- (HU et al., 2018): Este estudo demonstra o uso da MOF ZIF-8 na implementação de membranas para captura de gases CO_2 , provenientes da queima de combustíveis fósseis, altamente poluentes. Novamente, o uso da MOF indicou excelentes resultados para captura deste gás e habilidade de permeabilidade.
- (LI et al., 2019a): Neste trabalho, foi investigada a remoção de tetraciclina e cloridrato de oxitetraciclina, antibióticos sintéticos comuns, amplamente utilizados no tratamento de infecções bacterianas e medicamentos veterinários. Entretanto, como este medicamento é pouco absorvido (cerca de 30%) pelo organismo do animal, existe um grande risco de acumulação e prejuízo à saúde humana, uma vez que pode se espalhar pelo solo, corpos d'água e se introduzirem no corpo humano através de cadeia alimentar. Com o uso da ZIF-8, os autores obtiveram eficiência de 82 a 90% na remoção de ambos os antibióticos, simultaneamente. Resultados que expõem grande potencial de uso da MOF nesta área.
- (ZHOU et al., 2019): Este estudo também avaliou a remoção simultânea de metais pesados e antibióticos presente em efluentes. Tal característica

da ZIF-8 corrobora seu emprego para tal fim, uma vez que já se observou como os efluentes podem apresentar misturar complexas de substâncias tóxicas. Como resultado, os autores obtiveram uma eficiência de 95,4% de Cu e norfloxacin, sendo este um antibiótico amplamente utilizado pela medicina e também na pecuária.

- (RAVINAYAGAM; REHMAN, 2020): a MOF Zif-8 também possui uso farmacêutico, com efeito antibacteriano reportado, em especial contra a bactéria *Escherchia coli* e *Staphylococu*, bactérias resistentes a medicamentos, que constituem uma série de ameaças a saúde. Os autores ressaltam que não houve necessidade de uso de antibióticos em adição à Zif-8, e que ainda, a MOF tem potencial de uso odontológico, como agente filtrante em técnicas de implante dentário, se mostrando uma forma inovadora e econômica de adsorvente.
- (ZHENG et al., 2020): os mesmos tipos de bactérias acima também foram objeto deste estudo, onde se desenvolveram fibras têxteis de alto desempenho, com nanopartículas de Zif-8. O tecido apresentou alta resistência à tração e ação antibactericida excepcional. Os autores ressaltam que o uso da Zif-8, além da inibição a bactérias, pode ser uma alternativa à materiais utilizados atualmente na medicina, compondo uma promissora tecnologia para produção de gaze, curativos, suturas, máscaras cirúrgicas e demais materiais têxteis de uso médico.
- (LI et al., 2019b): Os autores investigaram a produção de filtros de ar, instalados em máscaras, para controle de bactérias transmitidas pelo ar. A ZIF-8 demonstrou excelente capacidade antibactericida, com eficiência de 99,999%, podendo esta abordagem inovadora, contribuir para o desenvolvimento de objetos de proteção individual frente a ameaças a saúde pública.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização do presente estudo, primeiramente foi necessário selecionar uma indústria que em seu processo produtivo, gerasse efluentes contaminados por metais, no caso Zn^{2+} . A empresa em questão é do ramo de áudio profissional, sendo uma de suas plantas dedicada ao processo galvanotécnico de peças metálicas, tal fato contribui para que haja extensa geração de efluentes altamente contaminados. Os dados apresentados a seguir foram levantados junto a gerência do setor, durante visita realizada em fevereiro de 2019. A pedido da direção da empresa, foi preservada sua identificação, bem como não foram divulgadas imagens internas do setor neste trabalho.

O setor de galvanoplastia supracitado é responsável por realizar o tratamento superficial em cerca de 700 tipos de peças. A linha de produção do setor conta com 15 tanques, cada um com aproximadamente 1500 litros de produtos químicos, onde as peças são imergidas primeiramente para um banho, e posteriormente em uma lavagem, para que se remova o excesso de produtos dos banhos e se evite a contaminação entre os tanques. Cada banho tem a duração média de 10 minutos, com exceção do banho de zinco, onde o tempo de imersão é de 25 minutos, e cada lavagem tem duração média de 1 minuto.

De acordo com dados fornecidos pela gerência, os banhos de tratamento são descartados em intervalos mais extensos, que podem chegar a meses, diferentemente das lavagens, que são descartadas semanalmente. Os dois tanques de lavagem, subsequentes ao banho de zinco, são os que possuem alta concentração do metal.

A empresa realiza um monitoramento constante em todos os tanques de banho, especialmente no banho de zinco, a fim de controlar a concentração dos produtos químicos neles inseridos, realizando reposição destes, quando necessário. Já os tanques de lavagem, para que realizem sua função, não podem apresentar excesso de contaminantes, o que acarreta em seu constante descarte. Portanto, quando se verifica a saturação destes tanques de lavagem, todo seu conteúdo é descartado, e enviado a uma empresa terceirizada que, por sua vez, realiza o gerenciamento dos contaminantes, de acordo com a legislação vigente.

Portanto, a partir do levantamento destes dados, definiu-se os pontos de coleta do efluente que seriam analisados neste trabalho, levando em consideração os

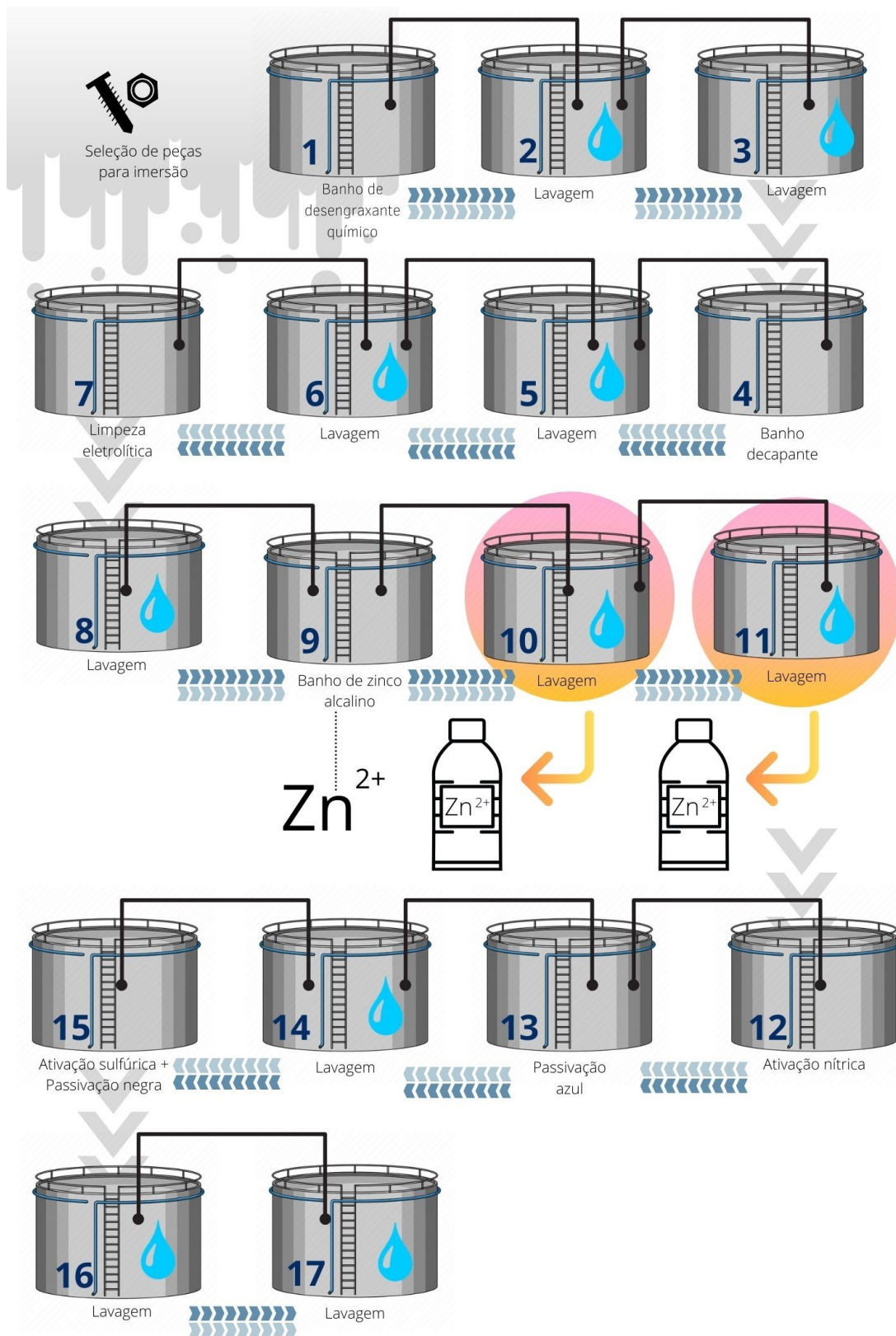
tanques que apresentaram descarte com mais frequência e que, analisando o funcionamento da planta industrial, poderiam apresentar altas concentrações de Zn^{2+} . Tais tanques são denominados pela indústria como tanques de lavagem de Zn, onde as peças em tratamento são imersas para que se elimine o excesso de Zn^{2+} , evitando a contaminação dos tanques subsequentes.

A Figura 7, demonstra a linha de produção da planta industrial e sinaliza os tanques de lavagem de zinco, em destaque, onde se realizou as coletas das amostras. As amostras foram coletadas e preservadas de acordo com a NBR 9.898/87, com retirada de aproximadamente 2 litros de material diretamente de cada tanque de lavagem de zinco. O material foi armazenado em frascos plásticos devidamente rotulados, para ser caracterizado posteriormente e mantidos em temperatura ambiente no laboratório N102 da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Câmpus Apucarana.

4.1 Escala laboratorial

As etapas de desenvolvimento do processo de tratamento contemplaram a caracterização do efluente coletado; o processo de síntese em escala laboratorial; a caracterização do material obtido; a caracterização do efluente tratado e o cálculo da eficiência do método. Todo processo foi realizado em duplicata, e encontra-se devidamente descrito nos subitens 4.1.1 a 4.1.4.

Figura 7 - Pontos de coleta das amostras



Fonte e organização: Própria autora

4.1.1 Caracterização do efluente coletado

O efluente coletado foi caracterizado através das técnicas pertinentes sob os aspectos de concentração do metal de interesse, pH, e determinação de sólidos sedimentáveis.

Para se verificar a concentração de zinco constante nas amostras coletadas, utilizou-se a técnica espectro analítica de espectroscopia de absorção atômica por chama (FAAS – do inglês *flame atomic absorption spectroscopy*). Tal técnica permite determinar quantitativamente um analito de interesse presente em uma solução através da absorção da radiação de átomos livres em estado gasoso. (HILL; FISHER, 2016).

Para a realização da técnica, utilizou-se o equipamento ICE 3000 AAS Atomic Spectrometer, da marca Thermo Fischer Scientific, disponível na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus de Apucarana. Para a calibração do equipamento, foi utilizada a solução padrão de zinco em estoque na UTFPR na determinação da curva padrão. Para a leitura, as amostras foram diluídas à proporção de 1:200 em água destilada.

Para a determinação do pH, utilizou-se o equipamento pHmetro modelo pH 21 Hanna, disponível no Laboratório N102 da UTFPR, Campus de Apucarana.

Para a determinação da quantidade de sólidos sedimentáveis, foi realizado teste através da sedimentação pela gravidade das substâncias existentes no efluente, utilizando 1 litro de amostra em cone *Imhoff*, durante 1 hora.

4.1.2 Processo de síntese em escala laboratorial

A síntese do lodo poroso foi baseada na metodologia reportada por Wiebcke et al. (2009), e adaptada, substituindo a solução de Zn e metanol pelo próprio efluente coletado, em temperatura ambiente. O ligante utilizado na síntese foi o 2-metilimidazol (2-MIM).

As amostras utilizadas na síntese, foram preparadas a partir da coleta proveniente do tanque que apresentou maior concentração de Zn^{2+} . Para tanto, foram preparadas 8 amostras com 50mL de efluente bruto, para que se estudasse o

comportamento do material em relação à quantidade de ligante adicionada, tempo e forma de adição.

As quatro primeiras amostras receberam o ligante em pó, na razão molar de 25:1 e 5:1, adicionado de forma pausada, diretamente ao volume de efluente bruto, e permaneceram em agitação por 5 e 45 minutos. As quatro demais receberam o ligante nas mesmas proporções e tempo, porém de forma diluída, em 20 mL de água. A diluição foi adicionada pausadamente ao volume de efluente bruto, que também permaneceu em agitação pelo tempo estipulado.

Após tal processo, todas as amostras foram filtradas, onde pode-se coletar o sólido formado. A este sólido deu-se o nome de Lodo Poroso (LP). O efluente líquido remanescente de cada amostra foi armazenado e rotulado para ser posteriormente caracterizado. O LP foi inserido na estufa por 60 minutos a 100°C para secagem. Após, as amostras foram devidamente pesadas, armazenadas e rotuladas para serem caracterizadas posteriormente. A Figura 8 ilustra a aplicação do método passo a passo.

Figura 8 - Processo de síntese do Lodo Poroso em 7 passos



Fonte: própria autora

Os dados do tempo de agitação e método de adição podem ser observados na Tabela 2. Todo o processo foi realizado no Laboratório N102 da UTFPR.

Tabela 2 - Avaliação de concentração de 2-MIM, tempo e método de adição do ligante

| AMOSTRAS | RAZÃO MOLAR | TEMPO | ADIÇÃO |
|----------|-------------|-------|-------------------------|
| | 2-MIM/Zn | (MIN) | |
| 1 | 25:1 | 5 | pó |
| 2 | 5:1 | 5 | pó |
| 3 | 25:1 | 45 | pó |
| 4 | 5:1 | 45 | pó |
| 5 | 25:1 | 5 | diluído em 20ml de água |
| 6 | 5:1 | 5 | diluído em 20ml de água |
| 7 | 25:1 | 45 | diluído em 20ml de água |
| 8 | 5:1 | 45 | diluído em 20ml de água |

4.1.3 Caracterização do LP

Após a conclusão do processo de síntese do LP, os materiais obtidos foram caracterizados através das técnicas de difratometria de Raios-X (DRX) e fisissorção de N₂ a 77 K.

A análise de DRX é uma importante técnica na caracterização de materiais cristalinos, pois permite checar a cristalinidade dos materiais obtidos bem como determinar padrões de rede. (SURYANARAYANA, 2001).

O LP formado durante o processo de síntese, foi caracterizado por difração de raios-X usando um difratômetro XRD-7000 da marca Shimadzu, utilizando fonte de radiação de CuK α . As medidas foram realizadas com tensão 40 kV e 30 mA, e velocidade de varredura de 2^o/min. no intervalo de medida de 5^o \leq 2 θ \leq 30^o.

Esta análise é necessária para comparar o grau de organização dos materiais nos diferentes métodos de produção, e foi realizada no Laboratório de Adsorção e Troca Iônica (LATI) coordenado pelo professor Pedro Augusto Arroyo, da Universidade Estadual de Maringá.

Para se determinar a área específica e volume dos poros do LP, as amostras foram caracterizadas através da análise de áreas de superfície por isotermas Brunauer, Emmett e Teller (BET) de N₂ a 77 K. A análise foi realizada usando equipamento da Micromeritics ASAP 2020C.

4.1.4 Caracterização do efluente tratado e cálculo da eficiência do método

Para se avaliar a efetividade do método, o efluente tratado foi submetido novamente à técnica de espectroscopia de absorção atômica por chama, através do equipamento ICE 3000 AAS Atomic Spectrometer, da marca Thermo Fischer Scientific, disponível na UTFPR, Campus Apucarana. O equipamento foi devidamente calibrado através do padrão de Zn em estoque na universidade. As amostras de efluente tratado foram lidas no equipamento sem diluição.

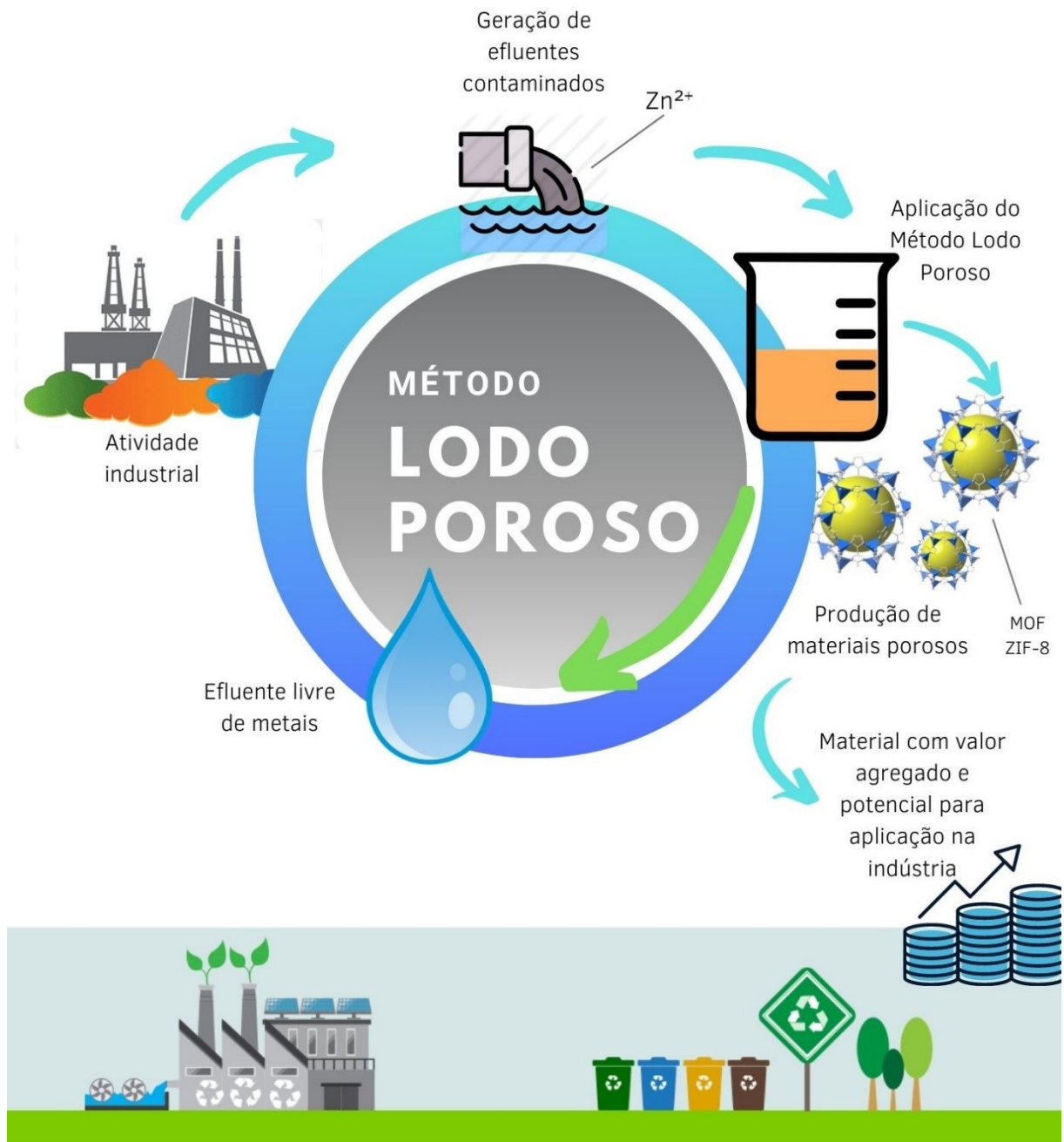
Para o cálculo da taxa de efetividade do método Lodo Poroso (ELP), utilizou-se como parâmetro essencial a concentração de Zn presente no efluente tratado, em comparação à concentração inicial, através do percentual de redução do metal, como demonstrado na Equação 1.

$$ELP = \left(\frac{(Concentração\ inicial) - (Concentração\ final) \left(\frac{mg}{L}\right)}{Concentração\ de\ inicial\ Zn\ do\ efluente\ bruto \left(\frac{mg}{L}\right)} \right) \times 100 \quad (Equação\ 1)$$

4.2 Escala Piloto

Após a realização de todos os passos descritos anteriormente, e na posse dos resultados, avaliou-se aplicar as condições que apresentaram resultados mais promissores para realização da síntese em maior amplitude, no intuito de contribuir com uma possível aplicação do método em escala industrial, como exemplifica o esquema ilustrado na Figura 9.

Figura 9 - Aplicação industrial do Método Lodo Poroso



Fonte: própria autora

Para tanto, foram selecionadas duas condições, entre as oito experimentadas, para prosseguimento dos testes. As condições em questão são as das amostras 1 e 5.

Ambas condições apresentaram resultados representativos com relação à eficiência do método, além de, através da análise e caracterização dos materiais

obtidos, apresentarem excelentes resultados sob o aspecto de organização da rede cristalina, ao menor tempo testado (5 minutos), diferenciando-as entre si apenas no método de adição do 2-MIM (pó ou diluído em água).

Com a definição das amostras com melhores resultados, traçou-se uma nova abordagem, para aplicação do método, otimizando a caracterização do efluente bruto e tratado e utilizando-se um reator com capacidade de 10L no processo de síntese, na qual fizeram-se necessários ajustes na quantidade de ligante utilizado, porém mantendo-se a proporção molar original. As etapas da otimização do processo de tratamento contemplaram a coleta; caracterização do efluente bruto; e síntese em escala piloto, e estão descritas a seguir.

4.2.1 Caracterização do efluente bruto

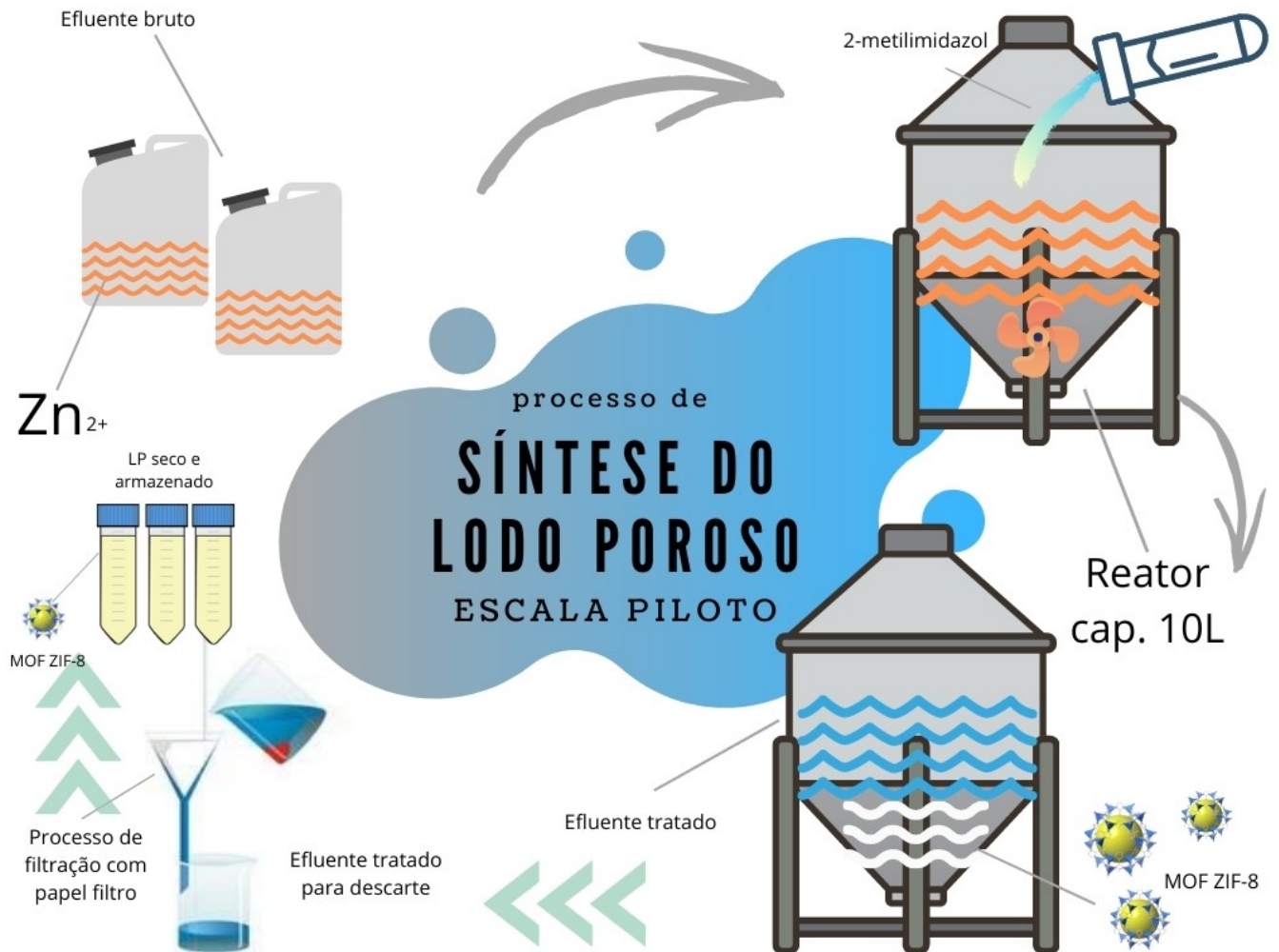
O efluente bruto foi novamente coletado do mesmo tanque de lavagem de Zn estudado em escala laboratorial, entretanto desta vez extraiu-se cerca de 20L do material.

Para se verificar a concentração de Zn presente nas novas amostras de efluente coletadas, foram enviados 50mL da coleta ao laboratório LABSAM, localizado na cidade de Maringá – PR, para realização do teste de espectroscopia de absorção atômica por chama. De acordo com o relatório de ensaio nº 1482.2020.A-V.1 recebido, a técnica foi empregada de acordo com a norma *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 23th Edition*. O referido relatório encontra-se disponível no Anexo I do presente trabalho.

4.2.2 Processo de síntese em escala piloto

A síntese em escala piloto foi realizada utilizando-se um reator com capacidade de 10L de material, no laboratório N102 da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Apucarana. O efluente bruto foi inserido no reator, e em seguida o ligante 2-MIM foi adicionado pausadamente, obedecendo os parâmetros das condições anteriores. Ao final da adição, o líquido permaneceu em agitação pelo tempo estipulado. Após tal processo, realizou-se a filtração dos materiais, através de filtro qualitativo, onde o efluente remanescente de cada condição foi rotulado e armazenado para posterior caracterização. Tal processo é ilustrado pela Figura 10.

Figura 10 - Processo de síntese do LP em escala piloto



Fonte: própria autora

O LP obtido foi inserido na estufa por 60 minutos a $100^{\circ}C$ para secagem, até que pudesse ser armazenado e rotulado para ser caracterizado posteriormente.

Os dados de tempo de agitação, razão molar e forma de adição aplicados na síntese em escala piloto podem ser observados na Tabela 3, a seguir:

Tabela 3 - Parâmetros da síntese do lodo poroso em escala piloto

| CONDIÇÃO | RAZÃO MOLAR (2-MIM/Zn) | TEMPO (MIN) | ADIÇÃO |
|----------|---------------------------|----------------|------------------------------|
| 1 | 25:1 | 5 | pó |
| 2 | 25:1 | 5 | diluído em 2,860L de água |

4.2.3 Caracterização do LP

O LP formado durante o processo de síntese, foi caracterizado por difração de raios-X usando um difratômetro XRD-7000 da marca Shimadzu, utilizando fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$. As medidas foram realizadas com tensão 40 kV e 30 mA, e velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$. no intervalo de medida de $5^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$.

Para se determinar a área específica e volume dos poros do LP, as amostras foram caracterizadas através da análise de áreas de superfície por isotermas Brunauer, Emmett e Teller (BET) de N_2 a 77 K. A análise foi realizada usando equipamento da Micromeritics ASAP 2020C.

As análises foram realizadas no Laboratório de Adsorção e Troca Iônica (LATI) coordenado pelo professor Pedro Augusto Arroyo, da Universidade Estadual de Maringá.

4.2.4 Caracterização do efluente tratado e cálculo da eficiência do método

Assim como em escala laboratorial, o efluente tratado foi analisado através da técnica de espectroscopia de absorção atômica, para que se avaliasse a alteração na concentração de Zn do efluente. Para tanto, a técnica foi realizada pelo laboratório LABSAM, localizado na cidade de Maringá – PR. De acordo com os relatórios de ensaio recebidos sob nº 1840.2020.A-V.0 e 1839.2020.A-V.0, para condições 1 e 5 respectivamente, a técnica foi empregada de acordo com a norma *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 23th Edition*. Os referidos relatórios encontram-se disponíveis no Anexo I do presente trabalho.

Para o cálculo da taxa de efetividade do método Lodo Poroso (ELP), utilizou-se como parâmetro essencial a concentração de Zn presente no efluente tratado, em

comparação à concentração inicial, através do percentual de redução do metal (Equação 1).

4.2.5 Viabilidade de aplicação do processo LP e perspectivas futuras

Para o cálculo do custo de método e avaliação de uma potencial aplicação industrial, mediu-se o rendimento de LP obtido em ambas as condições. Para tanto, a massa de sólido obtida foi devidamente pesada após a secagem. Dentre as duas condições analisadas em escala piloto (1 e 5), selecionou-se para os cálculos a que apresentou resultados mais favoráveis com relação ao rendimento para os cálculos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Escala laboratorial

5.1.1 Caracterização do efluente coletado

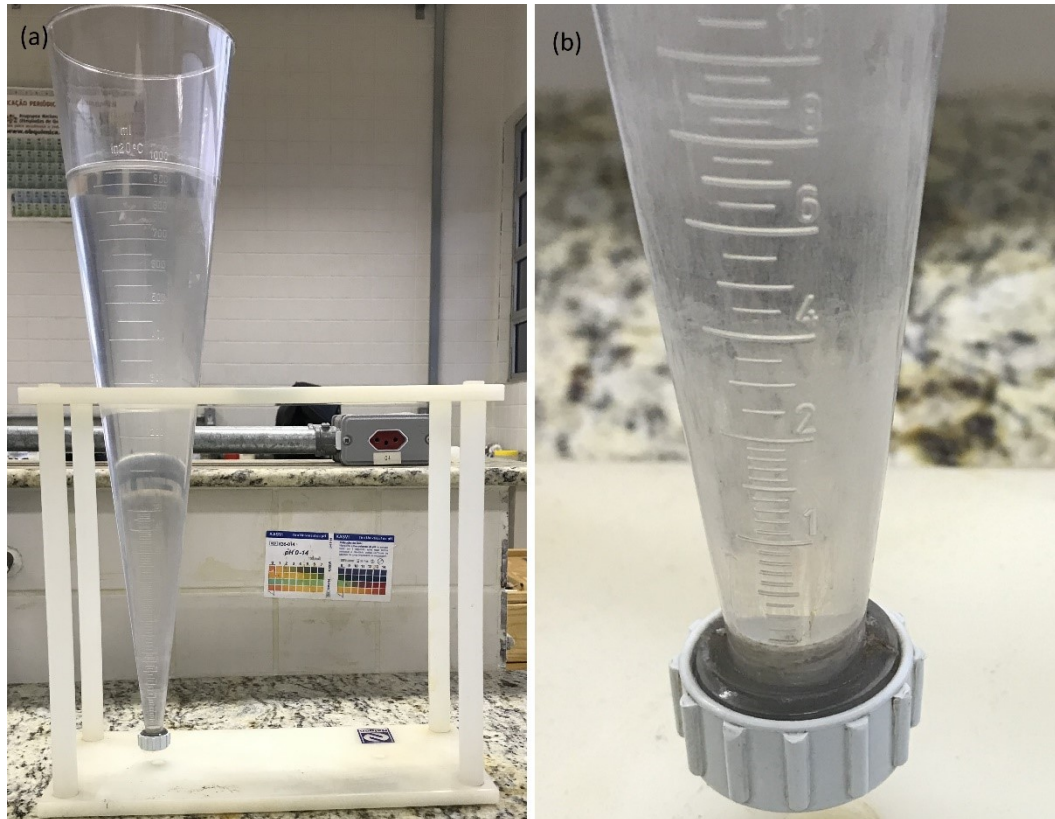
Após o processo descrito no item 4.1.1, obteve-se os seguintes resultados para o efluente bruto, conforme demonstra a tabela 4:

Tabela 4 - Concentração de Zn e pH do efluente bruto

| Tanques | Concentração de Zn (mg/L) | pH | Materiais sedimentáveis (mL/L) |
|-------------------|----------------------------------|-----------|---------------------------------------|
| Tanque de Zinco 1 | 705,21 | 12,95 | 0,00 |
| Tanque de Zinco 2 | 1760,67 | 12,96 | 0,00 |

Foi possível observar que o efluente bruto tem aparência límpida, translúcida e incolor. Conseqüentemente não foram detectados materiais sedimentáveis nas amostras de efluente bruto coletadas, como demonstra a Figura 11, após o procedimento descrito no item 4.1.1.

Figura 11 – Determinação de sólidos sedimentáveis do efluente bruto em cone *Imhoff* (a) e resultado (b)

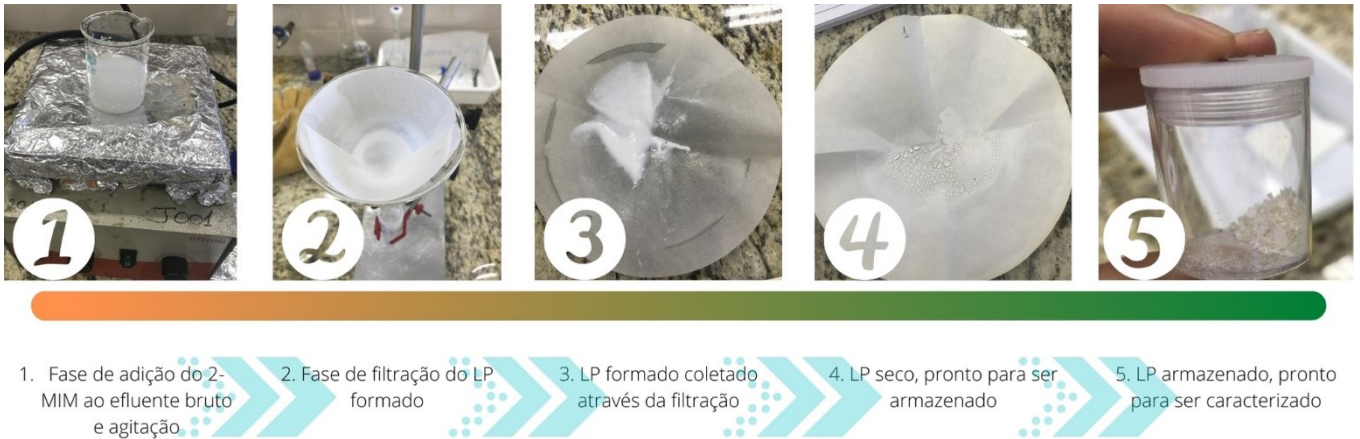


Fonte: própria autora

5.1.2 Processo de síntese em escala laboratorial

Durante o processo de síntese, foi possível observar a formação de material sólido no instante da adição do ligante (2-MIM), demonstrando a forte interação entre efluente e o ligante, tanto na forma de pó, quanto diluído. A Figura 12 ilustra o processo descrito no item 4.1.2.

Figura 12 - Síntese do lodo poroso demonstrada através de 5 etapas

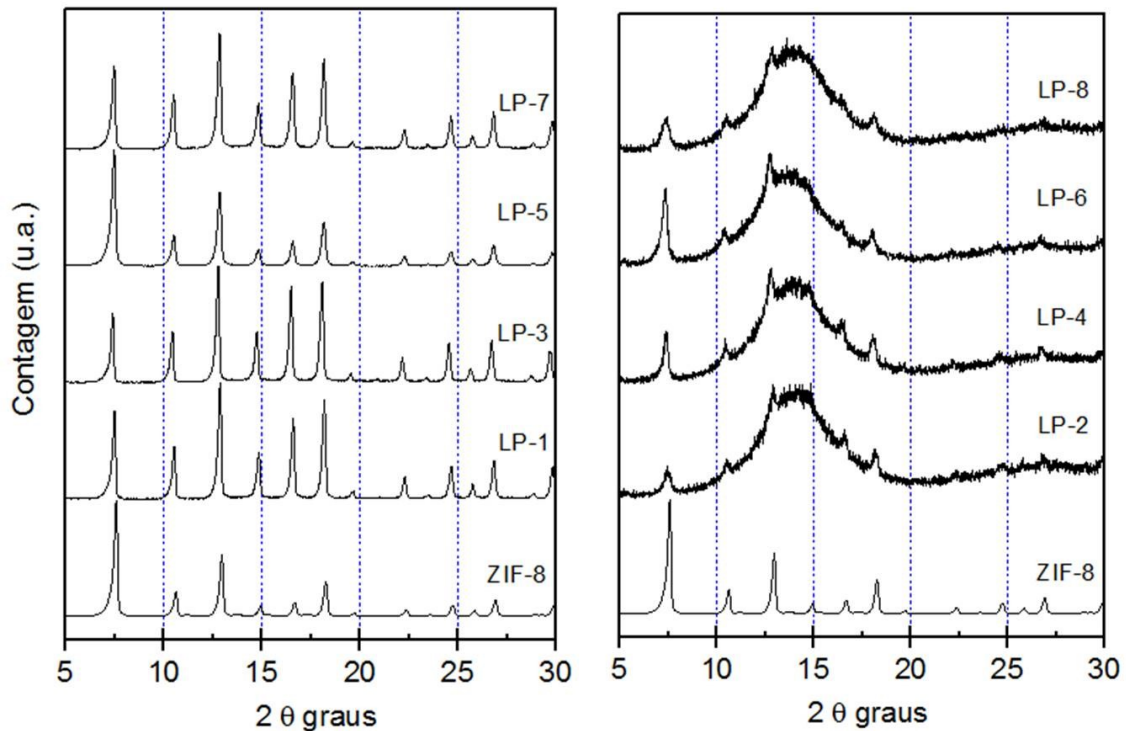


Fonte: própria autora

5.1.3 Caracterização do LP

Os difratogramas de raios-X obtidos com aplicação da técnica descrita no item 4.1.3, denominados de LP-1 a LP-8 encontram-se ilustrados na Figura 13 (a) LP-1, LP-3, LP-5 e LP-7, e (b) LP-2, LP-4, LP-6 e LP-8.

Figura 13 - DRX das amostras (a) LP-1, LP-3, LP-5 e LP-7 e (b) LP-2, LP-4, LP-6, LP-8.

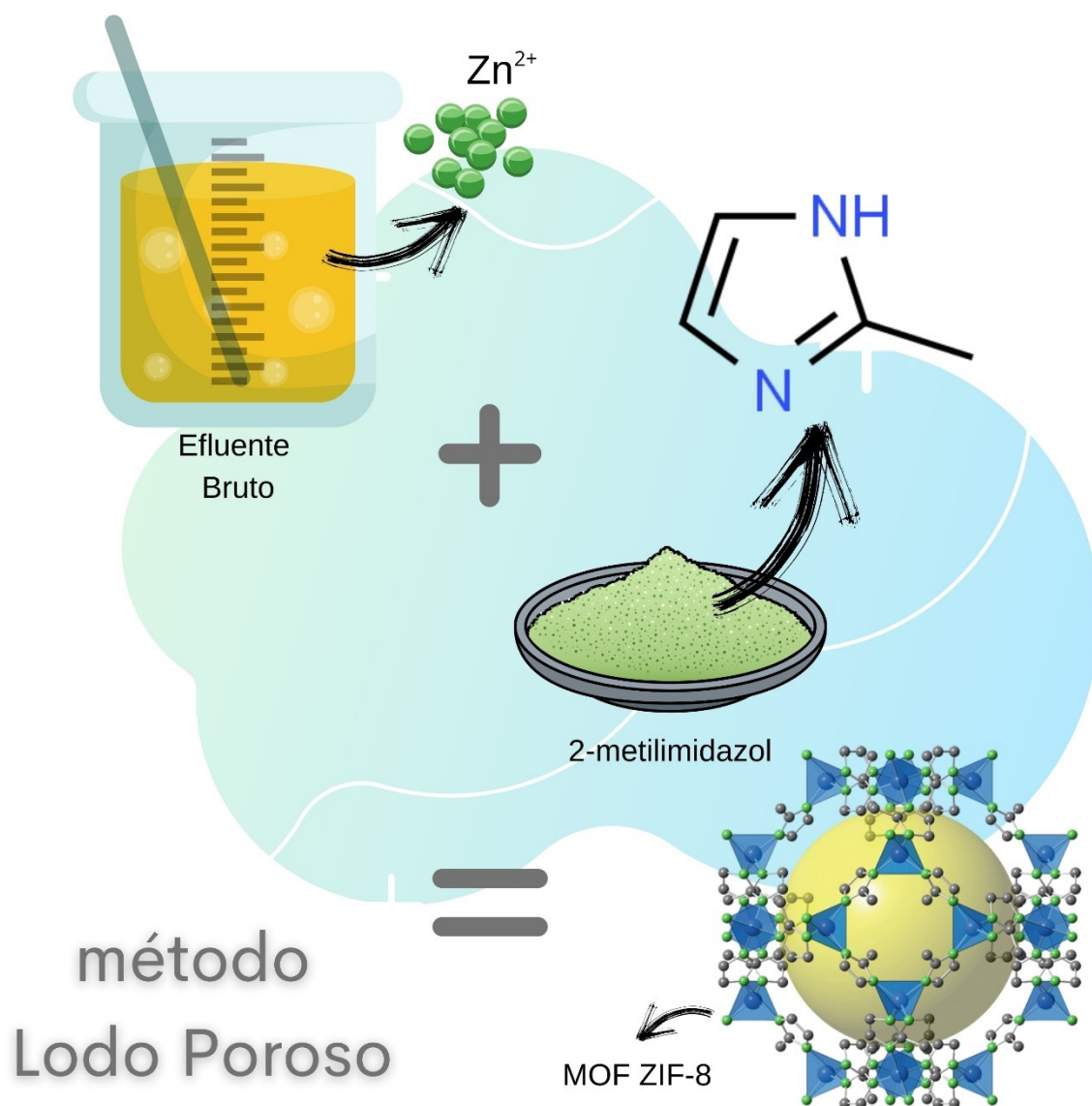


Fonte: própria autora

Como pode ser observado comparando os sinais de difração das amostras LP's e os sinais da amostra de MOF padrão ZIF-8 (sintetizada com reagentes P.A.), usando a fração molar de 25:1 (Zn/2MIM) demonstrados na Figura 13 (a), é possível concluir que os materiais obtidos nas respectivas amostras podem ser considerados altamente cristalinos. Por outro lado, observando a Figura 13 (b), percebe-se uma notável mudança nas amostras sintetizadas a partir da relação molar 5:1 (Zn/2MIM). A difração apresenta concordância com o padrão ZIF-8, porém demonstrando uma redução na organização da rede cristalina.

Sendo assim, é possível afirmar que a interação entre o ligante e o metal presente no efluente bruto, possibilitou a formação do material poroso, como ilustra a Figura 14.

Figura 14 - Interação entre o Zn e o 2-MIM formando a MOF ZIF-8



Fonte: própria autora

Com relação à área específica e volume de poros do LP, obtiveram-se os seguintes resultados, como demonstra a Tabela 5.

Tabela 5 - Área específica (BET) e volume dos poros do LP

| Condição | Área específica BET (m ² /g) | Volume total de poros (cm ³ /g) |
|----------|--|---|
| 1 | 790,6 | 0,4166 |
| 2 | 104,4 | 0,05507 |
| 3 | 802,0 | 0,4197 |
| 4 | 124,8 | 0,06640 |
| 5 | 879,4 | 0,4679 |
| 6 | 177,8 | 0,07482 |
| 7 | 762,3 | 0,4040 |
| 8 | 543,7 | 0,2818 |

Os resultados demonstram concordância com os sinais de difração, onde observa-se que as condições que apresentaram maior cristalinidade, apresentaram também maior área superficial. A condição 5 foi a amostra que apresentou maior área superficial dentre as demais, sendo o valor próximo ao reportado por (LI et al., 2019a), entretanto, os autores realizaram a síntese através de reagentes comerciais.

5.1.4 Caracterização do efluente tratado e cálculo da eficiência do método

Após a realização do estabelecido no item 4.1.2 e 4.1.3, obtiveram-se os resultados demonstrados na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultados obtidos após o tratamento com Lodo Poroso

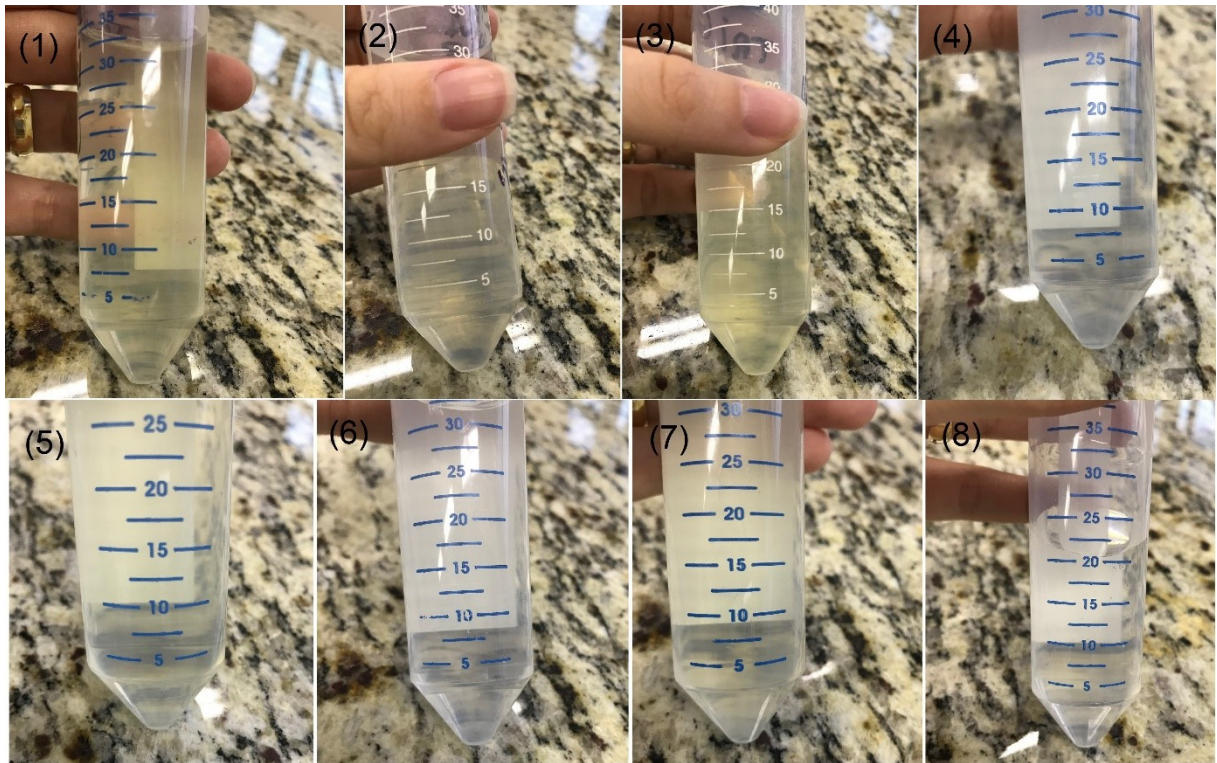
| Condições | Síntese do LP (escala laboratorial) | | | Resultados | | |
|-----------|-------------------------------------|-------------|-------------------------|---------------------------|-----------------|---------------------------------------|
| | Fração Molar | Tempo (min) | Adição | Concentração de Zn (mg/L) | pH | Eficiência do método (%) ¹ |
| | 2-MIM/Zn | | | $\bar{X} \pm S$ | $\bar{X} \pm S$ | $\bar{X} \pm S$ |
| 1 | 25:1 | 5 | pó | 2,76 ± 0,00 | 13,03 ± 0,02 | 99,998 ± 0,003 |
| 2 | 5:1 | 5 | pó | 2,26 ± 0,50 | 13,04 ± 0,02 | 99,999 ± 0,001 |
| 3 | 25:1 | 45 | pó | 2,49 ± 0,47 | 13,05 ± 0,01 | 99,999 ± 0,001 |
| 4 | 5:1 | 45 | pó | 1,27 ± 0,10 | 13,07 ± 0,01 | 99,999 ± 0,001 |
| 5 | 25:1 | 5 | Diluído em 20ml de água | 1,05 ± 0,15 | 13,01 ± 0,01 | 99,999 ± 0,002 |
| 6 | 5:1 | 5 | Diluído em 20ml de água | 1,86 ± 0,47 | 13,00 ± 0,01 | 99,999 ± 0,003 |
| 7 | 25:1 | 45 | Diluído em 20ml de água | 1,00 ± 0,33 | 12,99 ± 0,01 | 99,999 ± 0,002 |
| 8 | 5:1 | 45 | Diluído em 20ml de água | 1,36 ± 0,47 | 12,99 ± 0,03 | 99,999 ± 0,002 |

¹ Eficiência calculada através da Equação 1, onde a concentração de Zn no efluente bruto = 1.760,67 mg/L

A partir destes dados, é possível avaliar que em todos os casos, a redução do metal foi superior a 99,99%. É possível também afirmar que todas as amostras apresentaram concentração inferior ao limite imposto pela legislação federal e estadual, presentes na resolução 430/11 do Conama e IAP. que atualmente é de 5 mg/L.

Assim como nas amostras de efluente bruto, não foi detectada a presença de sólidos sedimentáveis nas amostras de efluente tratado, conforme demonstra a figura 16.

Figura 15 - Sólidos sedimentáveis nas amostras de efluente tratado, amostras (1) até (8)



Fonte: própria autora

É possível observar também que o material apresentou pouca ou nenhuma alteração de pH, bem como materiais sedimentáveis. Permanecendo sua aparência como incolor e translúcida sem presença de materiais.

5.2 Escala Piloto

A partir da análise e interpretação dos resultados dos testes em escala laboratorial, foi possível traçar uma otimização do processo de tratamento, levando em consideração apenas ações essenciais para sua implementação. Para tanto,

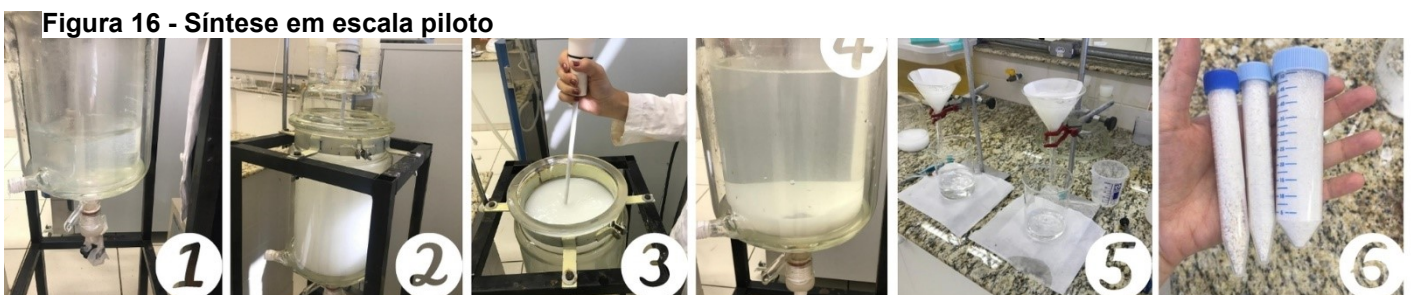
selecionaram-se as condições 1 e 5 para aplicação do método em escala piloto, tendo em vista os resultados de DRX, cristalinidade relativa e eficiência do método.

5.2.1 Caracterização do efluente bruto

Com a realização do processo descrito no item 4.2.1, obteve-se o valor de 548,96 mg/L de concentração de Zn, presente na coleta de efluente bruto. Observou-se que o efluente bruto não apresentou alteração com relação a sua aparência, mantendo-se as características de cor límpida, translúcida e sem presença de materiais flutuantes.

5.2.2 Síntese em escala piloto

Imediatamente após a adição do ligante 2-MIM ao efluente bruto, como descrito no item 4.2.2, observou-se alteração nas características do efluente bruto, como demonstra a Figura 13. É possível notar nitidamente a formação de um material branco e espesso, que ao final da agitação se sedimenta no fundo do reator, indicando a formação da MOF ZIF-8

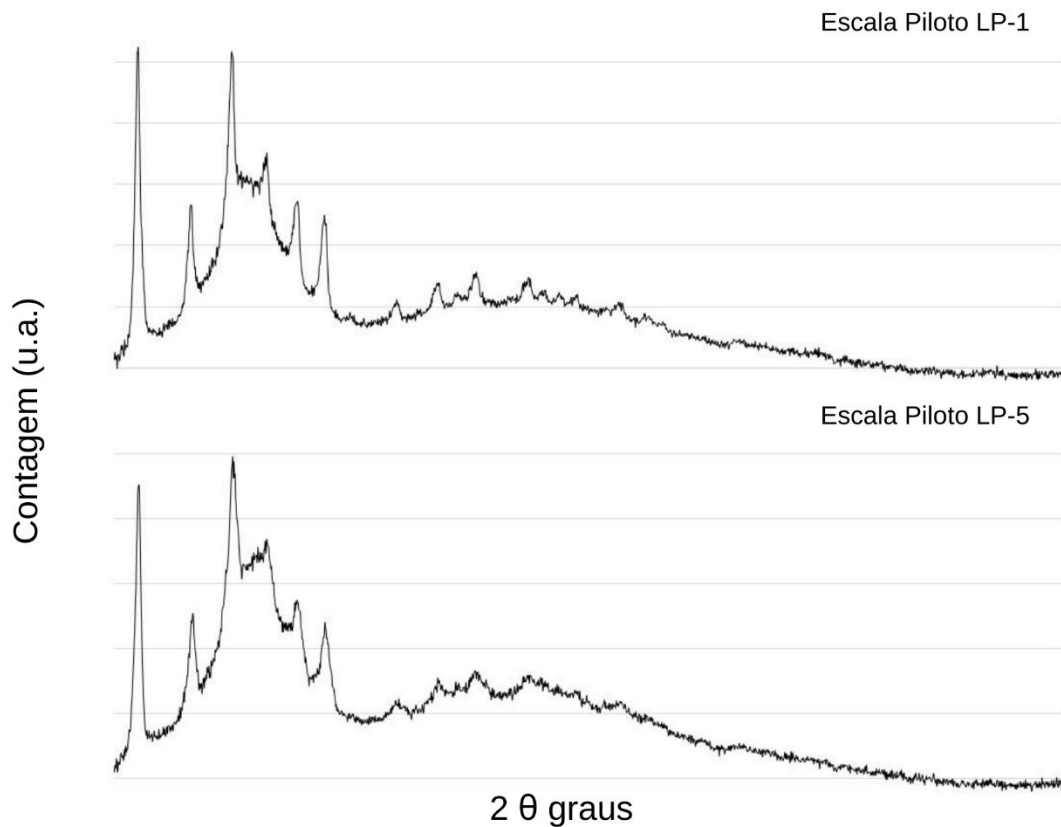


1. 2-MIM diluído em água
2. Efluente bruto adicionado e início da agitação
3. Aspecto do efluente após agitação (final da agitação)
4. LP formado no reator (início filtração)
5. Processo de filtração
6. LP armazenado, pronto para ser caracterizado

5.2.3 Caracterização do LP

Os difratogramas de raios-X obtidos com aplicação da técnica descrita no item 4.2.3, denominados de Escala Piloto LP-1 e Escala Piloto LP-5, encontram-se ilustrados na Figura 18.

Figura 17 - DRX das condições LP-1 e LP-5 (Escala Piloto)



Fonte: própria autora

Pode-se observar que os sinais de difração de ambas as amostras apontam que houve uma alteração na cristalinidade das amostras, demonstrando uma redução na organização da rede cristalina, mais semelhantes às amostras LP-2, LP-4, LP-6 e LP-8. Entretanto, observa-se que as amostras apresentam concordância com o padrão ZIF-8, indicando a formação do material.

Os resultados obtidos pela análise de áreas de superfície por isotermas Brunauer, Emmet e Teller (BET), podem ser observados na Tabela 7, a seguir.

Tabela 7 - Área específica e volume de poros do LP

| Condição | Área específica BET (m ² /g) | Volume total de poros (cm ³ /g) |
|----------|--|---|
| 1 | 210,3 | 0,4166 |
| 5 | 218,1 | 0,05507 |

É possível observar que houve uma redução na área específica das condições 1 e 5 em escala laboratorial, quando comparadas às mesmas condições em escala piloto. Entretanto, é possível afirmar que tal fato não altera a qualidade do material, como reportado por (LI et al., 2020a), que obtiveram uma área superficial semelhante à do LP em escala piloto, demonstrando excelentes resultados de adsorção de pesticidas pela MOF ZIF-8 de em ambiente aquático.

5.2.4 Caracterização do efluente tratado e cálculo da eficiência do método

Após realizado o processo descrito no item 4.2.4, obtiveram-se os seguintes resultados, como demonstra a Tabela 8, a seguir:

Tabela 8 - Resultados obtidos após tratamento com LP (escala piloto)

| Condição | Síntese do LP (escala piloto) | | | Resultados | |
|----------|-------------------------------|----------------|---------------------------------|------------------------------|--|
| | Fração molar (2-MIM/Zn) | Tempo (min) | Adição | Concentração Final (mg/L) | Eficiência do método (%) ¹ |
| 1 | 25:1 | 5 | pó | 0,15 | 99,999 |
| 5 | 25:1 | 5 | Dissolvido em 2,860L de água | 0,16 | 99,999 |

¹ Eficiência calculada levando em consideração a concentração de Zn inicial presente no efluente bruto de 548,96 mg/L.

Como é possível observar, a eficiência do método manteve-se constante em ambas as condições, demonstrando excelente potencial remoção do Zn presente no efluente bruto, acima de 99%.

5.2.5 Viabilidade de aplicação do processo LP e perspectivas futuras

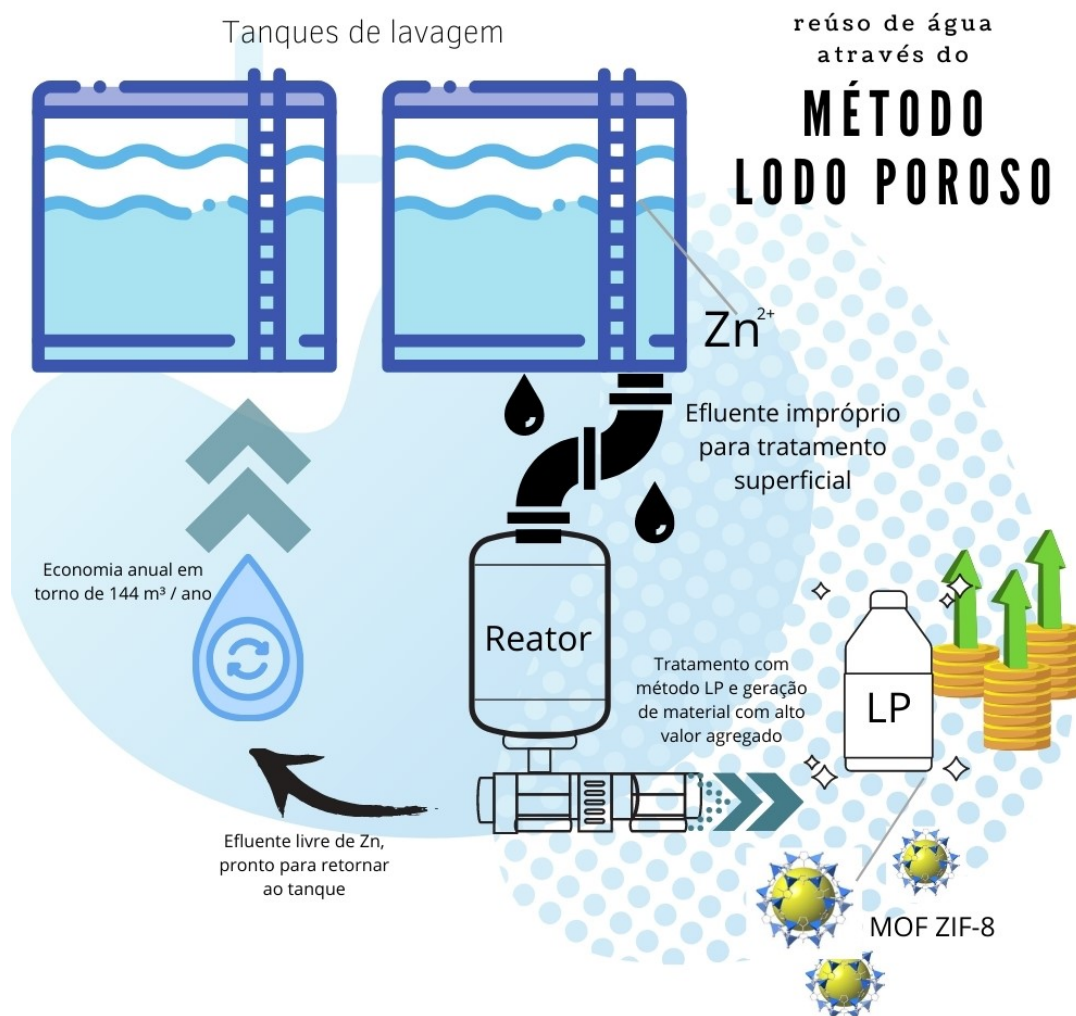
Por último, no intuito de promover a aplicação do método de tratamento desenvolvido, em escala industrial, pretende-se com este tópico, fornecer elementos e perspectivas alcançadas durante as pesquisas, do prisma econômico, tendo em vista pontos observados na literatura, bem como junto a dados fornecidos pela indústria estudada.

Primeiramente, vale ressaltar a possibilidade de eliminação do Zn presente no efluente. Como já comentado no decorrer deste trabalho, a legislação ambiental brasileira tem sido restrita no que concerne à dispersão de efluentes metálicos pela indústria. Sendo assim, setores como a indústria galvanotécnica, que devido ao seu processo produtivo, possuem volume expressivo de efluentes contaminados por metais, conseqüentemente, o tratamento de tais efluentes demanda da fonte

geradora um custo relativamente alto. O simples fato de se eliminar o metal deste efluente, contribuiria para redução dos custos com tratamentos convencionais significativamente.

Ressalta-se também a possibilidade que a aplicação do método LP abre de reutilização da água de lavagem, antes eliminada diante do alto grau de Zn presente, fato que, segundo o setor produtivo estudado, causa manchas nas peças em tratamento. O fato de o método, reduzir o teor de Zn próximo a 0,1%, mantendo as demais características do efluente, pode evidenciar a possibilidade de reuso desta água após a remoção do Zn. Atualmente, apenas os tanques de lavagem de Zn, demandam aproximadamente 3m³ de água semanalmente, montante que pode chegar a 144m³ em um período de 1 ano. A figura 19 demonstra o fluxo da aplicação do método combinado ao reuso da água proveniente do tanque. É importante registrar que, segundo a linha de produção em questão, o Zn é o principal parâmetro de controle utilizado pela empresa para definição do descarte da água de lavagem.

Figura 18 - Reúso de água através do método Lodo Poroso



Por fim, ressalta-se também a possibilidade de comercialização do LP como insumo industrial para outras empresas ou setores industriais. Como já exemplificado no decorrer deste trabalho, a MOF ZIF-8 compõe uma categoria de material versátil, com uma extensa lista de aplicações.

Ademais, o método proporciona a formação de um material de alto valor agregado, que pode contribuir de maneira positiva no emprego dessa tecnologia na indústria, uma vez que com a comercialização do próprio LP, seria possível custear investimentos iniciais para adoção do método como instalação do reator, mão-de-obra, treinamentos e etc. Chama-se a atenção para os dados trazidos no item 3.3.2 do presente trabalho, especialmente nos materiais desenvolvidos por Zheng et al. (2020), e Li et al. (2019), que diante do cenário pandêmico do ano de 2020, pode incluir o LP entre a gama de materiais promissores avaliados pelos pesquisadores em todo o mundo, no combate ao vírus Sars-CoV-2.

Para se basear a estimativa de custos e receitas possíveis com a aplicação do método, realizou-se a pesagem dos materiais obtidos após a secagem do LP. As condições 1 e 5 apresentaram 24g e 18g de LP, respectivamente. Selecionou-se então a condição mais favorável neste quesito para se basear a estimativa de custos e receitas após aplicação do método.

Sendo assim, a estimativa foi baseada no rendimento obtido em escala piloto, através da condição 1 (Figura 20), e considerou o volume de efluente de ambos os tanques de lavagem de Zn, que totalizam 2.600 L de efluente. Vale ressaltar que a estimativa, que se encontra na Tabela 9, se baseia também na concentração do item 5.2.1, sendo que a massa obtida, obedecendo a fração molar utilizada no método, sempre terá variação equivalente à concentração de Zn presente no tanque de lavagem.

Figura 19 - LP obtido em escala piloto



Fonte: própria autora

Tabela 9 - Rendimento de LP após a aplicação do método

| Condição | Síntese LP | | | | | Rendimento |
|----------|-------------------------|-------------------------|---------------------|-------------|------------------------|-------------------------|
| | Escala | Fração molar (2-MIM/Zn) | Massa de 2-MIM (Kg) | Tempo (min) | Volume do efluente (L) | Massa de LP obtida (Kg) |
| 1 | Piloto | 25:1 | 0,17 | 5 | 10 | 0,024 |
| 1 | Industrial (estimativa) | 25:1 | 44,90 | 5 | 2.600 | 6,24 |

A partir destes dados, é possível que se estime o investimento necessário para a aplicação do método LP, bem como confrontar tais investimentos com o atual tratamento aplicado pela fonte geradora estudada. Para tanto, foram levantados dados dos custos com tratamento do efluente estudado junto à fonte geradora. Os valores do método LP utilizados para tal estimativa estão baseados em consultas realizadas a fornecedores de insumos químicos, que podem ser verificados no Anexo II deste trabalho.

Tabela 10 - Custo tratamento convencional X Custo método LP

| Tratamento utilizado atualmente pela fonte geradora | | | Tratamento através do método Lodo Poroso | | |
|---|---------------|----------------------------|--|-------------------------|----------------------------|
| Custos | | Receita gerada pelo método | Custos | | Receita gerada pelo método |
| Mensal | R\$ 8.000,00 | R\$ 0,00 | Mensal | R\$ 971,63 ¹ | R\$ 1.547.520,00 |
| Anual | R\$ 96.000,00 | R\$ 0,00 | Anual | R\$ 11.659,63 | R\$ 18.570.240,00 |

¹ Cotação de moeda estrangeira realizada em 17/11/2020: US\$ 1,00 = R\$ 5,41

Face a tais resultados, é possível afirmar que o método LP, dentre todos os benefícios já expostos no decorrer deste trabalho, também possui grande potencial de aplicação industrial, visando contribuir não só no quesito de impacto ambiental, mas também, econômico.

6. CONCLUSÃO

Desta forma conclui-se que através da realização deste trabalho, foi possível desenvolver um processo de tratamento para efluentes metálicos, que permite a recuperação de moléculas de Zn na produção de materiais porosos.

Para tanto, foram imprescindíveis as análises e caracterizações, do efluente industrial bruto e tratado, realizadas em laboratório, para que tornasse possível a avaliação do uso do 2-MIM e a otimização do método em si.

O efluente gerado pela atividade galvânica possui um elevado teor metálico pela presença de Zn^{2+} em sua composição, fato que o classifica como efluente perigoso, devendo ser gerenciado pela fonte geradora de acordo com os parâmetros definidos pelo Conama na resolução 430/2011. (CONAMA, 2011). Efluentes com tais características expõe em grande risco tanto a saúde ambiental quanto humana, entretanto, eles apresentam grande potencial de aplicação tecnológica que busque não só o tratamento, mas sim, a recuperação dos íons metálicos presentes nas águas residuais. (SAKAI; MATSUYAMA; IDA, 2020)

O método LP se mostrou uma inovadora tecnologia de tratamento para efluentes contendo Zn. Através dos resultados obtidos, é possível afirmar que o método é tão ou mais eficiente que tecnologias largamente difundidas no mercado, onde foi possível se alcançar remoção próximas a 100% do metal presente no efluente, atingindo níveis aceitáveis pela legislação em vigor, neste requisito.

Seu procedimento de baixa complexidade e zero demanda de carga energética contribuem para uma viável aplicação em escala industrial e em associação, através da realização deste estudo, pode-se identificar um potencial de reuso de significativo volume d'água, um dos principais insumos utilizados pela planta industrial estudada. Registre-se que toda a metodologia empregada, fez uso do efluente coletado real, e não simulado. Fator este que tende a favorecer estudos futuros e a aplicação do método em escala industrial.

Por fim, foi possível analisar financeiramente os custos e potenciais retornos de investimento do método, onde além dos benefícios apresentados, o método LP teve como resultado a geração de um material poroso de alto valor agregado, a MOF ZIF-8, que possui uma vasta gama aplicações, em setores industriais

diversos, tais como indústria química, agronegócio, medicina e saúde pública, entre outros.

Diante de tais fatos, corroborados pelos resultados apresentados, o método LP pode ser considerado uma revolucionária tecnologia verde, que contribui com o momento de transição global, em que há maior procura por tecnologias que não só apresentem bons resultados no quesito tratamento, mas sim, que mitiguem a disseminação de contaminantes no ambiente.

7. REFERENCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (Brasil). ABNT. Resíduos sólidos - Classificação. Norma técnica. Rio de Janeiro, 2004.

ÁLVAREZ-AYUSO, E.; GARCÍA-SÁNCHEZ, A.; QUEROL, X. Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. **Water Research**, [s. l.], v. 37, n. 20, p. 4855–4862, 2003.

ARANTES, F. P.; SAVASSI, L. A.; SANTOS, H. B.; GOMES, M. V. T.; BAZZOLI, N. 2016_Bioaccumulation of mercury, cadmium, zinc, chromium, and lead in muscle, liver and spleen tissues of a large catfish from Brazil.pdf. [s. l.], v. 88, p. 137–147, 2016.

ARROUB, H.; HSISSOU, R.; ELHARFI, A. Investigation of modified chitosan as potential polyelectrolyte polymer and eco-friendly for the treatment of galvanization wastewater using novel hybrid process. **Results in Chemistry**, [s. l.], v. 2, p. 100047, 2020.

AYANGBENRO, A. S.; BABALOLA, O. O. A new strategy for heavy metal polluted environments: A review of microbial biosorbents. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, [s. l.], v. 14, n. 1, 2017.

BABILAS, D.; DYDO, P. Selective zinc recovery from electroplating wastewaters by electrodialysis enhanced with complex formation. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 192, n. October 2017, p. 419–428, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.10.013>>

BHATERIA, R.; DHAKA, R. Impact of electroplating effluent on growth of *Triticum aestivum* and *Hordeum vulgare*. **Environmental Technology and Innovation**, [s. l.], v. 8, p. 389–398, 2017.

BOLISETTY, S.; PEYDAYESH, M.; MEZZENGA, R. Sustainable technologies for water purification from heavy metals: review and analysis. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 48, n. 2, p. 463–487, 2019.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Política Nacional de Resíduos Sólidos. Brasília, 2010.

BURAKOV, A. E.; GALUNIN, E. V.; BURAKOVA, I. V.; KUCHEROVA, A. E.; AGARWAL, S.; TKACHEV, A. G.; GUPTA, V. K. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 148, n. November 2017, p. 702–712, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.034>>

CASTRO, L.; BLÁZQUEZ, M. L.; GONZÁLEZ, F.; MUÑOZ, J. A.; BALLESTER, A. Biosorption of Zn(II) from industrial effluents using sugar beet pulp and F.

vesiculosus: From laboratory tests to a pilot approach. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 598, p. 856–866, 2017.

CHOUHAN, A.; THAKUR, L. S.; PATIDAR, K.; VARMA, A. K. A Review on Removal of Heavy Metals from Water / Wastewater by Electrocoagulation Process. [s. l.], n. December 2018, p. 934–944, 2018.

CONAMA. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Condições e padrões de lançamento de efluentes. Brasília, 13 maio 2011.

CRINI, G.; LICHTFOUSE, E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. **Environmental Chemistry Letters**, [s. l.], v. 17, n. 1, p. 145–155, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9>>

DARBAN, A. K.; SHAHEDI, A.; PH, D.; TAGHIPOUR, F. A review on industrial wastewater treatment via electrocoagulation processes. **Current Opinion in Electrochemistry**, [s. l.], 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.05.009>>

DAYLAN, B.; CILIZ, N.; MAMMODOV, A. Hazardous process chemical and water consumption reduction through cleaner production application for a zinc electroplating industry in Istanbul. **Resources, Conservation and Recycling**, [s. l.], v. 81, p. 1–7, 2013.

DE LIMA, D. P.; SILVA, R. de S.; SANTOS, C.; YOSHIOKA, E. T. O.; BEZERRA, R. M. Heavy metal contamination in fish and water from cassiporé river Basin, state of Amapá, Brazil. **Acta Amazonica**, [s. l.], v. 45, n. 4, p. 405–414, 2015.

DE OLIVEIRA, G. M. T. S.; DE OLIVEIRA, E. S.; SANTOS, M. de L. S.; DE MELO, N. F. A. C.; KRAG, M. N. Concentration of heavy metals in Água Preta Lake sediments (Pará, Brazil). **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s. l.], v. 23, n. 3, p. 599–605, 2018.

DE OLIVEIRA NETO, G. C.; SANTANA, J. C. C.; GODINHO FILHO, M.; CHIAPPETTA JABBOUR, C. J. Assessment of the environmental impact and economic benefits of the adoption of cleaner production in a Brazilian metal finishing industry. **Environmental Technology (United Kingdom)**, [s. l.], v. 0, n. 0, p. 1–32, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1551426>>

DHAKA, S.; KUMAR, R.; DEEP, A.; KURADE, M. B.; JI, S. W.; JEON, B. H. Metal–organic frameworks (MOFs) for the removal of emerging contaminants from aquatic environments. **Coordination Chemistry Reviews**, [s. l.], v. 380, p. 330–352, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.10.003>>

DONG, X.; LI, C.; LI, J.; HUANG, W.; WANG, J.; LIAO, R. Application of a system dynamics approach for assessment of the impact of regulations on cleaner production in the electroplating industry in China. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 20, n. 1, p. 72–81, 2012.

DUMOULIN, D.; BILLON, G.; PROIX, N.; FRÉROT, H.; PAUWELS, M.; SAUMITOU-

LAPRADE, P. Impact of a zinc processing factory on surrounding surficial soil contamination. **Journal of Geochemical Exploration**, [s. l.], v. 172, p. 142–150, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.10.005>>

FERNANDES, M.; MONTEIRO, E.; LIMA, S.; SICHEL, S. E.; DELGADO, J. D. F.; CORREA, T. R.; MARIA, V.; AGUIAR, D. C.; ANTONIO, J.; NETO, B. Assessment of trace metal contamination and bioavailability in an Environmental Protection Area : Guaxindiba estuarine system. **Regional Studies in Marine Science**, [s. l.], v. 35, p. 101143, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rsma.2020.101143>>

FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, R.; MARTÍN-LARA, M. A.; MORENO, J. A.; BLÁZQUEZ, G.; CALERO, M. Effective removal of zinc from industrial plating wastewater using hydrolyzed olive cake: Scale-up and preparation of zinc-Based biochar. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 227, p. 634–644, 2019.

GAO, Q.; XU, J.; BU, X. H. Recent advances about metal–organic frameworks in the removal of pollutants from wastewater. **Coordination Chemistry Reviews**, [s. l.], v. 378, p. 17–31, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.03.015>>

GAUTAM, R. K.; MUDHOO, A.; LOFRANO, G.; CHATTOPADHYAYA, M. C. Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 2, n. 1, p. 239–259, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.12.019>>

GENG, Z.; SONG, Q.; YU, B.; CONG, H. Using ZIF-8 as stationary phase for capillary electrophoresis separation of proteins. **Talanta**, [s. l.], v. 188, n. March, p. 493–498, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.06.027>>

GIAGNORIO, M.; AMELIO, A.; GRÜTTNER, H.; TIRAFERRI, A. Environmental impacts of detergents and benefits of their recovery in the laundering industry. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 154, p. 593–601, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.04.012>>

GIANNETTI, B. F.; BONILLA, S. H.; SILVA, I. R.; ALMEIDA, C. M. V. B. Cleaner production practices in a medium size gold-plated jewelry company in Brazil: when little changes make the difference. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 16, n. 10, p. 1106–1117, 2008.

GRIFFIN, S. L.; CHAMPNESS, N. R. A periodic table of metal-organic frameworks. **Coordination Chemistry Reviews**, [s. l.], v. 414, p. 213295, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213295>>

HE, Z.; SHENTU; YANG, X.; BALIGAR, V. C.; ZHANG, T.; STOFFELLA, &. Soil pollution in the world (EEC. **Journal of Environmental Indicators**, [s. l.], v. 9, n. Table 2, p. 17–18, 2015. Disponível em: <<http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators>>

HEIDMANN, I.; CALMANO, W. Removal of Zn(II), Cu(II), Ni(II), Ag(I) and Cr(VI) present in aqueous solutions by aluminium electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 152, n. 3, p. 934–941, 2008.

HEYDARI MOGHADDAM, M.; NABIZADEH, R.; DEHGHANI, M. H.; AKBARPOUR, B.; AZARI, A.; YOUSEFI, M. Performance investigation of Zeolitic Imidazolate Framework – 8 (ZIF-8) in the removal of trichloroethylene from aqueous solutions. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 150, n. July, p. 104185, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104185>>

HILL, S. J.; FISHER, A. S. **Atomic Absorption, Methods and Instrumentation**. 3. ed. [s.l.] : Elsevier Ltd., 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-803224-4.00099-6>>

HU, L.; LIU, J.; ZHU, L.; HOU, X.; HUANG, L.; LIN, H.; CHENG, J. Highly permeable mixed matrix materials comprising ZIF-8 nanoparticles in rubbery amorphous poly(ethylene oxide) for CO₂ capture. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 205, n. March, p. 58–65, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.05.012>>

HUANG, H.; ZHANG, P.; YANG, L.; ZHANG, D.; GUO, G.; LIU, J. A pilot-scale investigation on the recovery of zinc and phosphate from phosphating wastewater by step precipitation and crystallization. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 317, p. 640–650, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.112>>

IAP (Paraná). Governo do Paraná. SITUAÇÃO DO INVENTÁRIO DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS NO ESTADO DO PARANÁ. Relatório. Curitiba, 2016.

IAP (Paraná). INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ. Parâmetros de Lançamentos de Efluentes Líquidos. Padrões. Curitiba, 2019.

JABERI, H.; MOSLEH, S.; DASHTIAN, K.; SALEHI, Z. Chemical Engineering & Processing : Process Intensification Fluid based cigarette carbonaceous hydrochar supported ZIF-8 MOF for CO₂ capture process : The engineering parameters determination for the packed bed column design. **Chemical Engineering & Processing: Process Intensification**, [s. l.], v. 153, n. June, p. 108001, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108001>>

JULBE, A.; DROBEK, M.; EUROPEEN, I.; DE, U. Zeolite A Type. [s. l.], 2016.

JUN, B. M.; AL-HAMADANI, Y. A. J.; SON, A.; PARK, C. M.; JANG, M.; JANG, A.; KIM, N. C.; YOON, Y. Applications of metal-organic framework based membranes in water purification: A review. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 247, n. April, p. 116947, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116947>>

KUMAR, P.; BANSAL, V.; KIM, K. H.; KWON, E. E. Metal-organic frameworks (MOFs) as futuristic options for wastewater treatment. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 62, p. 130–145, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.12.051>>

KURNIAWAN, T. A.; CHAN, G. Y. S.; LO, W. H.; BABEL, S. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. **Chemical**

Engineering Journal, [s. l.], v. 118, n. 1–2, p. 83–98, 2006.

LEE, C. S.; ROBINSON, J.; CHONG, M. F. A review on application of flocculants in wastewater treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 92, n. 6, p. 489–508, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2014.04.010>>

LI, N.; ZHOU, L.; JIN, X.; OWENS, G.; CHEN, Z. Simultaneous removal of tetracycline and oxytetracycline antibiotics from wastewater using a ZIF-8 metal organic-framework. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 366, n. November 2018, p. 563–572, 2019. a.

LI, P.; LI, J.; FENG, X.; LI, J.; HAO, Y.; ZHANG, J.; WANG, H.; YIN, A.; ZHOU, J.; MA, X.; WANG, B. Metal-organic frameworks with photocatalytic bactericidal activity for integrated air cleaning. **Nature Communications**, [s. l.], v. 10, n. 1, p. 1–10, 2019. b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41467-019-10218-9>>

LI, T.; LU, M.; GAO, Y.; HUANG, X.; LIU, G.; XU, D. Double layer MOFs M-ZIF-8@ZIF-67: The adsorption capacity and removal mechanism of fipronil and its metabolites from environmental water and cucumber samples. **Journal of Advanced Research**, [s. l.], v. 24, p. 159–166, 2020. a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jare.2020.03.013>>

LI, X.; YU, S.; LI, K.; MA, C.; ZHANG, J.; LI, H.; CHANG, X.; ZHU, L.; XUE, Q. Enhanced gas separation performance of Pebax mixed matrix membranes by incorporating ZIF-8 in situ inserted by multiwalled carbon nanotubes. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 248, n. May, p. 117080, 2020. b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117080>>

LIDMAN, J.; JONSSON, M.; BERGLUND, Å. M. M. The effect of lead (Pb) and zinc (Zn) contamination on aquatic insect community composition and metamorphosis. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 734, p. 139406, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139406>>

LIU, H.; WANG, H.; ZHOU, X.; FAN, J.; LIU, Y.; YANG, Y. A comprehensive index for evaluating and enhancing effective wastewater treatment in two industrial parks in China. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 230, p. 854–861, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.134>>

LIU, L.; LI, W.; SONG, W.; GUO, M. Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 633, p. 206–219, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.161>>

LONG, S.; ZHAO, L.; LIU, H.; LI, J.; ZHOU, X.; LIU, Y.; QIAO, Z.; ZHAO, Y.; YANG, Y. A Monte Carlo-based integrated model to optimize the cost and pollution reduction in wastewater treatment processes in a typical comprehensive industrial park in China. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 647, p. 1–10, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.358>>

MADON, I.; DREV, D.; LIKAR, J. Long-term risk assessments comparing environmental performance of different types of sanitary landfills. **Waste**

Management, [s. l.], v. 96, p. 96–107, 2019. Disponível em:
<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956053X19304477>>

METCALF, L.; EDDY, H. Wastewater engineering: treatment and reuse. 5. ed. Nova York: McGraw-Hill Education, 2013. 1979 p.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (Brasil). IBAMA. Qualidade do Meio Ambiente. Relatório. Brasília, 2013.

MOGHADAM, P. Z.; LI, A.; WIGGIN, S. B.; TAO, A.; MALONEY, A. G. P.; WOOD, P. A.; WARD, S. C.; FAIREN-JIMENEZ, D. Development of a Cambridge Structural Database Subset: A Collection of Metal-Organic Frameworks for Past, Present, and Future. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 29, n. 7, p. 2618–2625, 2017.

MOHAMED, A.; KROKIDAS, P.; ECONOMOU, I. G. CO₂ selective metal organic framework ZIF-8 modified through ionic liquid encapsulation: A computational study. **Journal of Computational Science**, [s. l.], v. 27, p. 183–191, 2018. Disponível em:
<<https://doi.org/10.1016/j.jocs.2018.05.010>>

MOHAN REDDY, A. J.; KATARI, N. K.; NAGARAJU, P.; MANABOLU SURYA, S. B. ZIF-8, Zn(NA) and Zn(INA) MOFs as chemical selective sensors of ammonia, formaldehyde and ethanol gases. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 241, n. October 2019, p. 122357, 2020. Disponível em:
<<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122357>>

NAGHEDI, R.; ALAVI MOGHADDAM, M. R.; PIADDEH, F. Creating functional group alternatives in integrated industrial wastewater recycling system: A case study of Toos Industrial Park (Iran). **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 257, p. 120464, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120464>>

NETO, A. P.; DE SOUZA BRETZ, J.; MAGALHÃES, F. S.; MANSUR, M. B.; ROCHA, S. D. F. Alternativas para o tratamento de efluentes da indústria galvânica. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s. l.], v. 13, n. 3, p. 263–270, 2008.

ONCEL, M. S.; MUHCU, A.; DEMIRBAS, E.; KOBYA, M. A comparative study of chemical precipitation and electrocoagulation for treatment of coal acid drainage wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 1, n. 4, p. 989–995, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.08.008>>

PENG, Z. xiong; HE, H. jun; YANG, C. ping; ZENG, G. ming; WEN, S.; YAN, Z.; XIANG, H. hong; CHENG, Y.; TARRE, S.; GREEN, M. Biological treatment of wastewater with high concentrations of zinc and sulfate ions from zinc pyrrithione synthesis. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, [s. l.], v. 27, n. 11, p. 2481–2491, 2017. Disponível em:
<[http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60275-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60275-9)>

PINTILIE, L.; TORRES, C. M.; TEODOSIU, C.; CASTELLS, F. Urban wastewater reclamation for industrial reuse: An LCA case study. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 139, p. 1–14, 2016. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.209>>

PROKI, D. **Soil Pollution and Remediation**. [s.l: s.n.].

RASHEED, T.; HASSAN, A. A.; BILAL, M.; HUSSAIN, T.; RIZWAN, K. Metal-organic frameworks based adsorbents: A review from removal perspective of various environmental contaminants from wastewater. **ECSN**, [s. l.], p. 127369, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127369>>

RAVINAYAGAM, V.; REHMAN, S. Zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) doped TiZSM-5 and Mesoporous carbon for antibacterial characterization. **Saudi Journal of Biological Sciences**, [s. l.], v. 27, n. 7, p. 1726–1736, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2020.05.016>>

SABEEN, A. H.; KAMARUDDIN, S. N. B.; NOOR, Z. Z. Environmental impacts assessment of industrial wastewater treatment system using electroless nickel plating and life cycle assessment approaches. **International Journal of Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 16, n. 7, p. 3171–3182, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s13762-018-1974-6>>

SAKAI, R.; MATSUYAMA, T.; IDA, J. Effect of immobilization method and particle size on heavy metal ion recovery of thermoresponsive polymer/magnetic particle composites. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 590, n. December 2019, p. 124499, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124499>>

SCHINTU, M.; MARRUCCI, A.; MARRAS, B.; GALGANI, F.; BUOSI, C.; IBBA, A.; CHERCHI, A. Heavy metal accumulation in surface sediments at the port of Cagliari (Sardinia, western Mediterranean): Environmental assessment using sequential extractions and benthic foraminifera. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 111, n. 1–2, p. 45–56, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.07.029>>

SOFO, A.; ELSHAFIE, H. S.; SCOPA, A.; MANG, S. M.; CAMELE, I. Impact of airborne zinc pollution on the antimicrobial activity of olive oil and the microbial metabolic profiles of Zn-contaminated soils in an Italian olive orchard. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, [s. l.], v. 49, n. October 2017, p. 276–284, 2018.

SURYANARAYANA, C. Suryanarayana_2001_Progress-in-Materials-Science.pdf. **Progress in Materials Science**, [s. l.], v. 46, 2001.

TRIPATHI, A.; RAWAT RANJAN, M. Heavy Metal Removal from Wastewater Using Low Cost Adsorbents. **Journal of Bioremediation & Biodegradation**, [s. l.], v. 06, n. 06, 2015. Disponível em: <<https://www.omicsonline.org/open-access/heavy-metal-removal-from-wastewater-using-low-cost-adsorbents-2155-6199-1000315.php?aid=62852>>

TRIPATHI, N.; CHOPPALA, G.; SINGH, R. S.; HILLS, C. D. Impact of modified chitosan on pore water bioavailability of zinc in contaminated soils. **Journal of Geochemical Exploration**, [s. l.], v. 186, n. December 2017, p. 94–99, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.12.005>>

VARDHAN, K. H.; KUMAR, P. S.; PANDA, R. C. A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], p. 111197, 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167732219317684>>

VAREDA, J. P.; VALENTE, A. J. M.; DURÃES, L. Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 246, n. May, p. 101–118, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.126>>

VYSLOUŽIL, J.; KULICH, P.; ZEMAN, T.; VACULOVÍČ, T.; TVRDOŇOVÁ, M.; MIKUŠKA, P.; VEČEŘA, Z.; STRÁSKÁ, J.; MORAVEC, P.; BALCAR, V. J.; ŠERÝ, O. Subchronic continuous inhalation exposure to zinc oxide nanoparticles induces pulmonary cell response in mice. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, [s. l.], v. 61, n. February, p. 0–9, 2020.

WANG, G.; ZHANG, H.; WANG, J.; LING, Z.; QIU, J. In situ synthesis of chemically active ZIF coordinated with electrospun fibrous film for heavy metal removal with a high flux. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 177, p. 257–262, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2016.11.048>>

WATSON, G. J.; PINI, J. M.; RICHIR, J. Chronic exposure to copper and zinc induces DNA damage in the polychaete *Alitta virens* and the implications for future toxicity of coastal sites. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 243, p. 1498–1508, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.09.091>>

WU, C.; ZHU, X.; WANG, Z.; YANG, J.; LI, Y.; GU, J. Specific Recovery and in Situ Reduction of Precious Metals from Waste to Create MOF Composites with Immobilized Nanoclusters. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 56, n. 47, p. 13975–13982, 2017.

YUAN, J.; MA, Y.; YU, F.; SUN, Y.; DAI, X.; MA, J. Simultaneous in situ nutrient recovery and sustainable wastewater purification based on metal anion- and cation-targeted selective adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 382, n. August 2019, p. 121039, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121039>>

ZHANG, R.; CHEN, T.; ZHANG, Y.; HOU, Y.; CHANG, Q. Health risk assessment of heavy metals in agricultural soils and identification of main influencing factors in a typical industrial park in northwest China. **Chemosphere**, [s. l.], v. 252, p. 126591, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126591>>

ZHENG, X.; ZHANG, Y.; ZOU, L.; WANG, Y.; ZHOU, X.; YAO, L.; WANG, Z.; LI, C.; QIU, Y. Robust ZIF-8/alginate fibers for the durable and highly effective antibacterial textiles. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, [s. l.], v. 193, n. May, p. 1–7, 2020.

ZHOU, H.; YANG, W. T.; ZHOU, X.; LIU, L.; GU, J. F.; WANG, W. L.; ZOU, J. L.; TIAN, T.; PENG, P. Q.; LIAO, B. H. Accumulation of heavy metals in vegetable species planted in contaminated soils and the health risk assessment. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, [s. l.], v. 13, n. 3, 2016.

ZHOU, L.; LI, N.; OWENS, G.; CHEN, Z. Simultaneous removal of mixed contaminants, copper and norfloxacin, from aqueous solution by ZIF-8. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 362, n. November 2018, p. 628–637, 2019.

ZHOU, Y.; WANG, L.; XIAO, T.; CHEN, Y.; BEIYUAN, J.; SHE, J.; ZHOU, Y.; YIN, M.; LIU, J.; LIU, Y.; WANG, Y.; WANG, J. Legacy of multiple heavy metal(loid)s contamination and ecological risks in farmland soils from a historical artisanal zinc smelting area. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 720, p. 137541, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137541>>

Anawar, H. (Ed.), Strezov, V. (Ed.), Abhilash (Ed.). (2020). **Sustainable and Economic Waste Management**. Boca Raton: CRC Press, <https://doi.org/10.1201/9780429279072>

8. ANEXOS

8.1 Anexo I – Relatórios de ensaio 1482.2020.A – V1, 1840.2020.A – V0, 1839.2020.A – V0



Rua João Alfredo, 355 - Fone/Fax (44) 3225-0675
Maringá - PR, 87014-220, E-mail comercial@labsam.com.br
CNPJ 11.898.088/0001-27



Relatório de Ensaio Nº: 1482.2020.A- V.1

01. Dados Contratação:

Solicitante:

Razão Social: Tayla Fisco Garcia
CNPJ/CPF: 077.892.749-02
Proposta Comercial: 566.2020.V0
Contato: Tayla Fisco Garcia **E-mail:** taylafisco@hotmail.com

02. Dados da Amostra fornecida pelo Cliente:

Descrição do Ponto de Coleta: Tanque de Zinco nº 02
Endereço Coleta: Rua Márcilio Dias, 635, Jardim Paraíso - Apucarana/PR CEP: 86812460
Matriz e Origem Amostra: Efluente - Efluente Industrial Bruto
Característica da Amostra: Simples
Data de Coleta: 11/10/2019 17:00:00 **Data de Recebimento:** 14/04/2020 15:33:19
Responsável pela Amostragem: Solicitante **Data Conclusão Amostra:** 22/04/2020

Resultados

| Parâmetros | Resultados Analíticos | CONAMA nº 430/11 | Un | L.Q./ Faixa | Início Ensaio |
|-------------|-----------------------|------------------|------|-------------|---------------|
| Zinco Total | 548,96 | até 5,00 | mg/L | 0,01 | 17/04/2020 |

Referências Metodológicas

| Parâmetros | Metodologia |
|-------------|---|
| Zinco Total | SM 3030/3111B/3111D/3500-K/3500-Na (Metais) |

Legislação: Valores de referência estabelecidos conforme Resolução CONAMA nº 430 de 13 de Maio de 2011., classe -

Referência(s) Normativa(s): - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 23th Edition

Este relatório substitui integralmente o relatório 1482.2020.A- V.0

Legenda

mg/L - Miligrama por Litro,

Relatório de Ensaio tipo A - Ensaio Acreditado conforme ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017

L.Q. - Limite de Quantificação, VMP - Valor Máximo Permitido, N.A. - Não Aplicável

3. Resultados

Este Relatório de Ensaio só pode ser reproduzido por inteiro e sem nenhuma alteração.

Os resultados apresentados são válidos somente para a amostra analisada.

Os valores de incerteza de medição dos ensaios e declarações de conformidade, serão disponibilizados sob solicitação do cliente. Verifique a autenticidade deste documento inserindo o código de verificação que consta no final do documento, no seguinte endereço: <https://labsam.ultralims.com.br/public/validacao/>

Consulte nossas certificações e escopo acreditado no site: www.labsam.com.br

4. Plano de Amostragem

O Plano de Amostragem é composto pelos registros RQ-15, RQ-18, RQ-47 e procedimento POP-LAB-07.



Rua João Alfredo, 355 - Fone/Fax (44) 3225-0675
Maringá - PR, 87014-220, E-mail comercial@labsam.com.br
CNPJ 11.898.088/0001-27



Relatório de Ensaio Nº: 1840.2020.A- V.0

01. Dados Contratação:

Solicitante:

Razão Social: Tayla Fisco Garcia
CNPJ/CPF: 077.892.749-02
Proposta Comercial: 773.2020.V0
Contato: Tayla Fisco Garcia **E-mail:** taylafisco@hotmail.com

02. Dados da Amostra fornecida pelo Cliente:

Descrição do Ponto de Coleta: Laboratório N102 UTFPR-AP - Condição 1
Endereço Coleta: Rua Marcílio Dias,635, Jardim Paraíso - Apucarana/PR **CEP:** 86812460
Matriz e Origem Amostra: Efluente - Efluente Industrial Tratado
Característica da Amostra: Simples
Data de Coleta: 28/04/2020 17:00:00 **Data de Recebimento:** 08/05/2020 15:46:16
Responsável pela Amostragem Solicitante **Data Conclusão Amostra:** 15/05/2020

Resultados

| Parâmetros | Resultados Analíticos | CONAMA nº 430/11 | Un | L.Q./ Faixa | Início Ensaio |
|-------------|-----------------------|------------------|------|-------------|---------------|
| Zinco Total | 0,15 | até 5,00 | mg/L | 0,01 | 11/05/2020 |

Referências Metodológicas

| Parâmetros | Metodologia |
|-------------|---|
| Zinco Total | SM 3030/3111B/3111D/3500-K/3500-Na (Metais) |

Legislação: Valores de referência estabelecidos conforme Resolução CONAMA nº 430 de 13 de Maio de 2011., classe -

Referência(s) Normativa(s): - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 23th Edition

Legenda

mg/L - Miligrama por Litro,

Relatório de Ensaio tipo A - Ensaio Acreditado conforme ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017

L.Q. - Limite de Quantificação, VMP - Valor Máximo Permitido, N.A. - Não Aplicável

3. Resultados

Este Relatório de Ensaio só pode ser reproduzido por inteiro e sem nenhuma alteração.

Os resultados apresentados são válidos somente para a amostra analisada.

Os valores de incerteza de medição dos ensaios e declarações de conformidade, serão disponibilizados sob solicitação do cliente. Verifique a autenticidade deste documento inserindo o código de verificação que consta no final do documento, no seguinte endereço: <https://labsam.ultralims.com.br/public/validacao/>

Consulte nossas certificações e escopo acreditado no site: www.labsam.com.br

4. Plano de Amostragem

O Plano de Amostragem é composto pelos registros RQ-15, RQ-18, RQ-47 e procedimento POP-LAB-07.



Rua João Alfredo, 355 - Fone/Fax (44) 3225-0675
Maringá - PR, 87014-220, E-mail comercial@labsam.com.br
CNPJ 11.898.088/0001-27



Relatório de Ensaio Nº: 1839.2020.A- V.0

01. Dados Contratação:

Solicitante:

Razão Social: Tayla Fisco Garcia
CNPJ/CPF: 077.892.749-02
Proposta Comercial: 773.2020.V0
Contato: Tayla Fisco Garcia **E-mail:** taylafisco@hotmail.com

02. Dados da Amostra fornecida pelo Cliente:

Descrição do Ponto de Coleta: Laboratório N102 UTFPR-AP - Condição 5
Endereço Coleta: Rua Marcílio Dias,635, Jardim Paraíso - Apucarana/PR CEP: 86812460
Matriz e Origem Amostra: Efluente - Efluente Industrial Tratado
Característica da Amostra: Simples
Data de Coleta: 28/04/2020 17:00:00 **Data de Recebimento:** 08/05/2020 15:46:16
Responsável pela Amostragem Solicitante **Data Conclusão Amostra:** 15/05/2020

Resultados

| Parâmetros | Resultados Analíticos | CONAMA nº 430/11 Un | L.Q./ Faixa | Início Ensaio |
|-------------|-----------------------|---------------------|-------------|---------------|
| Zinco Total | 0,16 | até 5,00 mg/L | 0,01 | 11/05/2020 |

Referências Metodológicas

| Parâmetros | Metodologia |
|-------------|---|
| Zinco Total | SM 3030/3111B/3111D/3500-K/3500-Na (Metais) |

Legislação: Valores de referência estabelecidos conforme Resolução CONAMA nº 430 de 13 de Maio de 2011., classe -

Referência(s) Normativa(s): - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 23th Edition

Legenda

mg/L - Miligrama por Litro,

Relatório de Ensaio tipo A - Ensaio Acreditados conforme ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017

L.Q. - Limite de Quantificação, VMP - Valor Máximo Permitido, N.A. - Não Aplicável

3. Resultados

Este Relatório de Ensaio só pode ser reproduzido por inteiro e sem nenhuma alteração.

Os resultados apresentados são válidos somente para a amostra analisada.

Os valores de incerteza de medição dos ensaios e declarações de conformidade, serão disponibilizados sob solicitação do cliente. Verifique a autenticidade deste documento inserindo o código de verificação que consta no final do documento, no seguinte endereço: <https://labsam.ultralims.com.br/public/validacao/>
Consulte nossas certificações e escopo acreditado no site: www.labsam.com.br

4. Plano de Amostragem

O Plano de Amostragem é composto pelos registros RQ-15, RQ-18, RQ-47 e procedimento POP-LAB-07.

8.2 Anexo II – Cotação de insumos químicos para estimativa de custo da aplicação do método LP

- Fornecedor: Shangai Dingkui Biotechnology
Site <https://portuguese.alibaba.com>
Acesso em 16/11/2020 17:30

Início > Todas as Indústrias > Produtos Químicos > Intermediários Orgânicos > Intermediários de Material de Síntese [Se inscrever para o Comércio de Alerta](#)



[Ver imagem maior](#)



Adicionar à Co... Compartilhar

Melhor Preço CAS 693-98 2-Methylimidazole-1

FOB Referência Preço: [Obter Cotação Imediata](#)

>=1 quilogramas
US\$ 1,00

| Tempo de execu... | 1 | 2 - 100 | 101 - 10000 | >10000 |
|------------------------|---|---------|-------------|------------|
| Quantidade(kilogramas) | 1 | 100 | 10000 | >10000 |
| Tempo estimado (dias) | 3 | 5 | 7 | Negociável |

Transação Garantida Proteja as suas encomendas Alibaba.com.
[Alibaba.com Freight](#) | [Compare Rates](#) | [Learn more](#)

Pagamento: Online Transfer

Logística da Alibaba.com · Soluções de inspeção

Para informações sobre preços, personalização de produtos ou outras dúvidas:

[Contatar Fornecedor](#)

[Call US](#)

[deixar Mensagens](#)

Gold Supplier

Shanghai Dingkui Biotechnology...
Trading

92.5% Taxa de Resposta
90,000+ for 77 Transações
82.4% Taxa de entrega dentro do prazo

[Messenger](#)

Detalhes do Produto | Perfil da Empresa | [Informar sobre Atividades S...](#)

Product Description | Packaging & Shipping | Company Information

Visão Geral

Detalhes Rápidos

| | | | |
|-------------------|--------------------------|-------------------|----------------------------------|
| CAS N.º: | 693-98-1 | Outros Nomes: | 2-Methylimidazole |
| MF: | C4H6N2 | EINECS N.º: | 211-765-7 |
| Lugar de origem: | Shanghai, China | Tipo: | Intermédia de material sintético |
| Pureza: | 99% | Marca: | SHDK |
| Número do Modelo: | 693-98-1 | Aplicação: | Syntheses Material Intermediates |
| Aparência: | White crystalline powder | Product name: | 2-Methylimidazole |
| CAS: | 693-98-1 | Molecular Weight: | 82.1 |
| Color: | White | Package: | 25kg / 200kg/ Drum |
| MOQ: | 1 Kg | Brand: | SHDK |
| Storage: | 2-8°C | Melting point: | 142-143 °C(lit.) |
| Boiling point: | 267-268 °C(lit.) | | |

Embalagem e entrega

Embalagem Um kg dentro de um saco, 25 kg em um tambor ou como suas exigências.

Imagem de exemplo:

| Tempo de execuã... | Quantidade(Kilograms) | 1 - 1 | 2 - 100 | 101 - 10000 | >10000 |
|-----------------------|-----------------------|-------|---------|-------------|-----------------|
| Tempo estimado (dias) | | 3 | 5 | 7 | A ser negociado |

Para informações sobre preços, personalização de produtos ou outras dúvidas:

[Contatar Fornecedor](#)

[Call US](#)

[deixar Mensagens](#)

Gold Supplier

Shanghai Dingkui Biotechnology...
Trading

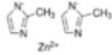
92.5% Taxa de Resposta
90,000+ for 77 Transações
82.4% Taxa de entrega dentro do prazo

[Messenger](#)

- Fornecedor: SigmaAldrich
Site: <https://www.sigmaaldrich.com>
Acesso em 16/11/2020 17:00

Basolite® Z1200


1 Resultado de Produto | Critério da Combinação Descrição, Nome de Produto



Synonym: **2-Methylimidazole zinc salt, ZIF-8**

Empirical Formula (Hill Notation): **C₈H₁₀N₄Zn** | Molecular Weight: **227.58** | CAS Number: **59061-53-9**

691348

produced by BASF 

Sigma-Aldrich

[SDS](#) [Fechar](#)

| SKU - Tamanho da Embalagem | Disponibilidade | Tamanho de Embalagem | Preço (BRL) | Quantidade | |
|----------------------------|---|----------------------|-------------|------------|---------------------|
| 691348-10G | ✔ Previsão de entrega em 15.12.20 | 10 g | 2,646.00 | 0 | ★ i |
| 691348-100G | ✔ Previsão de entrega em 22.12.20 | 100 g | 9,834.00 | 0 | ★ i |
| 691348-500G | ✔ Disponível para enviar no 21.12.20 - DE | 500 g | 31,771.00 | 0 | ★ i |

Bulk orders?

ADICIONAR AO CARRINHO