UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

PAULA ALIPRANDINI

**Estudo da bio sorção de cianeto de mercúrio gerado na mineração artesanal do ouro
visando a descontaminação de águas residuais**

São Paulo
2021

PAULA ALIPRANDINI

**Estudo da bio sorção de cianeto de mercúrio gerado na mineração artesanal do ouro
visando a descontaminação de águas residuais**

Versão corrigida

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a obtenção do
título de Doutora em Ciências

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientadora: Profa. Dra. Denise Croce
Romano Espinosa

Coorientadora: Dra. Tatiana Scarazzato

São Paulo
2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 20 de setembro de 2021

Assinatura do autor: Paula Aliprandini

Assinatura do orientador: [assinatura]

Catálogo-na-publicação

Aliprandini, Paula

Estudo da bioabsorção de cianeto de mercúrio gerado na mineração artesanal do ouro visando a descontaminação de águas residuais / P. Aliprandini, T. Scarazzato, D. C. R. Espinosa -- versão corr. -- São Paulo, 2021. 212 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Adsorção 2.Casca de banana 3.Ciano-complexos de metais
4.Tratamento de águas residuais 5.Garimpo I.Universidade de São Paulo.
Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t. III.Scarazzato,
Tatiana IV.Espinosa, Denise Croce Romano

PAULA ALIPRANDINI

**Estudo da bio sorção de cianeto de mercúrio gerado na mineração artesanal do ouro
visando a descontaminação de águas residuais**

Versão corrigida

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a obtenção do
título de Doutora em Ciências

São Paulo
2021

Dedico este trabalho aos meus pais,
Rosimar e Paulo, e ao meu irmão
Eduardo, pelo incentivo e apoio
incondicionais.

AGRADECIMENTOS

Essa tese jamais teria acontecido sem o apoio e a participação de inúmeras pessoas. Obrigada a todos que direta ou indiretamente participaram dessa jornada:

À Profa. Dra. Denise Croce Romano Espinosa pela orientação e acompanhamento na realização desse trabalho.

À Dra. Tatiana Scarazzato pela ajuda e orientação durante o estudo, mas, principalmente, pela amizade, companheirismo, apoio e incentivo em me tornar uma pesquisadora e uma pessoa melhor.

Ao Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório pela disponibilidade e ajuda para que o trabalho fosse desenvolvido.

Aos meus pais, Rosimar e Paulo Aliprandini, pelo incondicional incentivo ao estudo e à busca pelo conhecimento, e pelo apoio para que eu alcançasse os meus objetivos. Ao meu irmão Eduardo Aliprandini, que é a minha referência e exemplo de pesquisador.

Ao Cícero Marcelo Luciano Tavares por ser um porto seguro nesses últimos dois anos, pelo apoio, carinho, paciência e incentivo.

À Ana Carolina Fadel Dalsin que, além de amiga e um apoio pessoal, foi fundamental na execução e desenvolvimento desse estudo.

Aos amigos incríveis que levo no coração e que tornaram essa jornada mais leve: Amzy T. Vallenar Arévalo, Ana Eluiza E. da Cunha Domingos, Carlos G. Alvarez Rosário, Daniella C. Buzzi, Gabriel Machado, Hugo Hashimoto, Isadora D. Perez, Jaqueline Benvenuti, Jorge L. Coleti, Juliana B. Santos, Laura Hanada Ono, Lidiane M. de Andrade, Luiz Henrique Moura de Amorim, Mónica M. Jiménez Correa, Raquel Húngaro Costa, Tatiane Benvenuti, Victor B. Telles e Yara Marinatto Vieira.

À Samantha Filippon, ao Patrique Espindola e, claro, à Flora Filippon Espindola.

À Luriko Nakayama.

Ao Prof. Dr. Marcello M. Veiga e ao Dr. Bruce G. Marshall pela ajuda ao longo do trabalho. Ao Projeto Comunica pertencente à *Fundacion Agriteam*

À Bianca de Paula Ramos e a UNESP pelo fornecimento dos biossorventes.

Ao Prof. Dr. Maurício G. Bergerman pelas contribuições para o estudo.

Ao Programa de pós-graduação do departamento de Engenharia Química, à Escola Politécnica e à Universidade de São Paulo.

Aos demais colegas, funcionários e professores do LAREX e da USP.

À Lumex Instruments pela parceria no desenvolvimento desse estudo.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo Projeto Universal número 426816/2018-8. À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo suporte financeiro através do projeto temático 2012/51871-9.

Poeminho do Contra

Todos estes que aí estão
Atravancando meu caminho,
Eles passarão...
Eu passarinho!

(Mario Quintana)

RESUMO

A mineração artesanal do ouro gera inúmeros impactos sociais, ambientais e de saúde pública. Destaca-se nesse contexto a contaminação ambiental por mercúrio na forma solúvel de cianeto de mercúrio ($\text{Hg}(\text{CN})_2$) despejado nos corpos d'água próximos as minas. O presente trabalho tem como objetivo avaliar um meio de remoção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ de soluções provenientes de minas artesanais de ouro localizadas na América Latina, utilizando bioissorventes. Para isso, foram selecionados quatro bioissorventes: casca de banana, casca de maracujá, casca de ovo e penas de galinha. Na avaliação inicial, foi determinado que a casca de banana apresentou isoterma de adsorção do tipo favorável e, portanto, foi o bioissorvente escolhido para o estudo. Ensaio em bancada para avaliação da temperatura de secagem do bioissorvente, dosagem, tempo de equilíbrio e influência de interferentes na adsorção do cianeto de mercúrio foram realizados. Além disso, águas residuais provenientes de duas minas artesanais de ouro foram caracterizadas quanto à concentração de $\text{Hg}(\text{CN})_2$, cianeto de ouro ($\text{Au}(\text{CN})_2^-$), cianeto livre (CN^-) e outros metais em solução. Também foi avaliada a necessidade de adição de agentes oxidantes do CN^- antes da adsorção, bem como a viabilidade do processo de adsorção utilizando agitação mecânica, simulando um processo similar aos utilizados nas minas. Por fim, foram propostos meios de destinação final do bioissorvente carregado com $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Modelos de isotermas de equilíbrio, modelos cinéticos e avaliação por meio de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por refletância total atenuada (FTIR-ATR) foram usados na avaliação do mecanismo de adsorção e das interações adsorvente-adsorvato. Os estudos também foram realizados comparativamente em carvão ativado moído. Os resultados mostraram que o uso de casca de banana pode ser uma alternativa viável para a remoção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ presente nas soluções da mineração artesanal do ouro, especialmente por sua facilidade de aplicação, custo, tempo de equilíbrio, capacidade de adsorção e seletividade, não adsorvendo o $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, tornando o bioissorvente mais vantajoso do que o carvão ativado. Além disso, promove a economia circular da casca de banana, pois proporcionar um uso para o material, antes descartado. No entanto, foi determinada a necessidade de pré-tratamento da solução utilizando hipoclorito de sódio para a oxidação do cianeto livre para cianato (CNO^-). A presença de hipoclorito também promoveu adsorção sinérgica do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ na casca de banana. Considerando a solução sintética baseada na água residual da mineração artesanal do ouro após a adição de hipoclorito de sódio, foi estabelecido que o mecanismo de adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ foi do tipo química em monocamada, sendo que a ligação adsorvente-adsorvato ocorreu pelo cianeto do complexo nos grupos funcionais superficiais da casca de banana. Portanto, sugere-se que o tratamento de soluções contendo $\text{Hg}(\text{CN})_2$ seja feito utilizando casca de banana seca entre 100 e 150°C como bioissorvente. Além disso, é necessária a adição prévia de hipoclorito de sódio para a oxidação do CN^- , considerando 352% da razão estequiométrica para a dissociação dos complexos fracos de cianeto e oxidação do cianeto livre para CNO^- . Para cada litro de solução contendo 19mg/L de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ a ser tratada, 4,22g de casca de banana foram calculados como necessários, considerando a capacidade de adsorção do bioissorvente nas condições avaliadas. Ao final do processo, sugere-se a imobilização físico-química como método de destinação final do bioissorvente carregado com $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

Palavras-chave: Adsorção, casca de banana, ciano-complexos de metais, tratamento de águas residuais, garimpo.

ABSTRACT

Artisanal gold mining is responsible for numerous social, environmental, and public health impacts. The environmental contamination caused by mercury in its soluble form of mercury cyanide ($\text{Hg}(\text{CN})_2$) is noteworthy, mainly because it is discharged into water bodies near the mining areas. The present work aims to evaluate a method to remove $\text{Hg}(\text{CN})_2$ from solutions based on wastewaters from artisanal gold mines located in Latin America, using biosorbents. For this purpose, four biosorbents were selected: banana peel, yellow passion fruit peel, eggshell and chicken feathers. From the initial evaluation, it was determined that banana peel showed favorable adsorption isotherm type and, therefore, it was the chosen biosorbent for the study. Batch experiments were performed to evaluate: biosorbent drying temperature, dosage, equilibrium time, and the influence of interferences on mercury cyanide adsorption. In addition, wastewater from two artisanal gold mines were characterized regarding their concentration of $\text{Hg}(\text{CN})_2$, gold cyanide ($\text{Au}(\text{CN})_2^-$), free cyanide (CN^-) and other metals in solution. The addition of oxidizing agents to CN^- prior to adsorption was evaluated, as well as the feasibility of the adsorption process using mechanical agitation, simulating a process similar to those used in mines. Equilibrium isotherm models, kinetic models, and evaluation by attenuated total reflection Fourier transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopy were used to evaluate the adsorption mechanism and adsorbent-adsorbate interactions. The studies were also done comparatively on activated carbon. Finally, final disposal methods of the loaded $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -biosorbent were proposed. The results showed that the use of banana peel can be a viable alternative for the removal of $\text{Hg}(\text{CN})_2$ present in artisanal gold mining solutions. Banana peel is notable for its ease of application and advantages over cost, equilibrium time, adsorption capacity and selectivity. The $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ was not adsorbed by the biosorbent, which makes it more advantageous than activated carbon. In addition, it promotes the circular economy of the banana peel, by providing a use for the material, previously discarded. However, chemical pretreatment of the solution using sodium hypochlorite was recommended for oxidation of free cyanide to cyanate (CNO^-). Besides, the addition of hypochlorite promoted synergistic adsorption of $\text{Hg}(\text{CN})_2$ on the banana peel. Considering the solution based on wastewater and after the addition of sodium hypochlorite, the adsorption mechanism of $\text{Hg}(\text{CN})_2$ on banana peel was determined to be chemical type, monolayer, and the binding is formed between the cyanide in the complex and the surface functional groups of the banana peel. Therefore, it is suggested that the treatment of solutions containing $\text{Hg}(\text{CN})_2$ should be done using banana peel dried between 100 and 150°C as a biosorbent. Furthermore, the prior addition of sodium hypochlorite is necessary considering 352% of the stoichiometric ratio, allowing the dissociation of weak cyanide complexes and the oxidation of free cyanide to CNO^- . For each liter of solution to be treated, with a concentration of 19mg/L of $\text{Hg}(\text{CN})_2$, 4.22g of banana peel was calculated as the necessary dosage, considering the adsorption capacity of the biosorbent under the evaluated conditions. At the end of the process, physicochemical immobilization is suggested as a final disposal method for the biosorbent loaded with $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

Keywords: Adsorption, banana peel, cyano-metal complexes, wastewater treatment, *garimpo*.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Etapas do processo de mineração artesanal do ouro.	25
Figura 2: Diagrama simplificado do Processo <i>Merrill-Crowe</i>	26
Figura 3: Consumo de mercúrio por país para utilização na mineração artesanal de ouro	28
Figura 4: Fluxograma da destinação adequada de resíduos contendo mercúrio.	31
Figura 5: Formação de HCN em água em função do pH.	34
Figura 6: Diagrama de Pourbaix para o sistema cianeto-água	37
Figura 7: Tecnologias disponíveis e usadas para a remoção de poluentes em efluentes	40
Figura 8: Descrição do processo de adsorção.....	41
Figura 9: Etapas do processo de adsorção	41
Figura 10: Diferentes tipos de isotermas de adsorção	45
Figura 11: Identificação dos três estágios de adsorção para um sistema cobre-resina quelante pelo modelo cinético difusão intrapartícula.	54
Figura 12: Partes das penas de galinha.....	75
Figura 13: Representação esquemática da curva de pH_{PCZ} obtida pelo método da adição de sal	78
Figura 14: Sequência experimental para os ensaios de adsorção em batelada. 1) Preparação da solução sintética 2) Pesagem da massa de adsorvente 3) Contato da solução sintética com o adsorvente 4) Agitação em agitador horizontal tipo <i>shaker</i> em velocidade e temperatura controlada 5) análise química.	80
Figura 15: Fluxograma das etapas de estudo para a adsorção do $Hg(CN)_2$ utilizando o carvão ativado (C) e o biossorvente selecionado (B).	82
Figura 16: Estudo da adsorção de $Hg(CN)_2$ utilizando agitador mecânico, simulando a aplicação do processo em tanques de agitação	89
Figura 17: Adsorventes avaliados no estudo da adsorção de $Hg(CN)_2$, posterior à preparação: (a) carvão ativado, (b) casca de banana, (c) casca de maracujá, (d) casca de ovo, (e) penas de galinha (f) e raques e barbas separados e cortados das penas de galinha.	94
Figura 18: Perfis da distribuição granulométrica e da curva de distribuição acumulada obtidos pela análise por difração a laser para os materiais na forma de pó: (a) carvão ativado, (b) casca de banana, (c) casca de maracujá e (d) casca de ovo.....	96
Figura 19: Curvas de pH_{PCZ} para os adsorventes carvão ativado, casca de banana, casca de maracujá, casca de ovo e penas de galinha.	98
Figura 20: Espectro de FTIR-ATR para a casca de banana, casca de maracujá, casca de ovo e penas de galinha.....	99
Figura 21: Diagrama teórico de especiação em função do pH e da concentração das espécies (a) e da fração de cada espécie (b) formadas para a solução contendo mercúrio e cianeto total na concentração 1,0mg/L e 0,50mg/L, respectivamente.....	102

Figura 22: Espectro obtido a partir da varredura de comprimentos de onda entre 190 e 400nm, utilizando o espectrofotômetro UV-Vis, para a identificação do pico de absorbância para o complexo de cianeto de mercúrio e do mercúrio na forma iônica em meio básico.	104
Figura 23: Imagem obtida por elétrons retroespalhados utilizando o microscópio eletrônico de varredura para os adsorventes antes e após o contato com a solução de estudo....	106
Figura 24: Isotermas de adsorção para avaliação da adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ nos biossorventes: casca de banana, casca de maracujá, casca de ovos e penas de galinha e no carvão ativado.	108
Figura 25: Avaliação da porcentagem de adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ em função da dosagem dos adsorventes.	110
Figura 26: Avaliação do tempo de equilíbrio para a adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ na casca de banana e no carvão ativado em função da capacidade de adsorção.	112
Figura 27: Análise termogravimétrica para a casca de banana aquecida entre 25°C e 800°C, taxa de aquecimento 10°C/min com fluxo de ar 20mL/min.	113
Figura 28: Espectro de FTIR-ATR comparativo para a casca de banana seca a 100°C, 150°C, 200°C e 230°C.	114
Figura 29: Porcentagem de adsorção e capacidade de adsorção para o $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e porcentagem de adsorção para o CN^- em função da concentração de CN^- em solução na casca de banana.	115
Figura 30: Porcentagem de adsorção e capacidade de adsorção para o $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e a porcentagem de adsorção para o CN^- a partir da variação da concentração de CN^- em solução para o carvão ativado.	116
Figura 31: Diagrama teórico de especiação em função do pH e do logaritmo da concentração das espécies formadas (a) e da fração de cada espécie (b) para a solução contendo 1,26mg/L $\text{Hg}(\text{CN})_2$, 1,13mg/L $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ e 0,25mg/L.	119
Figura 32: Espectro UV-Vis para a identificação do λ máximo para os complexos de cianeto na solução contendo $\text{Au}(\text{CN})_2^-$	120
Figura 33: Capacidade de adsorção e porcentagem de adsorção de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ e $\text{Hg}(\text{CN})_2$ para a variação da concentração de ouro na casca de banana.	121
Figura 34: Capacidade de adsorção e porcentagem de adsorção de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ e $\text{Hg}(\text{CN})_2$ para a variação da concentração de ouro no carvão ativado.	122
Figura 35: Avaliação da adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ das soluções sintéticas baseadas nas águas residuais para a casca de banana em função da variação da dosagem do biossorvente.	128
Figura 36: Espectro UV-Vis para a identificação do pico de absorbância para as soluções: (a) $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e CN^- , CN^- após a oxidação com H_2O_2 e CN^- após a oxidação com NaOCl ; (b) $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e CN^- , CN^- antes da adição de NaOCl e CN^- após a adição de NaOCl	132
Figura 37: Diagrama teórico de especiação em função do pH e da concentração das espécies (a) e da fração de cada espécie (b) formadas para a solução contendo $\text{Hg}(\text{CN})_2$, CNO^- e excesso de NaOCl	134

Figura 38: Avaliação da oxidação do CN^- a partir da adição de NaOCl numa solução sintética contendo 19mg/L de $\text{Hg}(\text{CN})_2$, 1,8mg/L de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ e 1g/L de CN^- para a adsorção em casca de banana	135
Figura 39: Capacidade de adsorção para o $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ em função da porcentagem de hipoclorito comercial usado na oxidação do CN^- para a casca de banana.	136
Figura 40: Capacidade de adsorção e porcentagem de adsorção na casca de banana, para 19mg/L de $\text{Hg}(\text{CN})_2$, após oxidação de 1g/L de CN^- pela adição de hipoclorito de sódio em excesso, utilizando agitação mecânica, em função da variação da dosagem e do tempo de equilíbrio	140
Figura 41: Estudo da dessorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ da casca de banana usando diferentes concentrações de solução de NaOH.	142
Figura 42: Curvas de TG, DTG e DTA para a análise termogravimétrica da casca de banana antes e após a adsorção com $\text{Hg}(\text{CN})_2$	143
Figura 43: Ajuste dos modelos de isothermas de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson e Temkin para os dados experimentais da solução de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ sem a presença de CN^- para casca de banana	150
Figura 44: Ajuste dos modelos de isothermas de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson e Temkin aos dados experimentais para a solução de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ sem a presença de CN^- para o carvão ativado	152
Figura 45: Modelo de isoterma Fator-P ajustado aos dados experimentais para a adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ em solução contendo CN^- oxidado para os adsorventes carvão ativado e casca de banana.	154
Figura 46: Cinética para a adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 1,26mg/L e 0,25mg/L de CN^- (a) e 19mg/L após a oxidação do CN^- pela adição de hipoclorito de sódio (b) ajustado aos modelos pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem para a casca de banana e para o carvão ativado	156
Figura 47: Cinética para a adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 1,26mg/L e 0,25mg/L de CN^- (a) e 19mg/L após a oxidação do CN^- pela adição de hipoclorito de sódio (b) ajustado ao modelo de difusão intrapartícula para a casca de banana e o para o carvão ativado	157
Figura 48: Imagem obtida por elétrons retroespalhados utilizando o microscópio eletrônico de varredura do carvão ativado e o espectro dos elementos presentes no ponto indicado obtido pela análise de espectroscopia por energia dispersiva.	160
Figura 49: Análise FTIR-ATR para a casca de banana em comparação com a casca de banana carregada com Hg^{2+} , CN^- e $\text{Hg}(\text{CN})_2$ para o comprimento de onda entre (a) 4000 e 400cm^{-1} e (b) 2000 e 400cm^{-1}	163
Figura 50: Análise FTIR-ATR para a casca de banana em comparação com a casca de banana carregada com $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e $\text{Hg}(\text{CN})_2$ mais CN^- e hipoclorito de sódio para o comprimento de onda entre (a) 4000 e 400cm^{-1} e (b) 400 e 2000cm^{-1}	165
Figura 51: Interação do cianeto livre em meio aquoso a partir da adsorção em grupos carboxílicos preentes em compostos orgânicos	171
Figura 52: Interação entre o isocianato e uma fase orgânica durante a adsorção.	171
Figura 53: Fluxograma proposto para o tratamento das águas residuais da mineração artesanal do ouro contendo $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e CN^- utilizando casca de banana como biossorvente.	173

Figura 54: Reportagem divulgada no site do jornal Estadão em 10 de fevereiro de 2021 em que publica a permissão do uso de mercúrio em atividades de exploração do ouro no estado de Roraima.....	201
Figura 55: Reportagem divulgada no site de notícias G1 em 06 de dezembro de 2020 evidenciando o desmatamento da Amazônia provocado pelo garimpo nos últimos anos	202
Figura 56: Série produzida pelo Jornal da Record em setembro de 2019 mostrando as consequências do mercúrio para as comunidades que moram próximas aos garimpos).	203
Figura 57: Reportagem divulgada no site do jornal Estadão em 15 de maio de 2021 divulgando o impacto para os índios provocados pelo garimpo na região	203
Figura 58: Reportagem divulgada no site do jornal O Globo em 25 de março de 2021 relatando o avanço do garimpo em terras protegidas dos Yanomamis.	204
Figura 59: Reportagem divulgada no site do Instituto Socioambiental em 23 de março de 2016 comprovando a contaminação dos indígenas Yanomamis por mercúrio	204
Figura 60: Reportagem divulgada no site do jornal O Globo em 30 de maio de 2021 mostrando a invasão e destruição das terras indígenas dos Mundurukus	205
Figura 61: Estudo divulgado no site da Fundação Osvaldo Cruz em 26 de novembro de 2020 mostrando o estudo que avaliou a contaminação por mercúrio dos índios Mundurukus	205
Figura 62: Foto divulgada por uma agência ligada a NASA em 7 de fevereiro de 2021 mostrando os poços de prospecção dos garimpos em terras da Amazônia peruana	206
Figura 63: Reportagem divulgada pelo site de notícias The World em 25 de maio de 2021 mostrando a violência causada nas regiões de garimpos entre índios e garimpeiros na disputa de terras.	207
Figura 64: Ferramenta de cálculo do impacto do garimpo divulgada no site Valor Financeiro em 10 de junho de 2021	208
Figura 65: Ferramenta desenvolvida em parceria da CSF com o Ministério Público Federal para avaliar o valor monetário do impacto do garimpo	209
Figura 66: Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-CN-H ₂ O a 25°C.....	212

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Exemplos de aplicação de bioissorventes para a remoção de Hg^{2+} e para a remoção de poluentes e metais usando casca de banana, casca de maracujá, casca de ovo e penas de galinha como bioissorventes.	62
Tabela 2: Soluções sintéticas utilizadas para a construção das isotermas de adsorção dos bioissorventes em estudo.	83
Tabela 3: Concentrações das soluções sintéticas contendo $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e CN^- para a determinação das isotermas de adsorção.	92
Tabela 4: Caracterização dos adsorventes a partir da análise de distribuição granulométrica e os respectivos valores de D_{10} , D_{50} e D_{90} , análise da área superficial específica e volume do poro (BET-BJH), potencial de carga zero (pH_{PCZ}) e número de iodo.	95
Tabela 5: Valores dos coeficientes de distribuição K_d para os adsorventes avaliados considerando a variação da concentração de $\text{Hg}(\text{CN})_2$	109
Tabela 6: Razão da capacidade de adsorção ($R_{q,\text{Hg}}$) e seletividade do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ($S_{\text{Hg}/\text{CN}}$) para a casca de banana e para o carvão ativado em função da variação da concentração de CN^-	117
Tabela 7: Cálculo da razão da capacidade de adsorção e da seletividade do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ para a casca de banana e para o carvão ativado na presença de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$	123
Tabela 8: Seletividade dos adsorvatos para o carvão ativado e a casca de banana para um sistema ternário de 1,26mg/L de $\text{Hg}(\text{CN})_2$, 1,13mg/L de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ e 1,0 mg/L de CN^- ...	124
Tabela 9: Caracterização de duas soluções reais provenientes de mineração artesanal de ouro na Colômbia (<i>Entable Andres</i> e <i>Entable Fernando</i>) quanto a presença de metais por ICP-OES, além da concentração de CN^- e pH da solução.	127
Tabela 10: Avaliação da porcentagem e capacidade de adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$, porcentagem de oxidação do CN^- e variação do pH da solução antes e após a oxidação a partir da adição de H_2O_2 e NaOCl em excesso para as soluções sintéticas contendo 19mg/L e 0,05mg/L de $\text{Hg}(\text{CN})_2$	130
Tabela 11: Avaliação da capacidade de adsorção e da porcentagem de adsorção para a casca de banana e o carvão ativado comparativamente entre soluções de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ com e sem a presença de cianato para a dosagem de 2g/L de adsorvente	137
Tabela 12: Avaliação das vantagens e limitações das técnicas avaliadas para a destinação para a casca de banana carregada com $\text{Hg}(\text{CN})_2$	148
Tabela 13: Parâmetros obtidos a partir da modelagem das isotermas de equilíbrio para a adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ para a casca de banana sem a presença de CN^-	150
Tabela 14: Parâmetros obtidos a partir da modelagem das isotermas de equilíbrio para a adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ para o carvão ativado sem a presença de CN^-	152
Tabela 15: Parâmetros obtidos a partir da modelagem da isoterma Fator-P para a adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ os adsorventes carvão ativado e casca de banana.	154
Tabela 16: Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos para a adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 1,26mg/L e 0,25mg/L de CN^- e 19mg/L após a oxidação do CN^- pela adição de hipoclorito de sódio para a casca de banana e para o carvão ativado	158

Tabela 17: Exemplos de estudos de adsorção comparativos entre bio sorventes com e sem pré-tratamento químico superficial.....	169
Tabela 18: Avaliação da precipitação dos metais complexados pela adição de hipoclorito de sódio comercial. Posterior avaliação da capacidade de adsorção e porcentagem de adsorção dos metais remanescentes na casca de banana.....	211

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	17
2.	REVISÃO DA LITERATURA.....	21
2.1	A importância da exploração do ouro.....	21
2.2	O processo de mineração do ouro.....	22
2.3	Mineração artesanal do ouro	22
2.3.1	O mercúrio: uso na mineração, impactos e remediação.....	24
2.3.2	O cianeto: uso na mineração, impactos e remediação.....	33
2.4	Tratamento de efluentes – adsorção.....	39
2.5	Fatores que afetam a adsorção.....	42
2.6	Estudo da adsorção	44
2.6.1	Modelos de isotermas de equilíbrio de adsorção.....	46
2.6.2	Modelos cinéticos de adsorção.....	52
2.6.3	Adsorção com multielementos.....	54
2.7	Carvão ativado	57
2.8	Adsorventes alternativos – Biossorventes	59
2.9	Dessorção química.....	67
2.10	Problemática e hipótese de tese.....	68
3.	OBJETIVOS.....	72
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	74
4.1	Preparação e caracterização dos adsorventes	74
4.1.1	Análise granulométrica e área superficial específica.....	75
4.1.2	Número de iodo.....	76
4.1.3	Potencial de carga zero - pH_{PCZ}	77
4.1.4	Identificação dos grupos funcionais.....	78
4.2	Avaliação da solução de trabalho – $Hg(CN)_2 + CN^-$	78
4.2.1	Influência da solução de trabalho na morfologia dos adsorventes.....	79
4.3	Estudos da adsorção de $Hg(CN)_2$	79
4.4	TÓPICO I: Estudos preliminares de seleção do biossorvente e avaliação de interferentes para adsorção de $Hg(CN)_2$ em solução aquosa	83
4.4.1	Escolha do biossorvente.....	83
4.4.2	Dosagem de adsorvente.....	84
4.4.3	Tempo de equilíbrio de adsorção.....	84
4.4.4	Influência da temperatura de secagem do biossorvente.....	84
4.4.5	Avaliação de interferentes na seletividade do biossorvente para o $Hg(CN)_2$	85

4.5 TÓPICO II: Estudo da bioissorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ baseado em soluções reais de mineração artesanal do ouro	87
4.5.1 Caracterização das soluções reais	87
4.5.2 Oxidação do CN^-	87
4.6 TÓPICO III: Avaliação da adsorção de cianeto de mercúrio utilizando agitação mecânica simulando os tanques de agitação	89
4.7 TÓPICO IV: Avaliação da destinação do bioissorvente após adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$	90
4.7.1 Estudo da dessorção química do $\text{Hg}(\text{CN})_2$	90
4.7.2 Estudo da decomposição térmica do bioissorvente selecionado carregado com $\text{Hg}(\text{CN})_2$	91
4.8 TÓPICO V: Avaliação do mecanismo de adsorção entre os adsorventes e o $\text{Hg}(\text{CN})_2$	91
4.8.1 Modelagem das isotermas de equilíbrio para a adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$	91
4.8.2 Modelagem cinética para a adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$	92
4.8.3 Estudo da adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ no bioissorvente por FTIR-ATR	93
5. RESULTADOS	94
5.1 Caracterização dos adsorventes	94
5.2 Avaliação da solução de trabalho – $\text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{CN}^-$	100
5.2.1 Influência da solução de trabalho na morfologia dos adsorventes	105
5.2.2 Discussão da caracterização e avaliação da solução de trabalho	107
5.3 TÓPICO I: Estudos preliminares de seleção do bioissorvente e avaliação de interferentes para adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ em solução aquosa	108
5.3.1 Escolha do bioissorvente	108
5.3.2 Dosagem de adsorvente	110
5.3.3 Tempo de equilíbrio de adsorção	111
5.3.4 Influência da temperatura de secagem do bioissorvente	113
5.3.5 Avaliação de interferentes na seletividade do bioissorvente para o $\text{Hg}(\text{CN})_2$	115
5.3.6 Discussão dos resultados: Tópico I	125
5.4 TÓPICO II: Estudo da bioissorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ baseado em soluções reais de mineração artesanal do ouro	126
5.4.1 Caracterização das soluções reais	126
5.4.2 Oxidação do CN^-	129
5.4.3 Discussão dos resultados: Tópico II	138
5.5 TÓPICO III: Avaliação da adsorção de cianeto de mercúrio utilizando agitação mecânica simulando os tanques de agitação	139
5.6 TÓPICO IV: Avaliação da destinação do bioissorvente após adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$	141

5.6.1 Estudo da dessorção química do $\text{Hg}(\text{CN})_2$	141
5.6.2 Estudo da decomposição térmica do biossorvente selecionado carregado com $\text{Hg}(\text{CN})_2$	143
5.6.3 Estudo da imobilização físico-química.....	145
5.6.4 Discussão resultados: Tópico IV.....	146
5.7 TÓPICO V: Estudo das interações entre os adsorventes e o $\text{Hg}(\text{CN})_2$	149
5.7.1 Modelagem das isotermas de equilíbrio para a adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$	149
5.7.2 Modelagem cinética para a adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$	154
5.7.3 Estudo da adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ nos adsorventes por FTIR-ATR.....	161
5.7.4 Discussão resultados: Tópico V.....	166
6. CONSIDERAÇÕES SOBRE O ESTUDO DA ADSORÇÃO DO $\text{Hg}(\text{CN})_2$ NA CASCA DE BANANA.....	173
7. CONCLUSÕES.....	177
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	180
APÊNDICE A – Recortes da problemática.....	201
APÊNDICE B – Estudo preliminar da adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ em amostra real.....	210

1. INTRODUÇÃO

O uso do mercúrio como método extrativo para a recuperação de ouro pode ser considerado uma das primeiras formas de extração desenvolvidas pela humanidade (KOZIN; HANSE, 2013; MARSDEN; HOUSE, 2006). Pela fácil ligação entre ouro e mercúrio, a utilização dessa técnica ainda é utilizada como forma de extração do ouro em minas artesanais, mesmo havendo novas e mais eficientes tecnologias para isso. No entanto, devido à falta de conhecimento, à rudimentariedade do processo e manuseio e ao descarte inadequado dos rejeitos contaminados, a mineração artesanal do ouro é considerada uma das principais atividades econômicas responsáveis pela contaminação dos ecossistemas aquáticos por mercúrio (DRACE *et al.*, 2012; DRACE; KIEFER; VEIGA, 2016; GUNSON; VEIGA, 2004; MARSHALL *et al.*, 2020).

Esforços mundiais estão sendo feitos para eliminar e reduzir o uso e, conseqüentemente, os impactos causados pelo mercúrio ao meio ambiente, aos trabalhadores e às pessoas atingidas direta ou indiretamente por ele (ESDAILE; CHALKER, 2018; NIESENBAUM, 2020; UNEP, 2012, 2013). A contaminação por mercúrio, seja pela forma oral ou respiratória, causa problemas, principalmente, renais e neurológicos (MARSHALL *et al.*, 2020; UNEP, 2013; VEIGA; ANGELOCI-SANTOS; MEECH, 2014). Ainda, uma vez presente no organismo dos seres vivos, não é eliminado e tende a bioacumular na cadeia alimentar.

Apesar dos esforços, a mineração artesanal de ouro engloba um problema social, cultural, ambiental e econômico que envolve um processo de educação dos mineiros. Segundo órgãos internacionais, os países onde a prática de mineração usando mercúrio ainda ocorre apresentam regulamentações precárias quanto ao tratamento do mercúrio (UNEP, 2012). Além disso, nos últimos anos, devido ao aumento do preço do ouro, a atividade mineradora artesanal tem se intensificado (NIESENBAUM, 2020; SIQUEIRA-GAY; SÁNCHEZ, 2021) e, por consequência, os problemas atrelados a esse processamento. Enquanto isso, vê-se a necessidade de procedimentos de remediação para tratamento dos locais contaminados (VEIGA; MEECH, 1995).

No APÊNDICE A foi feito um levantamento de algumas notícias dos últimos anos vinculadas em meios de comunicação nacionais e internacionais sobre a mineração artesanal de ouro. O enfoque principal dessa amostragem foram os impactos dessa atividade nos locais onde ela ocorre e, principalmente, contextualizar a problemática considerando o âmbito não acadêmico e sim, como são divulgadas essas informações para a sociedade geral.

Na mineração artesanal do ouro, o problema da poluição do mercúrio é potencializado pela presença de cianeto, outro composto considerado tóxico e prejudicial à vida dos seres vivos. A presença de cianeto em ecossistemas aquáticos representa impactos catastróficos, já que os organismos nesse meio são sensíveis ao cianeto (KUYUCAK; AKCIL, 2013). Na combinação com o mercúrio, o cianeto de mercúrio é considerado mais prejudicial à saúde do que cada um dos componentes isolados (VELÁSQUEZ-LÓPEZ *et al.*, 2011). Também há maior biodisponibilidade do mercúrio, quando ligado ao cianeto, do que quando na forma de outras espécies químicas. Por consequência, há o aumento da concentração do metal presente nas espécies aquáticas próximas às minas (DRACE; KIEFER; VEIGA, 2016). Além disso, por formar complexos estáveis, são de difícil oxidação e tratamento dos efluentes antes do descarte (DZOMBAK; GHOSH; YOUNG, 2005; VEIGA; ANGELOCI-SANTOS; MEECH, 2014; VELÁSQUEZ-LÓPEZ *et al.*, 2011). Segundo os órgãos ambientais, tanto nacionais como internacionais, a quantidade máxima permitida de mercúrio em um efluente é de 0,01mg/L e para o cianeto, na forma livre, é entre 0,07 e 0,2mg/L (CONAMA, 2011; KUYUCAK; AKCIL, 2013; MARSDEN; HOUSE, 2006).

Di Natale *et al.* (2011) indicam que a remoção do mercúrio a partir de águas e efluentes por meio de técnicas de adsorção são as mais indicadas. O uso dessa técnica de tratamento de efluentes contendo diferentes contaminantes em quantidade de traço é indicado frente a outros tipos de tratamentos como tratamentos físico-químicos (AL-ASHEH; BANAT; AL-ROUSAN, 2003; ALI, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2014), principalmente para concentrações entre 1 e 100mg/L (AGUAYO-VILLARREAL *et al.*, 2011).

Tradicionalmente, a adsorção de contaminantes no tratamento de águas é feita utilizando-se o carvão ativado (HADI *et al.*, 2015; PATHAK; MANDAVGANE; KULKARNI, 2015). No entanto, o custo envolvido na aquisição, aplicação e manutenção desse material o torna pouco atrativo nas práticas de descontaminação de efluentes (ARSHADI; AMIRI; MOUSAVI, 2014; FIGUEIREDO; LOUREIRO; BOAVENTURA, 2005; OKE; OLARINOYE; ADEWUSI, 2008). Além disso, o carvão ativado é um material que não apresenta seletividade entre os contaminantes e metais.

A partir disso, novos materiais estão sendo avaliados para o uso como adsorventes no tratamento de efluentes. Os biossorventes são materiais naturais obtidos a partir dos rejeitos de processos agroindustriais, subprodutos, material natural orgânico ou inorgânico (ASASIAN; KAGHAZCHI; SOLEIMANI, 2012; FIGUEIREDO; LOUREIRO; BOAVENTURA, 2005).

As principais vantagens são quanto à disponibilidade e ao baixo custo de obtenção para aplicação.

Para este estudo e seguindo a premissa de aplicação em resíduos líquidos das minas artesanais de ouro, foram avaliados quatro bioissorventes para a remoção do mercúrio complexado com cianeto formado no processamento do ouro. A casca de banana, a casca de maracujá, a casca de ovo e as penas de galinha foram avaliados. Além disso, como meio comparativo, o carvão ativado comercial também foi avaliado.

O estudo foi dividido em cinco tópicos. O primeiro selecionou o bioissorvente com potencial de aplicação para a remoção do complexo de cianeto de mercúrio. Ainda nessa etapa, foram avaliados os parâmetros de dosagem e tempo de equilíbrio, além da influência de dois possíveis interferentes na adsorção do composto no bioissorvente, o cianeto de ouro e o cianeto livre. No segundo tópico, duas soluções reais foram caracterizadas e a concentração de cianeto de mercúrio, cianeto de ouro e cianeto livre foram determinadas e utilizadas para a produção das soluções sintéticas a serem utilizadas nas outras etapas. Além disso, foi avaliada a solução e concentração necessária de um agente oxidante para a oxidação do cianeto livre presente em solução. O terceiro tópico avaliou a possibilidade de utilização do bioissorvente utilizando agitadores mecânicos, simulando os tanques de agitação utilizados na cianetação para a recuperação do ouro. A destinação do bioissorvente carregado com o complexo de mercúrio foi avaliada no tópico quatro e os mecanismos de adsorção entre o cianeto de mercúrio e o bioissorvente foram avaliados no tópico cinco. Foram considerados nesse último tópico as modelagens das isotermas e da cinética para a adsorção, bem como as interações entre o adsorvato com os grupos funcionais superficiais do adsorvente.

Frente à possibilidade de utilizar e valorizar um resíduo antes sem aplicação, este trabalho se justifica pelo desenvolvimento de uma alternativa para o tratamento de águas residuais da mineração artesanal do ouro contendo mercúrio e cianeto. A utilização de bioissorvente é uma fonte de baixo custo e fácil acesso e utilização. O desenvolvimento desse método poderá possibilitar o tratamento nas próprias minas de ouro, contribuindo nos aspectos sociais, ambientais e de saúde pública.

De acordo com os “Objetivos de desenvolvimento Sustentável” promovido pela Organização das Nações Unidas (2021), esse trabalho se encaixa nos objetivos:

- 6 – Água potável e saneamento: prevê tanto a proteção dos ecossistemas aquáticos como os rios e lagos, quanto a gestão e o uso consciente da água reduzindo a poluição e eliminação de material perigoso.

- 12 – Consumo e produção responsável: considera o uso sustentável dos recursos naturais e a redução e o manejo ambientalmente correto dos resíduos gerados nos processos de produção.

Além disso, buscou-se avaliar a seletividade do bioissorvente para as principais espécies de ciano-metais presente nas águas residuais de minas artesanais do ouro. Somado a isso, estudar e determinar como ocorre a ligação adsorvente-adsorvato durante o processo de bioissorção e os mecanismos de adsorção utilizando modelagem matemática.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo é apresentada uma revisão teórica que trata sobre o tema dos efluentes gerados na mineração do ouro, sua contaminação por mercúrio, e a possibilidade de remoção do mercúrio através da técnica de adsorção a partir de resíduos agroindustriais.

2.1 A importância da exploração do ouro

O ouro é um metal com apelo industrial devido às suas propriedades condutoras de calor e eletricidade, resistência à corrosão e estabilidade química (CHANG *et al.*, 2020; MARSDEN, 2019). No entanto, a maior demanda pelo metal ainda está vinculada à fabricação de joias (em torno de 53%), seguido pelo uso como capital de investimento. Apenas 10% do consumo de ouro destina-se para aplicações industriais como o uso em eletrônicos (MARSDEN, 2019; STATISTA, 2020; U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2020).

Estima-se que a concentração de ouro na crosta terrestre seja entre 3 e 5 partes por bilhão (MARSDEN; HOUSE, 2006; MARSDEN, 2019; UNEP, 2012). No minério o ouro é geralmente encontrado na forma metálica com pureza entre 85 e 95%, tendo como principal impureza a prata. Porém, outros elementos podem ser encontrados no minério de ouro, como telúrio, selênio, bismuto, mercúrio, cobre e ferro (MARSDEN; HOUSE, 2006; MARSDEN, 2019).

Mesmo sendo um metal escasso na crosta terrestre, o valor comercial agregado ao metal é o principal motivador para a exploração (MARSDEN, 2019). A produção do ouro está espalhada pelas mais diversas regiões do planeta. No entanto, destaca-se a China como o país com maior produção de ouro no mundo, seguido da Austrália, Rússia, Estados Unidos e Canadá. Na América do Sul, o Brasil vem atrás do Peru e seguido por Argentina, Chile e Colômbia (MARSDEN, 2019; STATISTA, 2020; U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2020). Para o Brasil, em 2019, foi estimado que as reservas de ouro eram de 2400 toneladas, o que colocou o país como o sexto no mundo em termos de disponibilidade de reservas (STATISTA, 2019a; U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2020).

Mesmo havendo esforços para a obtenção de ouro por meio da reciclagem, a produção a partir da mineração primária ainda é responsável por quase três vezes mais fornecimento de ouro anual para o mercado (MARSDEN, 2019).

2.2 O processo de mineração do ouro

A mineração de ouro é um processo centenário que utiliza técnicas ou a combinação de técnicas de separação gravítica, amalgamação, queima, cianetação, flotação, precipitação com zinco, adsorção em carvão ativado e eletrorrecuperação (CIMINELLI; GOMES, 2002; MARSDEN, 2019; MARSDEN; SASS, 2014). Em larga escala, a extração do ouro ocorre, geralmente, seguindo as etapas de moagem do minério, concentração gravítica, flotação, lixiviação com cianeto (cianetação) e métodos de recuperação do metal (CIMINELLI; GOMES, 2002; MARSDEN, 2019; MARSDEN; SASS, 2014; UNEP, 2012). Dentre as possibilidades para a recuperação, estão o processo de adsorção e dessorção em carvão ativado, seguido por eletrorrecuperação (MARSDEN, 2019) ou a precipitação do ouro por adição de zinco. Nesse caso, o ouro complexado com o cianeto é substituído pelo zinco, sendo assim precipitado na forma de ouro metálico (MARSDEN; SASS, 2014).

O uso industrial do cianeto no processo de extração do ouro originou-se como substituto ao processo de amalgamação usando mercúrio (MARSDEN, 2019; MARSDEN; SASS, 2014; UNEP, 2012). Mesmo sendo um reagente considerado perigoso, o uso do cianeto apresenta vantagens no processo da mineração do ouro. Estima-se que 90% da produção de ouro ocorra pela aplicação de cianeto, o que significa o consumo de 70% do cianeto produzido mundialmente (GAIL *et al.*, 2011). Além de possibilitar a eliminação do mercúrio do processo, destaca-se como vantagens o custo, as taxas de recuperação do ouro (90%), a possibilidade de aplicação nos diferentes minérios de ouro, a compatibilidade com as demais etapas do processo de obtenção do metal e o fato de que o cianeto pode ser destruído ou degradado naturalmente no final do processo (GAIL *et al.*, 2011; MARSDEN, 2019; MARSDEN; SASS, 2014; UNEP, 2012).

2.3 Mineração artesanal do ouro

Projetos de mineração são caracterizados pelo grande porte, altos investimentos e estrutura complexa, tanto para a implantação, exploração e fechamento das minas. Em oposição a isso, existe a chamada mineração artesanal. De maneira geral, o fato de ser artesanal envolve mineiros individuais, famílias ou pequenos grupos, tendo a exploração como forma de subsistência. Somado a isso, a exploração ocorre em pequena escala, de forma manual ou

semimecanizada, em áreas rurais ou remotas. Além do tamanho, o que diferencia a larga escala da escala artesanal são as práticas adotadas. A mineração artesanal é caracterizada pelo uso de técnicas precárias e rudimentares de exploração, uso indevido e inseguro de reagentes, o mau gerenciamento dos efluentes e rejeitos, e os impactos desastrosos ao meio ambiente, aos trabalhadores e às comunidades próximas às minas. Além disso, essa atividade é quase sempre considerada informal e, em muitos casos, ilegal (DAVID, 2019; MARSDEN, 2019; O'NEILL; TELMER, 2017; SIQUEIRA-GAY; SÁNCHEZ, 2021; UNEP, 2012; VEIGA; ANGELOCI-SANTOS; MEECH, 2014; VEIGA; SILVA; HINTON, 2002).

Quando se fala em mineração artesanal, geralmente se vincula esse tipo de atividade à extração do ouro (DAVID, 2019), em locais conhecidos como garimpos (SIQUEIRA-GAY; SÁNCHEZ, 2021; VEIGA; HINTON, 2002). A atividade garimpeira, tanto para o ouro quanto para outros minerais, é legalizada pelo “Estatuto do Garimpo”, lei brasileira número 11.685, de 02 de junho de 2008 (BRASIL, 2008). Por essa lei, é assegurado aos trabalhadores, a legalidade dessa atividade mineradora considerando a mineração de forma artesanal.

Em termos gerais, os tipos de minérios de ouro processados pelos mineiros artesanais são os aluviais¹ ou os encontrados superficialmente em solos saprolíticos ou em veios de ouro. Essa característica determina os métodos e reagentes utilizados para processar o minério. Nem sempre a melhor prática para uma localização poderá ser aplicada em outro lugar (UNEP, 2012), o que indica que não há uma rota ou um padrão adotado como modelo para esse tipo de extração.

A mineração artesanal do ouro é responsável por 15% do suprimento mundial desse metal, o que equivale a aproximadamente 400 toneladas por ano. Nessa atividade, o número de mineiros chega a 20 milhões, distribuídos em mais de 70 países onde essa prática é ainda usada. Desse total, estima-se que uma parte dos trabalhadores seja composta por mulheres e crianças (BOSE-O'REILLY *et al.*, 2008; UNEP, 2012; VEIGA; FADINA, 2020; VEIGA; SILVA; HINTON, 2002; VELÁSQUEZ-LÓPEZ *et al.*, 2011; VELÁSQUEZ-LÓPEZ; VEIGA; HALL, 2010).

O uso do mercúrio é constantemente relacionado à extração artesanal do ouro, já que a sua aplicação nesse processo é histórica (MARSDEN; HOUSE, 2006; MARSDEN, 2019; VEIGA *et al.*, 2014; VEIGA; FADINA, 2020). Mesmo havendo esforços mundiais para a abolição do mercúrio, a utilização do metal como etapa da recuperação do ouro continua sendo uma prática adotada por mineiros artesanais principalmente em locais na Ásia, América do Sul e África

¹ O minério de ouro aluvial é obtido a partir da erosão e depósito de sedimentos a partir da ação da água, geralmente rios (STEWART *et al.*, 2017).

(MARSDEN; SASS, 2014; NIANE *et al.*, 2019; UNEP, 2012).

No Brasil, o uso do mercúrio em atividades mineradoras é vetado desde 1989 (BRASIL, 1989). Sendo assim, o uso de mercúrio em garimpos brasileiros, torna essa atividade ilegal e, portanto, não atendida pela lei que regulamente essa atividade.

2.3.1 O mercúrio: uso na mineração, impactos e remediação

O mercúrio é um metal líquido à temperatura ambiente capaz de formar amálgamas² com todos os metais, com exceção do ferro e da platina. Nos processos de mineração artesanal, ao entrar em contato com o mercúrio, o ouro é incorporado formando uma pasta chamada de amálgama, contendo entre 40 e 50% de mercúrio e, assim, é facilmente separado do restante do minério (MARSDEN; HOUSE, 2006; MARSDEN, 2019; UNEP, 2012; VEIGA *et al.*, 2014). Por questões de saúde e de meio ambiente, essa prática em escala industrial já foi substituída por processos de lixiviação química, mas ainda é comum na mineração artesanal (MARSDEN, 2019; UNEP, 2012), o que torna essa atividade a principal fonte de poluição por esse metal, chegando a 2000 toneladas/ano perdidas no meio ambiente (VEIGA; FADINA, 2020). A Figura 1 representa o fluxograma simplificado das etapas usadas no processamento artesanal do ouro (VEIGA *et al.*, 2009; VELÁSQUEZ-LÓPEZ; VEIGA; HALL, 2010).

² Amálgama: Incorporação ao mercúrio líquido de partículas de metal puro, como ouro e prata, para a separação desses metais (MARSDEN; HOUSE, 2006).

Figura 1: Etapas do processo de mineração artesanal do ouro (Fluxograma adaptado de (VEIGA *et al.*, 2009; VELÁSQUEZ-LÓPEZ; VEIGA; HALL, 2010); Imagens de (ESDAILE; CHALKER, 2018; UNEP, 2012; VEIGA *et al.*, 2014)).

Inicialmente, o minério é moído e concentrado por separação gravítica. O concentrado é colocado em contato com o mercúrio para a formação da amálgama, que é separada facilmente do restante do minério com o uso de bateias³. Para recuperar o ouro utiliza-se a decomposição da amálgama pelo processo de queima e consequente volatilização do mercúrio (NIESENBAUM, 2020; UNEP, 2012; VEIGA *et al.*, 2009; VEIGA; ANGELOCI-SANTOS; MEECH, 2014; VELÁSQUEZ-LÓPEZ; VEIGA; HALL, 2010). No entanto, esse processo não é eficiente. Em processamentos realizados em minas artesanais, alguns autores reportam que cerca de 50–70% do ouro não é recuperado com a amalgamação (MARSHALL *et al.*, 2020; VEIGA; FADINA, 2020).

Assim, o resíduo da amalgamação contendo o ouro não recuperado e, por consequência, contaminado com mercúrio, é levado pelos mineiros para locais onde o rejeito é reprocessado por meio da cianetação (DRACE; KIEFER; VEIGA, 2016; MARSHALL *et al.*, 2020; UNEP, 2012; VEIGA *et al.*, 2009; VEIGA; FADINA, 2020; VELÁSQUEZ-LÓPEZ; VEIGA; HALL, 2010). Esse processo é conhecido como Processo *Merrill-Crowe* e segue a sequência simplificada dada pela Figura 2.

Figura 2: Diagrama simplificado do Processo *Merrill-Crowe* (Baseado em (VEIGA *et al.*, 2009; VELÁSQUEZ-LÓPEZ *et al.*, 2011))

O rejeito da amalgamação, adicionado após as etapas de moagem e concentração, é adicionado aos tanques de cianetação, resultando num produto contendo entre 150–350mg/kg de mercúrio e 1,5–5mg/kg de ouro. Para a lixiviação, a relação é de 35 a 45% de sólidos, sob agitação, por, no mínimo, 30 horas. Para cada tanque de 14m³, são adicionados 50kg de NaCN

³ Bateia é uma bandeja rasa afunilada capaz de separar por gravidade a amálgama do restante do minério (GARCÍA *et al.*, 2015; STATISTA, 2020).

(entre 4 e 6g/L de cianeto). No fundo dos tanques, ocorre a recuperação do mercúrio metálico remanescente. A solução, rica em ouro lixiviado, passa para um tanque de decantação e segue para a precipitação do ouro pela adição de aparas de zinco metálico, que reduzem o ouro complexado a ouro metálico pelo processo de cementação eletroquímica. O efluente é bombeado para o tanque de agitação entre cinco e seis vezes consecutivas, até que não seja mais percebida a precipitação do ouro nas aparas de zinco. Em seguida, o efluente é descartado (VEIGA *et al.*, 2009, 2014; VELÁSQUEZ-LÓPEZ *et al.*, 2011).

Em substituição às aparas de zinco, outro método de recuperação do ouro pode ser feito pela adsorção em carvão ativado. Esse processo é conhecido como “Processo de carvão em polpa” (KUYUCAK; AKCIL, 2013; VEIGA *et al.*, 2009; VELÁSQUEZ-LÓPEZ *et al.*, 2011).

Pela lixiviação, o ouro, o mercúrio e outros metais presentes no resíduo são complexados e solubilizados com o cianeto em tanques de agitação. Por esse processo, a recuperação de ouro é de, pelo menos, 90% (DRACE; KIEFER; VEIGA, 2016; GARCÍA *et al.*, 2015; O’NEILL; TELMER, 2017; VEIGA *et al.*, 2014). Ao final, o efluente contendo compostos dissolvidos de cianeto de metais, inclusive de cianeto de mercúrio, é despejado nos corpos d’água próximos (VEIGA; FADINA, 2020).

A amalgamação é uma prática atrativa aos mineiros artesanais pelo custo, rapidez e facilidade de aplicação, o que a torna predominante em garimpos de ouro (DRACE; KIEFER; VEIGA, 2016; MARSDEN; HOUSE, 2006; MARSDEN, 2019; VELÁSQUEZ-LÓPEZ; VEIGA; HALL, 2010). A Figura 3 é a representação do panorama do consumo de mercúrio para uso em mineração artesanal de ouro distribuído pelos diversos países (ESDAILE; CHALKER, 2018).

Figura 3: Consumo de mercúrio por país para utilização na mineração artesanal de ouro (Adaptado de (ESDAILE; CHALKER, 2018)).

No Brasil, é estimado o uso anual entre 25 e 50 toneladas de mercúrio nessa atividade mineradora. A América Latina se destaca como consumidora de mercúrio para a mineração de ouro, que, por consequência, gera preocupação quanto ao destino dos resíduos contendo mercúrio.

As atividades humanas são as principais responsáveis pela contaminação ambiental com o mercúrio (DRACE; KIEFER; VEIGA, 2016; HADI *et al.*, 2015; XU *et al.*, 2015), principalmente influenciada pela mineração artesanal do ouro. A contaminação afeta tanto o meio ambiente quanto os trabalhadores e comunidades em torno das minas (DRACE; KIEFER; VEIGA, 2016). A principal contaminação ocorre pela queima e volatilização do mercúrio durante a recuperação do ouro na amálgama. No garimpo, a volatilização do mercúrio ocorre entre 425 e 550°C (MARSDEN, 2019), sendo realizada de maneira rústica e ao ar livre, sem nenhum tipo de proteção individual ou coleta dos vapores gerados (DRACE; KIEFER; VEIGA, 2016). Essa é a forma mais direta e agressiva de intoxicação dos mineiros e dos locais próximos às minas (BOSE-O'REILLY *et al.*, 2008; UNEP, 2012; VELÁSQUEZ-LÓPEZ *et al.*, 2011).

Em um segundo momento, a contaminação do mercúrio ocorre pelo descarte dos rejeitos, tanto diretamente na terra quanto nos sistemas aquáticos (NIANE *et al.*, 2019). Estima-se que 20% da contaminação do mercúrio a partir da mineração artesanal do ouro ocorra por descarte dos rejeitos da amalgamação (VEIGA; MEECH, 1995). O excesso de mercúrio é uma característica do processamento, sendo assim, presente no resíduo e, consequentemente, no

lixiviado (UNEP, 2012). Em um estudo em minas artesanais de ouro no Equador, Velásquez-López *et al.* (2011) avaliaram a presença de mais de 40% do mercúrio inicialmente lixiviado sendo descartado nos rios.

A cianetação possibilita a solubilização do ouro, mas também dos demais metais presentes, incluindo o mercúrio. No caso do mercúrio, o compostos formados com o cianeto, são de fácil dispersão na água, o que torna o metal mais biodisponível nos corpos d'água quando comparado ao mercúrio nas formas iônica ou metálica (O'NEILL; TELMER, 2017; SOUSA *et al.*, 2010; VEIGA; FADINA, 2020). Criam-se, assim, locais concentrados de mercúrio e de difícil descontaminação. Em um estudo feito por Niane *et al.* (2019), foram coletadas amostras ao longo de rios e lagoas próximas às minas em uma região de mineração artesanal do ouro no Senegal. Pelo estudo, foi constatada a presença de quantidades entre 2,4 e 6,4mg/L de mercúrio, sendo que, em concentração acima de 0,130mg/L, o mercúrio acumulado nos sedimentos coloca em risco as espécies que vivem nesses locais. Marshall *et al.* (2018) avaliaram a presença e acúmulo de mercúrio em sedimentos de um rio em uma região entre o Equador e o Peru. A quantidade de mercúrio quantificada a 40km dos centros de processamento do ouro, durante a estação chuvosa, chegou a 70,7mg/kg de sedimento.

O principal impacto do uso do mercúrio é quanto à sua toxicidade. Nas minas artesanais, o manuseio do mercúrio é feito diretamente com as mãos, sem qualquer tipo de proteção ou controle. Devido a isso, ele se torna responsável por causar problemas de saúde e contaminação ambiental em escala local e global. Por ano, aproximadamente 100 milhões de pessoas são afetadas direta ou indiretamente pelas emissões de mercúrio (ESDAILE; CHALKER, 2018; UNEP, 2012).

A exposição ao mercúrio não representa danos imediatos à saúde. No entanto, por não ser biodegradável, o mercúrio é incorporado e acumulado no organismo e ao longo da cadeia alimentar, causando impactos ao meio ambiente e às pessoas (UNEP, 2012; VEIGA *et al.*, 2014). Em efluentes, o mercúrio pode estar disponível em diversas espécies, tanto na forma metálica, quanto nas formas inorgânica (íon Hg^{2+}), orgânica ou complexada (CZARNA *et al.*, 2016; NIANE *et al.*, 2019). Uma das formas mais perigosas de espécie de mercúrio é metilmercúrio (HgCH_3^+). Esse composto é considerado a espécie mais tóxica de mercúrio, sendo capaz de bioacumular na cadeia trófica (BOSE-O'REILLY *et al.*, 2008; DRACE; KIEFER; VEIGA, 2016; GHASEMI *et al.*, 2019; NIANE *et al.*, 2019). Além dos riscos aos trabalhadores diretos do processo de mineração, as comunidades ribeirinhas próximas às minas também

acabam por ingerir metilmercúrio pelo consumo dos peixes contaminados (AKAGI *et al.*, 1995; GRANDJEAN *et al.*, 1999).

A presença de mercúrio no organismo humano causa efeitos adversos, principalmente danos neurológicos, pulmonares e renais, além de tremores e perda de memória (DRACE; KIEFER; VEIGA, 2016; ESDAILE; CHALKER, 2018; NIANE *et al.*, 2019; VEIGA *et al.*, 2014; VEIGA; ANGELOCI-SANTOS; MEECH, 2014; VEIGA; SILVA; HINTON, 2002; VELÁSQUEZ-LÓPEZ *et al.*, 2011). A absorção pela pele ou a inalação podem causar intoxicação e levar à morte. Para os complexos de mercúrio, o cianeto de mercúrio ($\text{Hg}(\text{CN})_2$) foi considerado como o mais tóxico e capaz de acumular preferencialmente nos rins dos animais contaminados (VEIGA; FADINA, 2020). Em um estudo realizado por Marshall *et al.* (2020) foi relatada a morte por insuficiência renal em peixes expostos a concentrações de 0,3 e 0,6mg/L do complexo $\text{Hg}(\text{CN})_2$ após 48 horas, indicando a alta toxicidade do complexo para os seres vivos.

Frente a isso, em 2013, o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente, em acordo com 140 países, divulgou um tratado global nomeado Convenção de Minamata, cujo objetivo foi propor iniciativas de reduzir e eliminar o uso de mercúrio no mundo. A partir desse acordo, estão sendo implementadas iniciativas em diversos países para banir o consumo de mercúrio na mineração artesanal de ouro (UNEP, 2013). Entretanto, a falta de fiscalização, o custo, a simplicidade da utilização e, principalmente, as barreiras socioeconômicas de adoção de melhores práticas, ainda tornam o metal de fácil aquisição e aplicação, principalmente em processos de mineração de ouro (UNEP, 2012).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2011), um órgão do governo brasileiro, estabelece a quantidade máxima de mercúrio nos efluentes como 0,01mg/L. Quanto à água para consumo, essa quantidade cai para 0,001mg/L para a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos e 0,002mg/L, segundo a Organização Mundial de Saúde (MARSDEN; HOUSE, 2006).

Sendo assim, alguns métodos de remediação ou descarte do mercúrio já são conhecidos. No entanto, a forma de remediação é vinculada à especiação do mercúrio (formas em que o elemento é encontrado) e ao meio em que o rejeito está disposto. O programa das Nações Unidas para o meio ambiente (UNEP) disponibilizou um guia sobre a gestão adequada de mercúrio e resíduos de mercúrio (UNEP, 2015). A Figura 4 mostra o fluxograma da destinação de resíduos contendo mercúrio, adaptado das informações obtidas no guia fornecido pela UNEP.

Figura 4: Fluxograma da destinação adequada de resíduos contendo mercúrio (Adaptado de (UNEP, 2015)).

Ao considerar o descarte do próprio mercúrio ou dos rejeitos contaminados, uma maneira indicada é a utilização de fossas argilosas ou lateríticas, com vários metros de profundidade e localizadas a uma distância maior que 100 metros de qualquer corpo d'água. Ao finalizar a disposição, também deve-se cobrir a fossa com uma camada de 1 metro de argila ou laterita, fazer a compactação, cobrir com terra e realizar a revegetação do local (UNEP, 2012). Outro método é o uso de outras barreiras físicas na forma de escavações ou trincheiras para o depósito dos materiais contaminados. Para isso, são construídas paredes impermeáveis com uma mistura do próprio solo e outros materiais, como bentonita ou cimento (HINTON; VEIGA, 2001).

Além da construção de locais enterrados para o depósito de materiais contaminados com o mercúrio, outra prática de destinação pode ser a estabilização desses materiais utilizando matrizes de imobilização. O objetivo desse método é reduzir a mobilidade, a permeabilidade, a reação química e a lixiviação dos contaminantes mediante encapsulamento físico ou estabilização químicas dos rejeitos por meio de uma matriz estável e insolúvel (AHERN, 2016; HE *et al.*, 2015; HINTON; VEIGA, 2001; UNEP, 2015; XU *et al.*, 2015). O cimento é um

exemplo de material encapsulante que pode imobilizar os rejeitos sólidos. Essas técnicas são conhecidas como estabilização e/ou solidificação e são as técnicas mais usadas pela compatibilidade com os diferentes materiais contaminados (XU *et al.*, 2015). Além disso, a estabilização é a técnica mais adequada relacionada às questões econômicas e ao modo de aplicação, quando comparado com outros métodos de tratamento. Esse tipo de remediação minimiza os riscos ambientais e à saúde humana causados pelo mercúrio (HINTON; VEIGA, 2001).

Já o processo de recuperação do mercúrio utilizando a decomposição térmica pode ocorrer com o uso de retorta. Esse processo é utilizado principalmente para a queima da amálgama na recuperação do ouro. Trata-se de um sistema que coleta o vapor de mercúrio gerado, seguindo para um processo de resfriamento e recuperação por destilação simples (MARSDEN; HOUSE, 2006; MARSDEN, 2019; MATSUMOTO; LIU, 2020; VEIGA; SILVA; HINTON, 2002). Essa é uma alternativa capaz de remover o mercúrio dos materiais contaminados ou mesmo da amálgama, chegando a condensar e recuperar 95% do mercúrio (GARCÍA *et al.*, 2015; MARSDEN; HOUSE, 2006; VEIGA; HINTON, 2002; VEIGA; SILVA; HINTON, 2002). No entanto, há a exigência de um sistema de monitoramento e verificação da contaminação dos trabalhadores expostos (GUNSON; VEIGA, 2004; MARSDEN, 2019; VELÁSQUEZ-LÓPEZ; VEIGA; HALL, 2010). A temperatura de volatilização do mercúrio é 357°C, mas considera-se a temperatura entre 600 e 700°C mais usual para garantir a volatilização total do metal (MARSDEN; HOUSE, 2006).

Processos de adsorção também são usados para a remoção de mercúrio na forma iônica (Hg^{2+}) usando zeólitas (CZARNA *et al.*, 2016), carvão ativado (ANOOP KRISHNAN; ANIRUDHAN, 2002; ASASIAN; KAGHAZCHI; SOLEIMANI, 2012; GOMEZ-SERRANO *et al.*, 1998; HADI *et al.*, 2015; MOHAN *et al.*, 2001; ZABIHI; HAGHIGHI ASL; AHMADPOUR, 2010; ZHANG; NRIAGU; ITOH, 2005), nanotubos de carbono (GHASEMI *et al.*, 2019; HADAVIFAR *et al.*, 2014), partículas de magnetita funcionalizadas (FIGUEIRA *et al.*, 2011), cinzas (SAMAD *et al.*, 2019), escória vulcânica (DI NATALE *et al.*, 2006) e biomassa (ESMAEILI; SAREMNIA; KALANTARI, 2015; KHORAMZADEH; NASERNEJAD; HALLADJ, 2013; KUMAR; SINGH; SIKANDAR, 2020; MULLASSERY; FERNANDEZ; ANIRUDHAN, 2014; SALAMUN *et al.*, 2015). Um compósito de óxido de grafeno funcionalizado e ferro-manganês foi usado para adsorver tanto o mercúrio na forma iônica quanto orgânica (HUANG *et al.*, 2019).

Processos alternativos também estão sendo estudados para o tratamento dos rejeitos de mercúrio. Uma possibilidade é o uso de bactérias presentes próximas aos sítios contaminados como método de biorremediação desses locais, ou o uso de plantas para a fitorremediação (MATSUMOTO; LIU, 2020; NIANE *et al.*, 2019).

No caso do complexo cianeto de mercúrio, já são estabelecidos alguns métodos de precipitação utilizando sais de potássio, sulfetos, hidróxidos e carbonatos, sendo o mais conhecido o dimetil-ditiocarbamato. No entanto, esses reagentes são inacessíveis aos mineiros tanto para a aquisição quanto pelo custo, além de exigirem procedimentos específicos de uso (VELÁSQUEZ-LÓPEZ *et al.*, 2011).

2.3.2 O cianeto: uso na mineração, impactos e remediação

Tanto o mercúrio quanto o cianeto são considerados reagentes perigosos à saúde humana e ao meio ambiente. No entanto, quando comparado com o metal, o cianeto é menos perigoso, pois ele se degrada naturalmente ou pode ser decomposto em espécies menos tóxicas, não persistindo no meio ambiente (COSTA, 1991; MARSDEN, 2019; UNEP, 2012; VEIGA; FADINA, 2020).

O cianeto pode ser encontrado na forma livre e na forma de complexos. O cianeto livre envolve duas espécies: o ânion cianeto (CN^-) e o cianeto de hidrogênio (HCN), esse podendo estar tanto na forma gasosa quanto na dissolvido em solução (COSTA, 1991; JOHNSON, 2015; MARSHALL *et al.*, 2020). A ionização do cianeto segue a Equação 1, sendo K_a a constante de ionização.

O cianeto não é bioacumulável nos seres humanos. Porém, o contato com certas concentrações pode provocar intoxicação e levar à morte, pois ele atua na inibição da assimilação do oxigênio nos organismos (COSTA, 1991; DRACE; KIEFER; VEIGA, 2016; KUYUCAK; AKCIL, 2013). As duas espécies de cianeto livre são tóxicas, sendo o gás a forma mais letal, mesmo em baixas concentrações e em apenas minutos de exposição. A dose letal por ingestão/inalação em humanos é entre um e três miligramas de cianeto livre por quilograma de massa corporal (COSTA, 1991).

O pH é o principal parâmetro envolvido na formação de uma espécie ou de outra. Os procedimentos com cianeto são mantidos acima de pH 10 a fim de manter a segurança quanto à formação e volatilização do gás e, conseqüentemente, garantir a presença majoritária do íon CN^- em solução (CIMINELLI; GOMES, 2002; DZOMBAK; GHOSH; YOUNG, 2005; JOHNSON, 2015). A solubilidade e formação do cianeto de hidrogênio em água em função do pH são mostradas na Figura 5.

Figura 5: Formação de HCN em água em função do pH (Adaptado de (MARSDEN; HOUSE, 2006)).

No entanto, o cianeto pode se ligar a outros elementos e formar complexos. O ânion cianeto forma compostos de estabilidade variável. Para o caso dos metais (M), tais compostos são conhecidos como complexos ciano-metálicos. A representação genérica é dada pela fórmula $\text{M}(\text{CN})_x^{y-}$ (DZOMBAK; GHOSH; YOUNG, 2005; MARSDEN; HOUSE, 2006).

A classificação dos complexos de cianeto pode ser feita seguindo dois parâmetros: solubilidade e força. Quanto à solubilidade, podem ser solúveis, como os complexos NaCN , $\text{Ca}(\text{CN})_2$, KCN e $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ou relativamente insolúveis, como os complexos $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Ni}(\text{CN})_2$, AgCN e CuCN (COSTA, 1991; MARSDEN; HOUSE, 2006). Os sais de sódio, potássio e cálcio tendem a se dissociar quando solubilizados em água, liberando o CN^- em solução e, portanto, são usados para a preparação das soluções de lixiviação (COSTA, 1991; JOHNSON, 2015; MARSDEN; HOUSE, 2006). A dissociação dos complexos é relacionada com o tipo, valência do íon, pH e concentração na solução (GAIL *et al.*, 2011).

Os complexos também podem ser classificados como fracos ou fortes. A força está relacionada à estabilidade, seguindo os critérios de tendência à decomposição em meios ácidos, constante de formação do complexo menor ou maior que 10^{30} e a tendência à decomposição na presença de hipoclorito de sódio. Complexos fortes, como os de ferro, ouro e cobalto tendem a ser mais estáveis e considerados de baixa toxicidade devido à sua dissolução lenta, diferente dos complexos de zinco, prata, níquel, cobre e cádmio, classificados como complexos fracos e, por isso, considerados como de toxicidade mediana (COSTA, 1991; JOHNSON, 2015; MARSDEN; HOUSE, 2006).

Na mineração em larga escala, o consumo de cianeto varia entre 1 e 2 quilos de sal de cianeto de sódio por tonelada de minério. Além disso, para que o cianeto se mantenha em solução, é preciso que o pH de trabalho esteja entre 10 e 11 (MARSDEN, 2019). Na lixiviação do ouro, o cianeto atua como um complexante do metal, formando espécies solúveis. A Equação 2 mostra a reação que ocorre com o ouro no processo de cianetação (CIMINELLI; GOMES, 2002; COSTA, 1991; JOHNSON, 2015; MARSDEN; HOUSE, 2006; MARSDEN, 2019; MATLOCK *et al.*, 2002)

Além do ouro, o cianeto complexa os outros metais presentes no minério, inclusive o mercúrio presente naturalmente no minério ou o adicionado nas minas artesanais. Para o caso do mercúrio, a fórmula genérica do complexo formado é representada por $\text{Hg}(\text{CN})_{(2+x)}^{x-}$ (DRACE; KIEFER; VEIGA, 2016; SENEY; ALJIC; KIEFER, 2019). Drace *et al.* (2016) identificaram a presença dos complexos de mercúrio e cianeto $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $\text{Hg}(\text{CN})_3^-$ e $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$ em águas subterrâneas contaminadas pela mineração do ouro, sendo a primeira espécie a predominante em solução.

Os complexos de cianeto de mercúrio são complexos do tipo fraco, solúveis, estáveis e de difícil remoção do efluente. A quebra do complexo não ocorre facilmente, como acontece com os demais complexos do cianeto da mesma classificação, ocorrendo apenas em meios ácidos, com valores de pH entre 4 e 6 (DZOMBAK; GHOSH; YOUNG, 2005; VEIGA *et al.*, 2014; VELÁSQUEZ-LÓPEZ *et al.*, 2011). Para o $\text{Hg}(\text{CN})_2$, a equação de formação e o valor da constante de formação, K_f , segue a Equação 3 (KOZIN; HANSE, 2013; MCAULIFFE, 1977).

Sendo assim, mesmo sendo um complexo classificado como fraco, a energia de formação e a estabilidade do complexo o diferencia dos demais complexos dessa categoria, indicando difícil dissociação para a formação de cianeto livre e do íon metálico (DZOMBAK; GHOSH; YOUNG, 2005), o que reflete nos processos de tratamento do efluente, reduzindo a velocidade de oxidação do complexo. No entanto, não há uma razão clara para essas discrepâncias entre a classificação do complexo e seu real comportamento (JOHNSON, 2015).

A quantidade de mercúrio lixiviado na cianetação é proporcional à quantidade de cianeto adicionado. No entanto, na mineração artesanal, a quantidade de cianeto é geralmente adicionada com desnecessário excesso devido à falta de conhecimento técnico (DRACE; KIEFER; VEIGA, 2016). Em estudo de Velásquez-López *et.al* (2011) foi verificado que a quantidade de cianeto adicionado em minas artesanais é de quatro a seis vezes maior do que o necessário. Isso gera soluções contendo, além dos complexos, cianeto livre, tanto durante o processamento quanto no efluente. A quantidade de cianeto livre em tanques de cianetação varia de 0,5 a 2g/L (CIMINELLI; GOMES, 2002).

A reatividade, a forma como se espalha pelo meio ambiente e a toxicidade do cianeto em água ou no solo são dependentes do tipo da espécie química envolvida. No meio ambiente, o cianeto proveniente de rejeitos é encontrado tanto na forma livre quanto na forma de complexos. Porém, os complexos podem se dissociar, em função da alteração do pH, da temperatura e do potencial redox da solução, formando outros tipos de complexos, ou até mesmo, o cianeto de hidrogênio e decompondo-se em espécies menos tóxicas, como amônia e dióxido de carbono (MARSDEN; HOUSE, 2006; TASSEL *et al.*, 1997).

Pelo diagrama de Pourbaix (Figura 6) para o sistema cianeto-água, é possível verificar que tanto o cianeto na forma aniônica, quanto na forma de ácido cianídrico podem ser convertidos em cianato (CNO^-) por meio de processos oxidativos. Essa espécie é 1000 vezes menos tóxica que as duas espécies de cianeto livre (CIMINELLI; GOMES, 2002; DZOMBAK; GHOSH; YOUNG, 2005; KUYUCAK; AKCIL, 2013; MARSDEN; HOUSE, 2006; TEO; TAN, 1987). No entanto, o cianato não é capaz de dissolver o ouro em processos de lixiviação (MARSDEN; HOUSE, 2006).

Figura 6: Diagrama de Pourbaix para o sistema cianeto-água (Adaptado de (MARSDEN; HOUSE, 2006)).

Após a formação do cianato, essa espécie pode ser hidrolisada, formando amônia e dióxido de carbono (Equação 4) (DZOMBAK; GHOSH; YOUNG, 2005; MARSDEN; HOUSE, 2006). Essa conversão ocorre em valores de pH abaixo de 7 e temperatura ambiente.

A escolha do método de tratamento de um efluente contendo cianeto requer o conhecimento das espécies envolvidas (COSTA, 1991). Por formar complexos de estabilidade variada com diferentes metais, essa também é uma preocupação na escolha do tratamento.

O cianeto contido em rejeitos industriais pode ser destruído ou degradado, podendo ocorrer naturalmente as reações de oxidação. No entanto, esse processo é lento. Por isso, processos de degradação forçada são usados, sendo os tratamentos mais comuns os processos oxidativos por cloração alcalina ou hipoclorito, ozônio, mistura de dióxido de enxofre e ar e por adição de peróxido de hidrogênio (COSTA, 1991; GAIL *et al.*, 2011; KITIS *et al.*, 2005; KUYUCAK; AKCIL, 2013; MARSDEN; HOUSE, 2006; MARSDEN; SASS, 2014; NONOMURA, 1987).

A adição de cloro, tanto gasoso como na forma de hipoclorito, é um método simples e mais usado na oxidação do cianeto a cianato (GAIL *et al.*, 2011). Pela adição de hipoclorito de sódio ou de cálcio, ocorre a reação de oxidação do cianeto conforme descrita na Equação 5 (COSTA, 1991; LV *et al.*, 2015; MARSDEN; HOUSE, 2006).

As vantagens desse método de oxidação são as reações rápidas e completas, simples operação, tanto em batelada quanto em processo contínuo. Além disso, a adição de hipoclorito é capaz de dissociar os complexos do tipo fraco de cianeto. No entanto, as principais desvantagens do uso do hipoclorito são o gasto em excesso do desse reagente para a oxidação completa e a necessidade do controle do pH (COSTA, 1991; MARSDEN; HOUSE, 2006; TEO; TAN, 1987).

Outro reagente capaz de oxidar o cianeto a cianato é o peróxido de hidrogênio. A Equação 6 descreve a reação de oxidação para esse reagente (GAIL *et al.*, 2011; MARSDEN; HOUSE, 2006). A adição de peróxido de hidrogênio também é capaz de dissociar os complexos fracos de cianeto, formando cianato e precipitando o metal na forma de hidróxido (MARSDEN; HOUSE, 2006).

Outro método de oxidação é a adição de dióxido de enxofre e oxigênio para a formação de cianato. Porém, por esse método ocorre a geração de ácido sulfúrico como subproduto da reação (Equação 7) (MARSDEN; HOUSE, 2006; MARSDEN, 2019; MARSDEN; SASS, 2014). Assim, é necessária a adição de cal para evitar a redução do pH da solução. Esse método também é capaz de dissociar os complexos do tipo fraco.

Métodos biológicos também podem ser uma alternativa para o processo de degradação do cianeto livre (ARÉVALO, 2019; MARSDEN, 2019; MARSDEN; SASS, 2014; ROSARIO, 2017). Para isso, microrganismos tolerantes ao cianeto e aos outros compostos presentes precisam ser selecionados (MARSDEN; HOUSE, 2006). Por esse processo, o cianeto é convertido em produtos como amônia, dióxido de carbono e/ou metano (JOHNSON, 2015). A dissociação dos complexos pode ocorrer até mesmo para algumas espécies do tipo forte (MARSDEN; HOUSE, 2006). No entanto, questões como a quantidade de cianeto livre influenciam na tolerância dos microrganismos (JOHNSON, 2015).

Outra possibilidade é a eletro-oxidação. Por esse processo, é aplicada uma corrente elétrica utilizando eletrodos, geralmente de grafite, para que ocorra a conversão de cianeto para cianato. Os produtos dessa reação são o dióxido de carbono e nitrogênio (BERENGUER *et al.*, 2019; PÉREZ *et al.*, 2017).

O uso de carvão ativado também pode ser uma forma de remoção do cianeto livre. A capacidade de adsorção pode atingir até 5mg de CN^- por mililitro de solução. A adsorção pode ocorrer também quando o cianeto está complexado com metais como zinco, níquel e cobre (MARSDEN; HOUSE, 2006).

Além da degradação do cianeto, a recuperação do composto também pode ser uma alternativa. Esse processo pode ocorrer pela acidificação da solução, formando gás de ácido cianídrico, que é recuperado em sistema de exaustão e, posteriormente, passando por um lavador cáustico. No entanto, esse processo não é atrativo devido ao seu custo e viabilidade de execução (MARSDEN, 2019).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2011) determina a quantidade limite de cianeto total em efluentes em, máximo, 1mg/L e de 0,2mg/L de cianeto livre, considerando nessa concentração os complexos de cianeto do tipo fraco possíveis de destilação por ácidos fracos. Os órgãos ambientais internacionais determinam a quantidade de cianeto na forma de cianeto livre presente na água para consumo entre 0,07 e 0,2mg/L (KUYUCAK; AKCIL, 2013; MARSDEN; HOUSE, 2006).

2.4 Tratamento de efluentes – adsorção

A presença de poluentes orgânicos e/ou inorgânicos em efluentes torna necessário o tratamento dessas águas antes do descarte. Atualmente existem inúmeros processos que podem ser empregados no tratamento e descontaminação de efluentes. Crini e Lichtfouse (2018) propõem que as tecnologias usadas podem ser divididas entre métodos tradicionais, processos de recuperação estabelecidos e métodos de remoção emergentes. Na Figura 7 são mostradas as diferentes tecnologias disponíveis e usadas no tratamento dos efluentes, seguindo a divisão dos autores.

Figura 7: Tecnologias disponíveis e usadas para a remoção de poluentes em efluentes (Adaptado de (CRINI; LICHTFOUSE, 2018)).

No entanto, a escolha do método é dependente das características do efluente e de informações como eficiência do processo, possível impacto ambiental, formação de subprodutos tóxicos, facilidade de aplicação e custo (CRINI; LICHTFOUSE, 2018). O método de adsorção seria a técnica preferencialmente escolhida para o tratamento de águas e efluentes quando comparado com outros tipos de tratamentos, como os físico-químicos, por exemplo (AGUAYO-VILLARREAL *et al.*, 2011; AL-ASHEH; BANAT; AL-ROUSAN, 2003; ALI, 2017; BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2014). Trata-se de um processo não destrutivo que se adapta a diversos formatos de tratamentos, usando tecnologia e equipamentos simples. No entanto, a desvantagem tange ao custo dos adsorventes, principalmente quando o carvão ativado é utilizado (CRINI; LICHTFOUSE, 2018).

A adsorção é um fenômeno de superfície e um processo de transferência de massa, no qual as substâncias presentes em fases líquidas ou gasosas são atraídas para a fase sólida por força de interações presentes entre os íons e a superfície do sólido (ABRÃO, 2014; DĄBROWSKI, 2001; FAUST; ALY, 1987; NASCIMENTO *et al.*, 2014; WORCH, 2012). A substância que se adere à superfície é chamada de adsorvato e a fase sólida em que ocorre a adesão do adsorvato é o adsorvente (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA,

2017; DĄBROWSKI, 2001; NASCIMENTO *et al.*, 2014). A Figura 8 ilustra as fases e os componentes em um processo de adsorção (SINGH *et al.*, 2018; WORCH, 2012).

Figura 8: Descrição do processo de adsorção (Adaptado de (SINGH *et al.*, 2018; WORCH, 2012)).

De maneira geral, a cinética de adsorção envolve três etapas (Figura 9) (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2014). A primeira é a transferência de massa do fluido até a superfície do adsorvente de maneira a ultrapassar a camada limite formada (filme líquido) entre o seio da solução e a superfície externa do adsorvente. A segunda etapa envolve a difusão do adsorvato para dentro dos poros do adsorvente. E, por fim, a adsorção propriamente dita sobre a superfície dos poros (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; CRINI; LICHTFOUSE, 2018; NASCIMENTO *et al.*, 2014; PATHAK; MANDAVGANE; KULKARNI, 2015; WANG *et al.*, 2011; WORCH, 2012).

Figura 9: Etapas do processo de adsorção (Baseado em (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2014).)

A interação entre adsorvato e adsorvente pode ocorrer por processos físicos, químicos, troca iônica ou precipitação (CRINI; LICHTFOUSE, 2018). Na adsorção física ocorrem interações

fracas do tipo Van der Waals ou mesmo interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio ou dipolo-dipolo, sem troca de elétrons entre adsorvente e adsorvato. Além disso, a interação não ocorre em sítios específicos e o adsorvato é livre para se aderir na superfície do adsorvente. Esse processo apresenta baixa entalpia e é caracterizado por ser reversível em multicamadas (ABAS *et al.*, 2013; AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; CRINI; LICHTFOUSE, 2018; FAUST; ALY, 1987; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Por sua vez, a adsorção química envolve a troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente formando, assim, ligações químicas. Para isso, são necessários sítios ativos disponíveis, demandando alta energia de ligação (entre 40 e 800kJ/mol) durante essa troca. Assim, a dessorção torna-se difícil e o processo ocorre em monocamada (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; FAUST; ALY, 1987; NASCIMENTO *et al.*, 2014). Também há a possibilidade de complexação ou formação de quelatos, e processos de oxidação e redução (CRINI; LICHTFOUSE, 2018). No entanto, o processo de adsorção química e adsorção física não são mecanismos independentes (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Além dos processos químicos e físicos, a adsorção pode ocorrer por troca iônica pela troca reversível dos íons do adsorvente pelo adsorvato. Outro processo que pode ocorrer juntamente com a adsorção é a precipitação, no qual ocorre a precipitação do adsorvato ocorre na superfície do adsorvente (CRINI; LICHTFOUSE, 2018).

2.5 Fatores que afetam a adsorção

A adsorção é afetada por três fatores principais. Inicialmente, os parâmetros de estudo como, por exemplo, pH e temperatura, são considerados para determinar a adsorção. Além disso, a adsorção é afetada diretamente pelas propriedades superficiais do adsorvente e as propriedades químicas do adsorvato. A interação entre adsorvente-adsorvato envolve diferentes mecanismos ou a combinação deles (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2014; PATHAK; MANDAVGANE; KULKARNI, 2015).

O processo de adsorção para o tratamento de efluentes pode ser feito tanto em batelada quanto em sistemas contínuos. Os sistemas contínuos são indicados para aplicações em larga

escala. Nesse caso, alguns parâmetros precisam ser avaliados, como a curva de ruptura, ponto de saturação do adsorvente, capacidade de adsorção do leito e parâmetros de transferência de massa. No sistema em batelada são determinados e avaliados os principais fatores que afetam a adsorção, como capacidade de adsorção, as razões da capacidade de adsorção, os parâmetros termodinâmicos e as interações adsorvente-adsorvato (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017).

Os principais parâmetros de processo que afetam a adsorção são o tempo de contato entre adsorvente e adsorvato, a quantidade de adsorvente, a concentração e as características do adsorvato, o tamanho de partícula do adsorvente, a velocidade de agitação do sistema, o pH da solução e a presença de outros adsorvatos/compostos em solução (ABAS *et al.*, 2013; BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; HADI *et al.*, 2015; KANYAL; BHATT, 2015; PATHAK; MANDAVGANE; KULKARNI, 2015). Inicialmente, ocorrem processos de adsorção e dessorção simultâneos na interação adsorvente-adsorvato. Essa condição tende a entrar em estado de equilíbrio quando a razão entre os dois processos de interação se equivale. Ou seja, a velocidade na qual os adsorvatos sofrem adsorção/dessorção se iguala e não se observam alterações nas concentrações de adsorvato no seio da solução nem na superfície do adsorvente. O processo ocorre até que todos os locais estejam ocupados, como o íon do adsorvato atingindo um patamar de equilíbrio. Tem-se, assim, o equilíbrio de adsorção do sistema. Isso indica que tanto adsorvente e adsorvato quanto a solução, a temperatura, o pH e as demais condições do sistema entraram em equilíbrio (CRINI; LICHTFOUSE, 2018; FAUST; ALY, 1987; HADI *et al.*, 2015; NASCIMENTO *et al.*, 2014). Todo processo é específico para cada sistema adsorvente-adsorvato, afinal, cada sistema tem seu processo de transferência de massa intrínseco (HADI *et al.*, 2015; PATHAK; MANDAVGANE; KULKARNI, 2015). Para isso, os parâmetros podem ser estudados de modo a determinar as condições de aplicação e entender como ocorre o processo de adsorção. São eles:

- Tempo de contato: Determina o quão lento/rápido o sistema em estudo atinge o equilíbrio de adsorção. A partir desse estudo, é definida a cinética de adsorção entre o adsorvato e o adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

- pH da solução: Determinante para os processos de adsorção, pois pode afetar os grupos funcionais capazes de promover a adsorção dos adsorvatos e a natureza dos íons em solução (ABAS *et al.*, 2013; PATHAK; MANDAVGANE; KULKARNI, 2015).
- Temperatura: Pode ser importante parâmetro termodinâmico para alguns adsorventes e está relacionada com a natureza do processo de adsorção como sendo endotérmico ou exotérmico (ABAS *et al.*, 2013).
- Quantidade de adsorvente: Pode ser determinada relacionando-se uma concentração específica de íons do adsorvato. A partir disso, pode-se determinar a relação sólido/líquido que melhor se ajusta ao sistema em estudo (PATHAK; MANDAVGANE; KULKARNI, 2015).
- Concentração do adsorvato em solução: Pode-se entender a força motriz envolvida no sistema para que ocorra a transferência de massa (PATHAK; MANDAVGANE; KULKARNI, 2015). Esse parâmetro influencia a taxa de adsorção, relacionando a disponibilidade dos grupos funcionais superficiais se ligarem aos íons em solução (ABAS *et al.*, 2013).
- Velocidade da agitação do sistema: Está relacionada com a superação da resistência da transferência de massa da camada limite (PATHAK; MANDAVGANE; KULKARNI, 2015).
- Área superficial do adsorvente: Está relacionada com o tamanho da fase sólida. De maneira geral, a quantidade de adsorvato adsorvido é proporcional à área de superfície disponível durante a adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014; PATHAK; MANDAVGANE; KULKARNI, 2015). O aumento da área superficial específica ocorre com a redução do tamanho de partícula do adsorvente. Isso permite que haja maior área onde ocorrem as ligações para a adsorção (PATHAK; MANDAVGANE; KULKARNI, 2015).

2.6 Estudo da adsorção

A isoterma de adsorção é o principal conceito de adsorção e a primeira fonte de informação do processo. A isoterma de adsorção é uma curva que relaciona a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de adsorvente, levando-se em consideração o equilíbrio da concentração

do adsorvato no seio da solução, para uma mesma temperatura e concentração inicial. Isso porque a variação da quantidade de adsorvato na solução afeta diretamente a quantidade adsorvida no equilíbrio (DĄBROWSKI, 2001; FAUST; ALY, 1987).

Como ferramenta para o estudo das isotermas de adsorção, o cálculo global do balanço de massa do adsorvato para um processo em batelada é feito utilizando a Equação 8 (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; DE ANGELIS *et al.*, 2017; JACQUES *et al.*, 2007; ZABIHI; HAGHIGHI ASL; AHMADPOUR, 2010):

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (8)$$

sendo q é a capacidade de adsorção, dada em miligrama de adsorvato adsorvido por grama de adsorvente (mg/g), C_0 e C_e são, respectivamente, as concentrações iniciais e de equilíbrio do adsorvato no seio da solução (mg/L), V é o volume da solução (L) e m é a massa de adsorvente (g).

Ao relacionar a capacidade de adsorção e a concentração do adsorvato no equilíbrio para diferentes concentrações iniciais do elemento, é possível prever o comportamento do sistema. A partir do formato da isoterma para uma mesma composição da solução, é determinado se a adsorção é favorável ou não frente ao adsorvente e ao adsorvato em estudo (Figura 10).

Figura 10: Diferentes tipos de isotermas de adsorção (Adaptado de (BARROS; ARROYO; SILVA, 2013; KAUSHAL; SINGH, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2014)).

Para um processo irreversível, considera-se que a adsorção independe da concentração do adsorvato na solução. Além disso, o processo não pode ser revertido. A isoterma do tipo linear indica que a quantidade de adsorvato adsorvida é proporcional à concentração do adsorvato em solução em equilíbrio, ou seja, maiores capacidades de adsorção para sistemas com maior concentração de adsorvatos. Para a isoterma favorável, determina-se que valores da capacidade de adsorção são maiores para menores concentrações do adsorvato. Espera-se alcançar um platô de q_e , indicando o equilíbrio do sistema. Ao contrário, a isoterma de adsorção do tipo desfavorável indica baixa capacidade de adsorção mesmo em concentrações maiores de adsorvato no equilíbrio (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Para um processo de adsorção busca-se a interação adsorvente-adsorvato em que a isoterma seja do tipo favorável. Isso indica que o adsorvente é seletivo para o adsorvato que está sendo avaliado (BARROS; ARROYO; SILVA, 2013).

A construção das isotermas de adsorção para um sistema adsorvente-adsorvato é importante para a determinação de alguns aspectos de adsorção. A partir delas, é possível determinar a capacidade de adsorção máxima para as diferentes condições experimentais, a afinidade e o mecanismo de interação entre adsorvente e adsorvato e realizar as modelagens das isotermas de equilíbrio (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017).

2.6.1 Modelos de isotermas de equilíbrio de adsorção

As isotermas de equilíbrio são diagramas que ajustam os dados experimentais à modelos teóricos e seus parâmetros que ajudam a descrever os mecanismos de interação adsorvente-adsorvato numa temperatura constante. A partir da variação das concentrações dos adsorvatos em solução, os valores experimentais do equilíbrio da adsorção podem ser usados para o estudo. Os diagramas gerados relacionam as quantidades de adsorvato adsorvido e a concentração do adsorvato em solução quando o equilíbrio é atingido (ABAS *et al.*, 2013; AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; CRINI; LICHTFOUSE, 2018; DĄBROWSKI, 2001; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Os diagramas de equilíbrio são dados referentes à adsorção específica de um adsorvente-adsorvato. Diferentes adsorvatos, num mesmo adsorvente podem gerar isotermas de equilíbrio diferentes (DĄBROWSKI, 2001). Além disso, propriedades da solução como pH, força iônica e temperatura podem alterar o desempenho de adsorção (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020).

Inúmeros modelos de isotermas de equilíbrio podem ser utilizados. No entanto, dois modelos são os mais usuais para avaliar os processos de adsorção: Langmuir e Freundlich. Além deles, os modelos de Sips, Redlich-Peterson e Temkin também são usados para auxiliar a compreender os processos de adsorção.

O modelo de Langmuir é o modelo de isoterma de adsorção mais empregado (CRINI; LICHTFOUSE, 2018). Por esse modelo, é sugerido que o mecanismo de adsorção ocorre pela formação de uma monocamada do adsorvato sobre o adsorvente. A partir desse modelo, determina-se a presença de sítios em quantidade finita e de mesma energia de adsorção na superfície da fase sólida. Assim, cada sítio comporta apenas uma molécula de adsorvato (ABAS *et al.*, 2013; AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; DADA *et al.*, 2012; FAUST; ALY, 1987; FOO; HAMEED, 2010; NASCIMENTO *et al.*, 2014). Isso indica que a adsorção é homogênea, com entalpia constante e que todos os sítios disponíveis para a adsorção possuem mesma afinidade para a adsorção (FOO; HAMEED, 2010). A Equação 9 representa a isoterma de adsorção para o modelo de Langmuir (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; BENVENUTI *et al.*, 2020; CRINI; LICHTFOUSE, 2018; FOO; HAMEED, 2010).

$$q_e = \frac{q_m a_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (9)$$

Os parâmetros da equação são: q_m a quantidade máxima de adsorção relacionada à completa cobertura de monocamada (mg/g), C_e a concentração no equilíbrio do adsorvato em solução (mg/L), q_e a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g) e a_L a constante de Langmuir (L/mg), que está diretamente relacionada à afinidade entre a superfície do adsorvente e o adsorvato. Quanto maior o valor de a_L , maior a energia livre de ativação (NASCIMENTO *et al.*, 2014). O cálculo de q_m (Equação 10) relaciona a constante a_L e a uma outra constante de Langmuir, K_L (L/g) (CRINI; LICHTFOUSE, 2018).

$$q_m = \frac{K_L}{a_L} \quad (10)$$

A partir da determinação dos parâmetros do modelo de Langmuir, é possível fazer outra relação. A Equação 11 determina a constante adimensional R_L (fator de separação), que é definido como um parâmetro de equilíbrio (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; DADA *et al.*, 2012;

DE ANGELIS *et al.*, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2014; ZABIHI; HAGHIGHI ASL; AHMADPOUR, 2010). O cálculo de R_L determina se a natureza da adsorção é do tipo desfavorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorável ($0 < R_L < 1$) ou irreversível ($R_L = 0$) (CRINI; LICHTFOUSE, 2018; DADA *et al.*, 2012; DE ANGELIS *et al.*, 2017; FOO; HAMEED, 2010; NASCIMENTO *et al.*, 2014; ZABIHI; HAGHIGHI ASL; AHMADPOUR, 2010).

$$R_L = \frac{1}{1 + a_L C_o} \quad (11)$$

Na Equação 11, a_L é a constante de Langmuir e C_o é a concentração inicial do adsorvato em mg/L.

O modelo de adsorção de Freundlich é considerado o modelo mais usado na descrição das adsorções em sistemas aquosos (FAUST; ALY, 1987). Esse modelo é usado para descrever adsorções em superfícies heterogêneas, sistemas não ideais ou em multicamadas. Para esse modelo, a quantidade de adsorvato adsorvido pode aumentar com o aumento da concentração desse em solução. Isso ocorre pelas diferentes interações possíveis entre o adsorvato e a superfície do adsorvente, caracterizando uma adsorção heterogênea ao longo da superfície. Considera-se que os sítios ativos para a adsorção possuem diferente energia de ligação com o adsorvato, ocorrendo ligações mais forte e/ou mais fracas, distribuídas ao longo da superfície do adsorvente (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; FOO; HAMEED, 2010; NASCIMENTO *et al.*, 2014; RAMOS *et al.*, 2015). Esse modelo é comumente utilizado para descrever a adsorção em adsorventes orgânicos, carvão ativado ou peneiras moleculares (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; FOO; HAMEED, 2010; LIU; LIU, 2008; ZHOU *et al.*, 2019). A Equação 12 descreve o modelo de Freundlich (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; CRINI; LICHTFOUSE, 2018; DADA *et al.*, 2012; LIU; LIU, 2008; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (12)$$

Para o modelo de Freundlich, C_e e q_e são a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L) e a capacidade de adsorção (mg/g), respectivamente; K_F é a constante de Freundlich ((mg/g)(L/mg)^{1/n}) e $1/n$ é o fator de heterogeneidade, uma segunda constante de adsorção do modelo relacionada com a capacidade e intensidade de adsorção do sistema (ABAS *et al.*, 2013;

CRINI; LICHTFOUSE, 2018; NASCIMENTO *et al.*, 2014). Em geral, o valor de $1/n$ varia entre zero e 1 e pode indicar a relação entre a concentração da solução e a adsorção. Para o valor de $1/n$ igual a 1, determina-se que a adsorção é linear. Para valores menores que 1, o processo é determinado como químico. Se o valor for maior que 1, a adsorção ocorreu por um processo físico. Além disso, a proximidade do valor de $1/n$ a zero indica maior heterogeneidade da superfície (CRINI; LICHTFOUSE, 2018; DE ANGELIS *et al.*, 2017; FOO; HAMEED, 2010).

O modelo de isoterma Sips é considerado um modelo que expressa o comportamento da adsorção combinado entre as isotermas de Langmuir e Freundlich (AGUAYO-VILLARREAL *et al.*, 2011; AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; FIGUEIRA *et al.*, 2011; FOO; HAMEED, 2010; JEPPU; CLEMENT, 2012; RAMOS *et al.*, 2015; VILARDI; DI PALMA; VERDONE, 2018). Por esse modelo, assume-se que a adsorção é heterogênea e monocamada (VILARDI; DI PALMA; VERDONE, 2018), ou seja, a adsorção ocorre até uma quantidade limite de adsorção, mesmo em altas⁴ concentrações de adsorvato (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020). A partir disso, assume-se que, em baixas concentrações, o comportamento do sistema segue o modelo de Freundlich, enquanto que em altas concentrações, a adsorção segue o modelo de Langmuir (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; FIGUEIRA *et al.*, 2011; FOO; HAMEED, 2010). A Equação 13 descreve o modelo Sips (FIGUEIRA *et al.*, 2011; JEPPU; CLEMENT, 2012; RAMOS *et al.*, 2015; SHARIPOVA *et al.*, 2017; VILARDI; DI PALMA; VERDONE, 2018):

$$q_e = \frac{q_m (a_s C_e)^{1/m}}{1 + (a_s C_e)^{1/m}} \quad (13)$$

Na Equação 13, q_e e q_m são as capacidades de adsorção no equilíbrio e máxima (mg/g), respectivamente. Em alguns trabalhos, q_m é tratado como o número total de sítios ativos disponíveis (FIGUEIRA *et al.*, 2011; VILARDI; DI PALMA; VERDONE, 2018). C_e é a concentração do adsorvato em solução no equilíbrio (mg/L), a_s é a constante de afinidade de adsorção (L/mg) e m é a constante adimensional da isoterma de Sips, relacionada com a

⁴Alta e baixa concentração refere-se, nesse contexto, à relação entre a quantidade de adsorvato presente capaz de ser adsorvida e à disponibilidade de sítios ativos presentes no adsorvato e/ou a área superficial disponível para que ocorra a adsorção. Cada sistema adsorvente-adsorvato possui uma relação particular de alta ou baixa concentração.

heterogeneidade do sistema de adsorção. Para o valor de $1/m$ mais próximo de 1, o modelo se iguala ao modelo de Langmuir, indicando o sistema homogêneo (FIGUEIRA *et al.*, 2011; RAMOS *et al.*, 2015; SALAMUN *et al.*, 2015; SHARIPOVA *et al.*, 2017; VILARDI; DI PALMA; VERDONE, 2018). Os parâmetros da equação são influenciados pela alteração da concentração, pH e temperatura do sistema em estudo (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020).

Outro modelo baseado no comportamento dos dois modelos de Langmuir e de Freundlich é o de Redlich-Peterson. Para essa isoterma, a adsorção ocorre em multicamadas, tanto em superfícies homogêneas como heterogêneas. Nesse modelo, o principal parâmetro que rege o modelo é a concentração do adsorvato (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; CHAN *et al.*, 2012; FOO; HAMEED, 2010; VILARDI; DI PALMA; VERDONE, 2018). A Equação 14 expressa o modelo de isoterma de Redlich-Peterson (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; FOO; HAMEED, 2010; LIU; LIU, 2008; RAMOS *et al.*, 2015; VILARDI; DI PALMA; VERDONE, 2018).

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^b} \quad (14)$$

Na Equação 14, q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g), C_e a concentração de equilíbrio do adsorvato na solução (mg/L) e K_R e a_R as constantes de Redlich-Peterson (em L/g e L/mg, respectivamente). O parâmetro b é o índice de heterogeneidade e é adimensional. Para altas concentrações, o expoente b tende a zero, o que torna o modelo mais ajustado à isoterma de Freundlich. No entanto, quando em soluções mais diluídas, o expoente tende a 1 e o sistema se comporta seguindo o modelo de Langmuir (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; FOO; HAMEED, 2010; LIU; LIU, 2008; RAMOS *et al.*, 2015).

O modelo de Temkin também é um modelo de isoterma de equilíbrio usado para prever o comportamento da adsorção. Por esse modelo, considera-se que a energia de ligação entre adsorvente e adsorvato é distribuída de modo uniforme (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; FOO; HAMEED, 2010; NASCIMENTO *et al.*, 2014). No modelo de isoterma de Temkin, a temperatura é a condição de trabalho que afeta a adsorção. Além disso, a relação adsorvente-adsorvato também é uma condição a ser considerada, de forma que o calor de adsorção das camadas é reduzido linearmente com a cobertura do adsorvente (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; FOO; HAMEED, 2010; LIU; LIU, 2008; NASCIMENTO *et al.*, 2014). A Equação 15 representa o modelo de Temkin (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; BENVENUTI *et al.*, 2020;

DADA *et al.*, 2012; DE ANGELIS *et al.*, 2017; FOO; HAMEED, 2010; LIU; LIU, 2008; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e) \quad (15)$$

Tem-se que T é a temperatura (K), R a constante universal dos gases, correspondente a 8,314J/mol.K, b_T é a constante de calor de adsorção (J/mol) e A_T é a constante da isoterma de Temkin (LIU; LIU, 2008; NASCIMENTO *et al.*, 2014). Mesmo sendo um modelo que descreve melhor o processo de adsorção em gases, por não levar em consideração fatores que influenciam o meio líquido, como o pH e a solubilidade do soluto (NASCIMENTO *et al.*, 2014), ainda assim, é um modelo que pode ser considerado para avaliar a adsorção de metais em solução aquosa (DADA *et al.*, 2012; DE ANGELIS *et al.*, 2017; SINGH *et al.*, 2018).

O critério de escolha do modelo que melhor ajusta os valores experimentais e teóricos dos modelos propostos é baseado no coeficiente de determinação R^2 em concordância com o menor valor do erro de ajuste. Duas análises de erro podem ser consideradas. As análises de erro pelo qui-quadrado (X^2) (Equação 16) e pela análise do erro quadrático médio (EQM) (Equação 17) expressam a relação entre os dados obtidos experimentalmente e calculados pelo modelo em estudo (ARSHADI; AMIRI; MOUSAVI, 2014; BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2014; TRAN *et al.*, 2017).

$$X^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(q_{e,i,calc} - q_{e,i,exp})^2}{q_{e,i,calc}} \quad (16)$$

$$EQM = \sum_{i=1}^n (q_{e,i,calc} - q_{e,i,exp})^2 \quad (17)$$

Nas Equações 16 e 17, $q_{e,i,calc}$ representa o valor da capacidade de adsorção no equilíbrio, calculada pelo modelo e $q_{e,i,exp}$ o valor da capacidade de adsorção no equilíbrio experimentalmente determinada. Os menores valores de X^2 e de EQM indicam a melhor similaridade entre os valores experimentais e teóricos do modelo (ARSHADI; AMIRI; MOUSAVI, 2014; FOO; HAMEED, 2010; TRAN *et al.*, 2017).

2.6.2 Modelos cinéticos de adsorção

O estudo cinético é uma ferramenta de análise que utiliza os valores experimentais do tempo necessário para que o sistema entre em equilíbrio. Por meio dos modelos cinéticos, busca-se a compreensão da etapa limitante no processo de adsorção. Uma ou mais etapas podem controlar o processo de adsorção, podendo ocorrer por difusão nos poros, difusão superficial ou a combinação de diferentes etapas (ABAS *et al.*, 2013).

O modelo de pseudoprimeira ordem é descrito pela Equação 18 (ABDOLALI *et al.*, 2016; BENVENUTI *et al.*, 2020; BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; FERREIRA *et al.*, 2019; JACQUES *et al.*, 2007). A Equação 19 é a forma linearizada do modelo (ABDOLALI *et al.*, 2016; JACQUES *et al.*, 2007; OFOMAJA, 2010).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (18)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (19)$$

Nas Equações 18 e 19, q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g), q_t a quantidade de adsorvato adsorvido no tempo t (mg/g), k_1 a constante de pseudoprimeira ordem (1/min) e t o tempo de contato que foi mantido o sistema em estudo (min). A cinética ajustada ao modelo de pseudoprimeira ordem indica que o adsorvato se relaciona linearmente com a superfície do adsorvente, sendo que cada íon ocupa apenas um sítio ativo (AGUAYO-VILLARREAL *et al.*, 2011; LIU; LIU, 2008).

O modelo de pseudossegunda ordem baseia-se na interação de troca ou compartilhamento de elétrons durante o processo de adsorção (ABAS *et al.*, 2013), indicando que a etapa limitante do processo é o mecanismo de adsorção (químico ou físico) e não a transferência de massa da solução para a superfície do adsorvente (WANG *et al.*, 2011). A Equação 20 determina o modelo cinético de pseudossegunda ordem (ABDOLALI *et al.*, 2016; BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; FERREIRA *et al.*, 2019; JACQUES *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 2011) e a Equação 21, sua forma linearizada (ABDOLALI *et al.*, 2016; JACQUES *et al.*, 2007; OFOMAJA, 2010; WANG *et al.*, 2011).

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (20)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (21)$$

Nas Equações 20 e 21, k_2 é o valor da constante de pseudossegunda ordem (g/(mg min)). Para os modelos de pseudoprimeira ordem e de pseudossegunda ordem, os valores das constantes são previstos pela linearização das equações e, posteriormente, validadas pelo ajuste não linear dado pela construção das curvas.

O terceiro modelo cinético é o modelo de difusão intrapartícula. A equação que descreve o modelo é a Equação 22 (BENVENUTI *et al.*, 2020; BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; OFOMAJA, 2010; WANG *et al.*, 2011; ZHU *et al.*, 2019).

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (22)$$

O valor de k_p é determinado pela inclinação da reta formada ao traçar o gráfico q_t versus $t^{1/2}$ e é a constante de difusão intrapartícula (mg/g.min^{1/2}) (WANG *et al.*, 2011). C é a constante (mg/g), cujo valor possibilita avaliar a resistência da difusão dada pela espessura da camada limite (DE ANGELIS *et al.*, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2014; ZHU *et al.*, 2019).

Para esse modelo, mais de um segmento de reta pode ser usado para cada conjunto de dados experimentais. Determina-se que, se para os tempos iniciais de adsorção, a linha de tendência dos dados experimentais passa pela origem, isso indica que a adsorção nesse estágio é controlada pela difusão entre os poros. Para os pontos cuja linha não passa pela origem, o controle do processo é dado por difusão intrafilme e é determinado pelo coeficiente linear da reta formada (C) em mg/g (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Para El-Bahy e El-Bahy (2016), a relação com os dados experimentais pode ser avaliada pela inclinação das retas. A Figura 11 mostra os três estágios para um sistema de adsorção de cobre em resina quelante.

Figura 11: Identificação dos três estágios de adsorção para um sistema cobre-resina quelante pelo modelo cinético difusão intrapartícula (Adaptado de (EL-BAHY; EL-BAHY, 2016)).

O primeiro estágio é caracterizado pela difusão do adsorvato do seio da solução até a superfície do adsorvente, cruzando a camada limite externa. O segundo estágio é determinado pela difusão entre os poros, enquanto que no terceiro estágio, evidencia-se o equilíbrio final pela difusão dentro dos poros e pela redução da concentração do adsorvato na solução e chegando à superfície do adsorvente (CHEUNG; SZETO; MCKAY, 2007; EL-BAHY; EL-BAHY, 2016; MOHAN *et al.*, 2001; OFOMAJA, 2010).

2.6.3 Adsorção com multielementos

A adsorção de poluentes a partir de soluções contendo mais de um adsorvato é a situação mais real sobre os processos de tratamento de efluentes, podendo haver (ou não) adsorções simultâneas. Para esses processos multielementares, são consideradas as características do adsorvente e as informações sobre os adsorvatos, assim como a quantidade de adsorvato presente na solução, as características dos adsorvatos e a concentração deles em solução. Além disso, parâmetros como temperatura e pH da solução influenciam nas adsorções (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017). A presença de outros compostos em solução pode favorecer a adsorção (sinergismo), desfavorecer a adsorção (antagonismo) ou não afetar a interação adsorvente-adsorvato (BONILLA-PETRICIOLET;

MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; TOVAR-GÓMEZ *et al.*, 2015). Numa solução contendo diferentes adsorvatos, é comum haver a competição entre eles pelos sítios disponíveis para a adsorção, o que pode levar à redução da adsorção quando comparado com soluções monoelementares (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017).

A literatura utiliza de métodos de avaliação a partir de combinações binárias ou ternárias de elementos em solução para avaliar as influências da presença de outros compostos ou íons em solução na adsorção do adsorvato escolhido. A partir das análises monoelementares e multielementares, algumas relações podem ser estudadas como forma de determinar a influência dos demais compostos em solução para um determinado adsorvato. Algumas avaliações podem ser realizadas a partir dos dados experimentais a fim de entender o comportamento de adsorção em soluções multielementares. A primeira relação é a razão da capacidade de adsorção $R_{q,i}$ que é determinada pela Equação 23.

$$R_{q,i} = \frac{q_{\text{multi},i}}{q_{\text{mono},i}} \quad (23)$$

Na Equação 23, $q_{\text{multi},i}$ é a capacidade de adsorção do poluente i na solução multielementar e $q_{\text{mono},i}$ a capacidade de adsorção do poluente i na solução monoelementar para as mesmas condições operacionais de estudo. Pelo valor da razão, pode-se determinar que: para $R_{q,i} > 1$, a presença de outros compostos na solução favorece a adsorção do poluente i , indicando que houve adsorção sinérgica; para $R_{q,i} = 1$, a presença de outros compostos em solução não afeta a adsorção do adsorvato em questão; e para $R_{q,i} < 1$, os componentes da solução afetam negativamente a adsorção do poluente i , o que indica uma adsorção antagônica (RAMOS *et al.*, 2015; SHAHBAZI; MARNANI; SALAHSHOOR, 2019; TOVAR-GÓMEZ *et al.*, 2015).

A segunda relação é o cálculo da seletividade do adsorvato i (S_i) em relação aos demais componentes presentes em solução. O cálculo é feito utilizando a Equação 24 (SHAHBAZI; MARNANI; SALAHSHOOR, 2019; TOVAR-GÓMEZ *et al.*, 2015).

$$S_i = \frac{q_{\text{e,adsorvato}_1}}{q_{\text{e,adsorvato}_2}} \quad (24)$$

Para esse estudo, são usados os valores de q_e referentes à capacidade de adsorção de cada adsorvato na solução multielementar. A razão entre esses valores, em mg/g, indica a preferência relativa por um ou pelo outro adsorvato em análise para as condições de adsorção numa mesma solução multielementar.

Outra avaliação que pode ser determinada é o coeficiente de distribuição, K_d . Esse estudo permite avaliar a afinidade comparativa entre diversos adsorvatos ou mesmo em função dos diferentes parâmetros de estudo. O cálculo de K_d é feito através da Equação 25 (HAN *et al.*, 2020; SINGH, 2000; ZHANG *et al.*, 2019).

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (25)$$

Os valores de q_e e C_e são referentes à capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g) e à concentração do adsorvato na solução após o equilíbrio (mg/L), ambos para um mesmo adsorvato na solução multielementar. O valor de K_d (L/mg) é comparativo e crescente à medida que um adsorvato possui mais afinidade com o adsorvente.

Para o estudo das isotermas de equilíbrio, algumas alterações nos modelos tradicionais são feitas para ajustar às condições de multielementos. Para isso, ocorrem alterações nas equações dos modelos tradicionais, considerando as inter-relações dos adsorvatos presentes numa mesma solução (BAIG; DOAN; WU, 2009; RAMOS *et al.*, 2015; SHAHBAZI; MARNANI; SALAHSHOOR, 2019; SUZAKI *et al.*, 2017; TOVAR-GÓMEZ *et al.*, 2015). Para essas aplicações, geralmente são considerados os adsorvatos que competem na adsorção para um adsorvente, em condições de avaliação iguais.

Em certos estudos, o uso do modelo tradicional de Langmuir consegue dar informações sobre a adsorção em questão para cada adsorvato analisado (CHOY; PORTER; MCKAY, 2000, 2004), sendo possível correlacionar as informações da adsorção monoelementar e multielementar utilizando os valores estabelecidos pelo modelo de Langmuir (MCKAY; AL DURI, 1987). O fator-P é uma aproximação simplificada, que compara e faz a correlação entre as adsorções monoelementares com as adsorções a partir de soluções multielementares. Por esse método, as informações obtidas pela isoterma de Langmuir mono e multielementar são ajustadas considerando um fator P_i , determinado pela Equação 26 (CHAN; CHEUNG; MCKAY, 2012; CHOI; PORTER; MCKAY, 2000, 2004; HAJATI *et al.*, 2014; RAMOS *et al.*, 2015).

$$P_i = \frac{q_{i,max,mono}}{q_{i,max,multi}} \quad (26)$$

Na Equação 26, os valores de $q_{i,max}$ são obtidos da solução monoelementar e multielementar pelo estudo das isoterma de Langmuir, e P_i é um valor adimensional. O valor de $q_{i,max}$ também pode ser expresso em função das variáveis $K_{L,i}$ e $a_{L,i}$ (Equação 27), sendo ambas constantes de isoterma de Langmuir do adsorvato i em L/g e L/mg, respectivamente. A partir disso, o modelo modificado de Langmuir segue o descrito na Equação 28.

$$q_{i,max} = \frac{K_{L,i}}{a_{L,i}} \quad (27)$$

$$q_{e,i,multi} = \frac{1}{P_i} \left(\frac{K_{L,i} C_{e,i,multi}}{1 + a_{L,i} C_{e,i,multi}} \right) \quad (28)$$

Mesmo sendo um método de aproximação, o Fator-P é reconhecido por diversos autores como um método que apresenta boa correlação com os valores dos dados experimentais (CHAN; CHEUNG; MCKAY, 2012; CHOY; PORTER; MCKAY, 2000, 2004; HAJATI *et al.*, 2014; NOROOZI; SORIAL, 2013; RAMOS *et al.*, 2015). Já para a modelagem da cinética envolvida nas adsorções de soluções multielementares, os modelos clássicos podem ser usados e o ajuste segue as informações experimentais obtidas a partir das condições do processo que se quer estudar (BAIG; DOAN; WU, 2009; HAJATI *et al.*, 2014; SUZAKI *et al.*, 2017; TOVAR-GÓMEZ *et al.*, 2015).

2.7 Carvão ativado

O carvão ativado é um dos principais adsorventes utilizados na remoção de impurezas, contaminantes e poluentes de águas e efluentes (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; CRINI; LICHTFOUSE, 2018; DĄBROWSKI, 2001; HADI *et al.*, 2015; PATHAK; MANDAVGANE; KULKARNI, 2015). A principal característica desse adsorvente é a ampla variedade de adsorvatos possíveis de serem adsorvidos, além de possuir rápida velocidade de adsorção (CRINI; LICHTFOUSE, 2018). Metais contaminantes, como mercúrio, cádmio e chumbo (GOMEZ-SERRANO *et al.*, 1998), cobre, níquel e cromo

(KETTUM *et al.*, 2018) podem ser removidos em tratamentos de água pelo uso de carvão ativado.

O uso do carvão ativado como adsorvente se deve, principalmente, às características superficiais do material. Além de apresentar área superficial e porosidade para que ocorra a adsorção, o carvão ativado também possui moléculas superficiais com ligações não completas e que são capazes de atrair outras moléculas para a superfície. Por serem forças de atração do tipo fracas (Van der Waals), o processo de adsorção nesse material é considerado como físico (GUPTA, 2003). Mesmo na forma de complexo neutro, como é o caso do $\text{Hg}(\text{CN})_2$, espera-se que a adsorção ocorra no carvão ativado (MARSDEN; HOUSE, 2006).

Di Natale *et al.* (2011) avaliaram a adsorção de mercúrio a partir de HgCl_2 (cloreto de mercúrio) e $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (nitrato de mercúrio) em carvão ativado comercial betuminoso. Foi avaliada a formação de diferentes espécies na solubilização dos sais de mercúrio e a influência dessas espécies na adsorção do carvão ativado. Para os cátions formados (Hg^{2+} , HgCl^+ , HgOH^+), os valores de pH ácidos, como 2, apresentaram melhores resultados de adsorção, enquanto que para as espécies aniônicas formadas ($\text{Hg}(\text{OH})_3^-$, HgCl_3^- , HgCl_4^{2-}), a adsorção somente ocorreu para valores de pH básicos. Além disso, foi observada a competição dos sítios ativos por espécies como Cl^- , H_3O^+ e OH^- .

A obtenção do carvão ativado pode ocorrer de forma natural ou a partir da produção desse material. A fim de produzir carvão ativado, é possível submeter materiais orgânicos pelo processo de pirólise. A pirólise é a decomposição térmica de materiais orgânicos em temperatura e atmosfera controladas a fim de carbonizar e ativar o material para uso como adsorvente (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006; SAKA, 2012). A temperatura de aquecimento depende do método usado (convencional, rápido, na presença de gases, em vácuo) e varia de 700 a 1200°C (COX *et al.*, 2000; MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006).

O estudo da adsorção do mercúrio na forma iônica foi reportado usando o carvão ativado produzido a partir de casca de noz. Para esse estudo, a capacidade de adsorção do mercúrio foi de 151,5mg/g, em pH 5 e granulometria de 0,088mm (ZABIHI; HAGHIGHI ASL; AHMADPOUR, 2010). No estudo de Mohan *et al.* (2001), foi utilizado carvão ativado obtido a partir de resíduo de fertilizante para a remoção de mercúrio de um efluente, considerando o pH de adsorção do metal igual a 2. Também foi avaliado o tamanho de partícula para a adsorção em três faixas de aberturas de peneiras: entre 0,041 e 0,075mm, 0,075 e 0,104mm e 0,104 e 0,147mm. A fração que apresentou menor tamanho de partícula (entre 0,041 e 0,075mm) obteve

o dobro da capacidade de adsorção quando comparada com a fração de maior tamanho, em temperatura de 27°C, concentração de Hg 1g/L e 8h de contato.

O uso de bagaço de cana para a produção de carvão ativado e remoção de mercúrio contido em efluentes foi reportado por Anoop Krishnan e Anirudhan (2002). Nesse processo, o material orgânico foi pirolisado a 400°C. Para esse estudo, o pH de adsorção foi entre 6 e 8 e a capacidade de adsorção máxima calculada foi de 172,4mg de mercúrio por grama de carvão ativado.

Como foi mencionado anteriormente, o uso de carvão ativado como adsorvente já é uma prática adotada na mineração do ouro. Além do complexo do ouro, durante o processo de beneficiamento do minério, o cianeto de mercúrio também é adsorvido pelo carvão ativado (ADAMS, 1991; MARSDEN; HOUSE, 2006). Além da falta de seletividade, outra desvantagem do uso do carvão ativado refere-se ao custo, o que torna o investimento para sua aplicação não atrativo para uso nas mais diversas aplicações e poluentes (CARVALHO; ARAUJO; CASTRO, 2011; CHAN; CHEUNG; MCKAY, 2012; CRINI; LICHTFOUSE, 2018; FIGUEIREDO; LOUREIRO; BOAVENTURA, 2005).

2.8 Adsorventes alternativos – Biossorventes

O uso de adsorventes alternativos a partir de materiais descartados ou subprodutos naturais é uma alternativa aos adsorventes convencionais. Isso se deve ao fato de que os biossorventes, como são conhecidos, são de baixo custo de aquisição, com disponibilidade local, ambientalmente correto, com capacidade adsorptiva comparável aos adsorventes tradicionais e com ampla possibilidade de aplicação (BENVENUTI *et al.*, 2020; CRINI; LICHTFOUSE, 2018; KENTISH, 2001; MARTÍN-LARA *et al.*, 2013; PATHAK; MANDAVGANE; KULKARNI, 2015; SARKER *et al.*, 2017; TAHIR *et al.*, 2019). Além disso, os custos associados à produção e ao uso de carvão ativado comercial têm forçado a busca por materiais alternativos (AGUAYO-VILLARREAL *et al.*, 2011; ALI, 2017; PATHAK; MANDAVGANE; KULKARNI, 2015).

Os biossorventes são materiais de origem biológica, incluindo biomassa microbiana, algas marinhas, resíduos industriais, resíduos agrícolas ou resíduos naturais (FOMINA; GADD, 2014). Destaca-se o uso de resíduos da agricultura como materiais com potencial de aplicação como biossorventes, principalmente pela quantidade disponível e pelas características dos

componentes que são capazes de adsorver os mais diferentes metais (ABDOLALI *et al.*, 2016; BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017).

Para a utilização dos bioissorventes, podem ser requeridos ou não, processos de modificação superficial. O pré-tratamento físico é considerado o que requer menor custo sem qualquer intervenção ou alteração superficial. As modificações físicas ocorrem antes do processo de adsorção, sendo como opção os procedimentos de lavagem com água, secagem, corte e moagem (AGUAYO-VILLARREAL *et al.*, 2011; BAIG; DOAN; WU, 2009; CHOWDHURY; CHAKRABORTY; SAHA, 2013; JORGETTO *et al.*, 2015; KANYAL; BHATT, 2015; PATHAK; MANDAVGANE; KULKARNI, 2015; VILARDI; DI PALMA; VERDONE, 2018). Já as modificações químicas envolvem etapas com a utilização de reagentes capazes de alterar a superfície do material, com a finalidade de aumentar a capacidade de adsorção para um determinado adsorvato (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; PATHAK; MANDAVGANE; KULKARNI, 2015). No pré-tratamento químico, podem ser usados ácido clorídrico (SALAMUN *et al.*, 2015; SUZAKI *et al.*, 2017), hidróxido de sódio (BRITO *et al.*, 2019; GEROLA *et al.*, 2013; SALAMUN *et al.*, 2015), ácido nítrico (BRITO *et al.*, 2019; SUN *et al.*, 2020), agentes oxidativos (SU *et al.*, 2015; WANG, 2003), ou mistura de reagentes como de ácido nítrico e ácido fosfórico (DE ANGELIS *et al.*, 2017), hidróxido de sódio e sulfeto de sódio (AL-ASHEH; BANAT; AL-ROUSAN, 2003), ácido sulfúrico e metanal (MULLASSERY; FERNANDEZ; ANIRUDHAN, 2014). Alguns autores consideram a pirólise como um processo de pré-tratamento físico dos bioissorventes (VILARDI; DI PALMA; VERDONE, 2018). Nesse caso, o pré-tratamento produz carvão ativado a partir do bioissorvente.

Dentre os mais diversos resíduos que podem ser aplicados como bioissorventes, será dado enfoque aos agroindustriais. Como exemplo, o uso de penas de galinha, resíduo oriundo dos frigoríficos é uma alternativa já estudada. Segundo Aguayo-Villarreal *et al.* (2011), as penas apresentam 91% de queratina, que é a estrutura na qual ocorrem os sítios ativos para as ligações com as espécies metálicas. Para isso, os mesmos autores utilizaram esse bioissorvente para a remoção de íons de zinco, avaliando o pH e a temperatura de adsorção. A máxima capacidade de adsorção do metal nas penas de galinha foi de 4,31mg/g, em pH 5 e temperatura de 30°C. No estudo de Sun *et al.* (2020), foi utilizado como bioissorvente as penas de galinha para a remoção de cromo (VI). Após o pré-tratamento com ácido nítrico, alcançou a capacidade de adsorção de 12,53mg/g.

A casca de banana também é relatada como um bioissorvente devido à presença de grupos de ácido carboxílico, fosfato e grupos hidroxilas, que agem como centros de adsorção dos íons metálicos (ALI, 2017; KANYAL; BHATT, 2015). A casca de banana já foi reportada como bioissorvente para íons de mercúrio (FABRE *et al.*, 2020). O bioissorvente passou por pré-tratamento físico de lavagem, resfriamento e liofilização, alcançando a capacidade de adsorção do íon de 0,75mg/g.

No estudo feito por Kanyal e Bhatt (2015), foram utilizados como bioissorventes a casca de banana, a casca de ovo e a casca de abóbora para a remoção de cobre e chumbo. A adsorção dos dois metais foi maior nas cascas de ovos do que na casca de banana e da casca de abóbora, testados para valores de pH 7. Outro estudo utilizou casca de ovos para a remoção de níquel (DE ANGELIS *et al.*, 2017). A capacidade máxima de adsorção do metal foi de 109mg/g.

Resíduos de maracujá também foram estudados como adsorventes no tratamento de águas e efluentes. Um estudo feito por Jacques *et al.* (2007) avaliou a remoção de cromo e chumbo de soluções aquosas. Para os metais em estudo, o valor de pH 5 foi o que apresentou maior capacidade de adsorção para o chumbo e cromo, 151,6mg/g e 85,1mg/g, respectivamente.

A Tabela 1 é um resumo de alguns bioissorventes reportados pela literatura no uso da remoção de contaminantes e metais no tratamento de efluentes e águas residuais. Na primeira parte da tabela, estão relacionados exemplos de bioissorventes usados na remoção de Hg^{2+} , e na segunda parte, algumas aplicações de casca de banana, casca de maracujá, casca de ovo e penas de galinha como bioissorventes. Além dos adsorventes e dos adsorvatos, também foram relacionados alguns parâmetros de estudo, como pH e tempo de contato, e informações sobre o tipo de pré-tratamento utilizado, o modelo de isoterma relacionado com estudo e a capacidade de adsorção.

Tabela 1: Exemplos de aplicação de bioissorventes para a remoção de Hg^{2+} e para a remoção de poluentes e metais usando casca de banana, casca de maracujá, casca de ovo e penas de galinha como bioissorventes.

Adsorvato	Bioissorvente	Pré-tratamento	Parâmetros ideais dos estudos (pH, t_{eq} e q_{max})	Modelo de isoterma ajustado	Referência
Hg^{2+}	Pseudocaule da bananeira	Químico (HCl)	pH 7 3 horas 372mg/g	Langmuir	(SALAMUN <i>et al.</i> , 2015)
Hg^{2+}	Pseudocaule da bananeira	Químico (H_2SO_4 e HCHO)	pH 7 1 hora 132,25mg/g	Freundlich	(MULLASSERY; FERNANDEZ; ANIRUDHAN, 2014)
Hg^{2+}	Lodo de esgoto orgânico	Carbonizado e ativação química (H_2SO_4 , H_3PO_4 ou ZnCl_2)	pH 5 3-7 horas 25-50mg/g	Freundlich	(ZHANG; NRIAGU; ITOH, 2005)
Hg^{2+}	Resíduo da produção de cogumelos	Físico (secagem 60°C, moagem e encapsulamento com PVA)	pH 6 120min 5,52mg/g	Langmuir	(LI <i>et al.</i> , 2018)
Hg^{2+}	Casca de Munguba	Físico (secagem 120°C e moagem)	pH 4 120min 0,71mg/g	Langmuir	(SANTANA <i>et al.</i> , 2016)
		Químico (HNO_3 , secagem 120°C e moagem)	pH 4 30min 0,58mg/g	Freundlich	
Hg^{2+}	Palha de arroz	Químico (HNO_3 e NaOH)	pH 5 60min 22,06mg/g	Freundlich	(ROCHA <i>et al.</i> , 2009)
Hg^{2+}	Bagaço de cana de açúcar	Físico (secagem 70°C)	pH 4 30min 35,71mg/g	Langmuir e Freundlich	(KHORAMZADEH; NASERNEJAD; HALLADJ, 2013)

Hg^{2+}	Resíduo de fertilizante	Pirólise	pH 2 24 horas 3,98mmol/g	Langmuir	(MOHAN <i>et al.</i> , 2001)
Hg^{2+}	Casca de pistache e resíduos de alçaçuz	Pirólise	pH 8 30min 147,1mg/g	Freundlich	(ASASIAN; KAGHAZCHI; SOLEIMANI, 2012)
Hg^{2+}	Alga marinha	Físico (secagem ao sol e moagem)	pH 5 90min 0,535mg/g	Freundlich	(ESMAEILI; SAREMNIA; KALANTARI, 2015)
Hg^{2+}	Alga	Físico (aquecimento em autoclave e moagem)	pH 6 90min 42mg/g	Langmuir e Freundlich	(KUMAR; SINGH; SIKANDAR, 2020)
Hg^{2+}	Cinza de óleo de palma	Químico (H_2SO_4)	pH 2 5 horas 91,18%	—	(SAMAD <i>et al.</i> , 2019)
Hg^{2+}	Casca de banana	Físico (por congelamento)	pH 6 3 horas 0,75mg/g	Freundlich	(FABRE <i>et al.</i> , 2020)
Compostos orgânicos aromáticos	Casca de banana	Físico (secagem 70°C e moagem)	pH 3,3-3,7 12 e 14 horas 6,62 e 9,80mg/g	Freundlich	(PATHAK; MANDAVGANE; KULKARNI, 2016)
Mn^{2+}	Casca de banana	Químico (NaClO_3 , CH_3COOH e H_2O_2)	pH 8 1 hora 5,7mg/g	Langmuir	(ALI, 2017)
Mn e Cr (IV)	Casca de banana	Químico (NaOH)	pH 6 60min 3,60 e 5,11mg/g	Langmuir	(ALI; SAEED, 2015)
U e Th	Casca de banana	Químico (NaOH e HNO_3)	pH 4 24 horas 27,1 e 45,5mg/g	Langmuir	(OYEWO; ONYANGO; WOLKERSDORFER, 2016)

Cu	Casca de banana	Químico (NaOH)	pH 5 24 horas 13,2mg/g	–	(HASANAH; RIZKIANA; RAHAYU, 2012)
Cu	Casca de banana	Físico (secagem 105°C e moagem)	pH 6 1 hora 28mg/g	Langmuir e Freundlich	(HOSSAIN <i>et al.</i> , 2012)
Cu e Pb	Casca de banana	Físico (secagem 105°C e moagem)	pH 5,2-5,4 6 horas 12,85 e 10,9mg/g	Koble-Corrigan	(VILARDI; DI PALMA; VERDONE, 2018)
Cu e Pb	Casca de banana	Físico (secagem –°C e moagem)	pH 3 20min 20,97 e 41,44mg/g	Langmuir	(CASTRO <i>et al.</i> , 2011)
Cd	Casca de banana	Físico (secagem 60°C e moagem)	pH 5 24 horas 20,88mg/g	Langmuir	(SAIKAEW; KAEWSARN, 2009)
CN, Pb e Cd	Casca de banana	Carbonizada	pH 7.2 180-300 minutos 0,55, 0,15 e 0,2mg/g ^E	–	(OLAOYE <i>et al.</i> , 2018)
Aflatoxinas	Casca de banana	Físico (secagem 60°C e moagem)	pH 6-8 15min 0,009mg/g	Langmuir	(SHAR <i>et al.</i> , 2016)
Corantes	Casca de banana	Físico (secagem –°C e moagem)	pH 6,5 30 horas 250mg/g	Langmuir e Freundlich	(PALMA <i>et al.</i> , 2011)
Compostos fenólicos	Casca de banana	Físico (secagem ao sol e moagem)	pH 7 3 horas 82,33mg/g	Langmuir e Freundlich	(ACHAK <i>et al.</i> , 2009)

^E Valor aproximado.

Fluoretos	Casca de banana	Pirólise	pH 2 13 horas 0,3950mg/g	Langmuir	(GETACHEW; HUSSEN; RAO, 2015)
Corantes	Casca de maracujá	Físico (secagem 60°C e moagem)	pH 9 50 horas 0,0068 mmol/g	–	(PAVAN; MAZZOCATO; GUSHIKEM, 2008)
Cr(III) e Pb	Casca de maracujá	Físico (secagem 70°C e moagem)	pH 5 120min 85,1 e 151,6mg/g	Langmuir	(JACQUES <i>et al.</i> , 2007)
Pb	Casca de maracujá	Químico (NaOH e C ₆ H ₈ O ₇)	pH 4 170min 204,08mg/g	Langmuir	(GEROLA <i>et al.</i> , 2013)
Cu	Casca de maracujá	–	pH 2,14 60min 1,10mg/g	Freundlich	(RAMOS <i>et al.</i> , 2021)
Ni			pH 2,14 40min 44,82mg/g		
Zn			pH 2,14 20min 0,20mg/g		
Corantes industriais	Casca de maracujá	Químico (NaOH)	pH 6,8 60min 196-303mg/g	Langmuir	(BRITO <i>et al.</i> , 2019)
Corantes	Casca de ovo	Físico (secagem 80°C e moagem)	pH 8 4 horas 70,03mg/g	Langmuir	(CHOWDHURY; CHAKRABORTY; SAHA, 2013)
Cu e Pb	Casca de ovo	Físico (secagem 50°C e moagem)	pH 7 90min –	–	(KANYAL; BHATT, 2015)

Ni	Casca de ovo	Químico (HNO ₃ e H ₃ PO ₄)	pH – 80min 109mg/g	Langmuir	(DE ANGELIS <i>et al.</i> , 2017)
As	Casca de ovo	Físico (secagem ao ar e moagem)	pH 7,2 8 horas 1,34mg/g	Freundlich	(OKE; OLARINOYE; ADEWUSI, 2008)
Zn	Penas de galinha	Físico (secagem 40°C)	pH 5 5horas 4,31mg/g	Sips	(AGUAYO- VILLARREAL <i>et al.</i> , 2011)
Cu e Zn	Penas de galinha	Químico (NaOH e Na ₂ S)	– 20min 0,14 e 0,17mmol/g	Freundlich	(AL-ASHEH; BANAT; AL- ROUSAN, 2003)
Cd	Penas de galinha	Pirólise	pH 5 24horas 7,84mg/g	Langmuir	(CHEN <i>et al.</i> , 2019)
Pb			pH 4 24horas 75mg/g	Freundlich	
Corantes	Penas de galinha	Químico (NaOH, CH ₄ N ₂ S e CS ₂)	pH 4 5horas 714,13mg/g	Langmuir	(PRADHAN; BAJPAI, 2020)
Cr(IV)	Penas de galinha	Químico (HNO ₃)	pH 5,3 2horas 12,53mg/g	Langmuir e Freundlich	(SUN <i>et al.</i> , 2020)
Cr(IV)	Penas de galinha (extração da queratina)	Químico (CH ₄ N ₂ O, NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄ e NaHSO ₃)	pH 6 – 21,35mg/g	Langmuir	(GAO <i>et al.</i> , 2014)

2.9 Dessorção química

Após o processo de adsorção, podem ser realizados procedimentos para a remoção e/ou recuperação dos adsorvatos. Pelo processo de dessorção química, uma solução entra em contato com o adsorvente carregado para separar o adsorvente do adsorvato. O objetivo desse processo é possibilitar a recuperação e regeneração do adsorvente visando a reutilização em um novo processo. Além disso, há a possibilidade de recuperar os possíveis adsorvatos com valor agregado e reduzir o problema da disposição final (ABEDI; ZAVVAR MOUSAVI; ASGHARI, 2016; DANESHVAR *et al.*, 2017; ZHOU *et al.*, 2019).

O processo de dessorção pode envolver troca iônica ou mecanismos de complexação, que dessorvem o adsorvato do adsorvente. O uso de soluções ácidas, básicas e orgânicas são opções para promover a dessorção química (DANESHVAR *et al.*, 2017; PATHAK; MANDAVGANE; KULKARNI, 2015; ZHOU *et al.*, 2019).

No estudo de Ramos *et al.* (2015) foi dessorvido cobalto, cobre e níquel a partir de bagaço de cana-de-açúcar carboxilado/funcionalizado utilizando ácido nítrico 1mol/L. A dessorção foi de 100% para os três metais e determinada como um processo de troca iônica. Para outro estudo, a remoção de corantes adsorvidos em nanofibras de celulose foi realizada utilizando cloreto de sódio (NaCl) como solução de dessorção (JIANG; DINH; HSIEH, 2017). A porcentagem de dessorção foi determinada entre 65 e 85%, com o aumento da concentração da solução de 50 para 200mmol/L de NaCl. No estudo de Abedi *et al.* (2016) as cinzas das folhas de aloe vera foram usadas como adsorvente de chumbo, cobre, cromo e zinco. Na dessorção, uma solução de 0,001mol/L de ácido clorídrico dessorveu acima de 94% os quatro metais adsorvidos. Para a dessorção de mercúrio na forma de íon a partir de carvão funcionalizado produzido a partir de bagaço de cana-de-açúcar, foi utilizado ácido clorídrico 0,2mol/L (ANOOP KRISHNAN; ANIRUDHAN, 2002). A dessorção foi acima de 87% para as amostras usadas.

Daneshvar *et al.* (2017) realizaram um estudo com diferentes soluções para avaliar a dessorção do corante azul de metileno adsorvido em macroalga marrom. Os melhores resultados obtidos foram com o uso de ácidos inorgânicos, com destaque para o ácido clorídrico, que resultou na dessorção de 40,7% do adsorvato. Os autores avaliaram que o processo foi de troca iônica entre o corante e os íons H^+ da solução. Esse mesmo estudo indicou que a porcentagem de dessorção aumentou com o aumento da concentração e volume da solução de dessorção, bem como com a concentração inicial do corante.

O cálculo da porcentagem de dessorção ($D\%$) pode ser feito através da Equação 29 (JIANG; DINH; HSIEH, 2017; RAMOS *et al.*, 2015):

$$D\% = \frac{C_e V}{q_e m} \quad (29)$$

Na Equação 29, C_e é a concentração de equilíbrio do adsorvato na solução de dessorção (mg/L), V é o volume da solução de dessorção (L), q_e a capacidade de adsorção para a condição adsorvente-adsorvato que está sendo feita a dessorção (mg/g) e m a massa de adsorvente carregado (g).

Alguns autores, no entanto, apontam que os processos de dessorção falham pelo uso excessivo de reagentes e água e pela possibilidade de gerar outros problemas ambientais secundários (SARKER *et al.*, 2017; ZHOU *et al.*, 2019), como um novo efluente quando não é possível recuperar o adsorvato, por exemplo. Além disso, Worch (2012) avaliou que adsorventes obtidos a partir de resíduos normalmente não passam pelo processo de regeneração e são usados apenas uma vez.

2.10 Problemática e hipótese de tese

Há um esforço mundial pela eliminação do uso de mercúrio das atividades antropogênicas, inclusive e principalmente das práticas de beneficiamento de ouro por métodos tradicionais. O consenso é de que a melhor alternativa para resolver o problema gerado pelo mercúrio seja a remoção desse do circuito da mineração e, por consequência, a eliminação dos resíduos contaminados (UNEP, 2012; VEIGA *et al.*, 2014; VEIGA; FADINA, 2020). No entanto, o acesso e uso do mercúrio ainda é uma realidade. Além disso, quando a questão são as minas artesanais de ouro, esbarra-se em questões culturais, na falta de conhecimento técnico, na precariedade dos locais onde ocorre a mineração e na resistência e falta de interesse por adotar práticas mais seguras e, até mesmo, mais eficientes de recuperar o ouro (DRACE; KIEFER; VEIGA, 2016; VEIGA; FADINA, 2020). Frente a isso, a eliminação do mercúrio nas minas de ouro artesanais é uma realidade ainda distante. Isso significa que, enquanto houver o uso de mercúrio como reagente do processamento do ouro, haverá contaminação desse no meio ambiente e nas populações direta e indiretamente atreladas às minas. Portanto, vê-se a

necessidade da adoção de procedimentos de remediação para tratamento dos locais contaminados (VEIGA; MEECH, 1995), de forma a amenizar os impactos causados.

Em conjunto com os esforços pela adoção de novas práticas de mineração, a atual situação desse setor mineiro clama por meios de reduzir o impacto causado pelo mercúrio. Segundo Esdaile e Chalker (2018), é preciso considerar alguns pontos para que seja potencialmente viável qualquer tipo de intervenção tecnológica nos locais de mineração. O primeiro ponto é custo. Os mineiros artesanais são, em sua maioria, de subsistência. Qualquer custo adicional se torna uma barreira a qualquer solução. Os outros pontos se referem à facilidade de transporte até os locais remotos onde as minas estão situadas, pouco ou nenhum treinamento para a implementação, fornecimento de benefícios imediatos e óbvios para os mineiros.

A contaminação pelo mercúrio na mineração do ouro ocorre por diversas vias: pelo ar, na queima das amálgamas, pelo solo, quando ocorre descarte inadequado dos materiais contendo mercúrio, e pela água, onde são descartados os efluentes posteriores à cianetação. No meio aquoso, o mercúrio, inclusive na forma complexada, é biodisponível e pode percorrer dezenas de quilômetros a partir do local de descarte.

Ao contrário do cianeto, que pode ser degradado, apenas a remoção e/ou imobilização do mercúrio são alternativas para a remediação dos locais contaminados (HE *et al.*, 2015). O conhecimento de meios de remoção do mercúrio na forma de íon Hg^{2+} já foi avaliado por alguns autores (ASASIAN; KAGHAZCHI; SOLEIMANI, 2012; ESMAEILI; SAREMNIA; KALANTARI, 2015; FABRE *et al.*, 2020; KHORAMZADEH; NASERNEJAD; HALLADJ, 2013; KUMAR; SINGH; SIKANDAR, 2020; MOHAN *et al.*, 2001; MULLASSERY; FERNANDEZ; ANIRUDHAN, 2014; RIZZUTI; ELLIS; COSME, 2015; SALAMUN *et al.*, 2015; SAMAD *et al.*, 2019; ZHANG; NRIAGU; ITOH, 2005). No entanto, nos trabalhos citados, o mercúrio não está na forma complexada e os parâmetros ideais de trabalho utilizados nesses estudos, principalmente considerando os valores de pH abaixo de 7, são incompatíveis para a utilização como método de tratamento dos efluentes da mineração artesanal do ouro. Afinal, é preciso considerar a presença do cianeto e o risco da formação de ácido cianídrico pela alteração do pH.

Para a remoção do mercúrio na forma de $Hg(CN)_2$, alguns trabalhos reportam o uso de carvão ativado (ADAMS, 1991; ADAMS; MCDOUGALL; HANCOCK, 1987; MARSDEN; HOUSE, 2006). Mesmo o carvão ativado apresentando bons resultados na remoção dos complexos de cianeto, ele é usado como uma forma de recuperar o ouro complexado após a cianetação. Pela falta de seletividade desse adsorvente, a competição da adsorção entre os

diferentes complexos de cianeto não torna atrativo o uso do carvão ativado (AHERN, 2016; MATLOCK *et al.*, 2002; VELÁSQUEZ-LÓPEZ *et al.*, 2011). Além disso, há o custo envolvido com a aquisição desse adsorvente. Outros trabalhos relatam a precipitação do cianeto de mercúrio usando dimetil ditiocarbamato de sódio (AHERN, 2016; MISRA *et al.*, 1998; TASSEL *et al.*, 1997) ou sulfeto de sódio (MILLER *et al.*, 1996; TASSEL *et al.*, 1997) e sulfeto de cálcio (MILLER *et al.*, 1996; SANDBERG; SIMPSON; STAKER, 1984). No estudo feito por Miller *et al.* (1996) foram apontadas algumas alternativas para a remoção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ além do carvão ativado e da precipitação com sulfetos. As possibilidades vão desde a precipitação por surfactantes tiol e compostos orgânicos à base de enxofre, extração por solventes e cementação com prata metálica. O estudo de Stevens (2015) avaliou a adsorção do complexo de cianeto de mercúrio em resinas de troca iônica de polímeros e sílica. Assim como o carvão ativado, as técnicas sugeridas são caras, bem como o procedimento para a aplicação requer conhecimento técnico.

Baseado nos critérios impostos pelo problema, alguns questionamentos foram levantados:

- Seria possível o tratamento de águas residuais da mineração artesanal do ouro utilizando bioadsorventes descartados, como rejeitos de alimentos e de processos agroindustriais?
- Esses materiais seriam capazes de remover o complexo formado entre o mercúrio e o cianeto considerando as condições do efluente, principalmente quanto ao pH da solução?
- Haveria a hipótese de uso desses bioadsorventes nos próprios locais onde ocorre a mineração artesanal do ouro e pelos próprios mineiros, considerando assim, pouco ou nenhum pré-tratamento dos bioadsorventes?
- Seriam esses bioadsorventes capazes de minimizar a contaminação do cianeto de mercúrio, considerando o mínimo de interferência no efluente?

A utilização de bioadsorventes apresenta potencial de aplicação para a redução do impacto causado pelo mercúrio a partir dos efluentes da mineração artesanal do ouro. A escolha de um bioadsorvente que tenha disponibilidade próxima aos locais das minas, com pouco ou nenhum pré-tratamento, de fácil aplicação pelos próprios mineiros, que envolva a menor intervenção possível no processo já existente e que possa remover o mercúrio complexado é um desafio. Além disso, outro ponto a ser considerado é a heterogeneidade, tanto do minério quanto dos procedimentos adotados pelos mineiros durante o beneficiamento do ouro. A falta de uma metodologia de extração torna difícil o desenvolvimento de uma tecnologia única capaz de atender aos mais diversos efluentes gerados.

Após a escolha do bioissorvente, é preciso, também, entender como ocorre o processo de adsorção e quais as possíveis interferências que afetam a adsorção do cianeto de mercúrio. As modelagens cinéticas, as isotermas de equilíbrio e as análises superficiais de interação são ferramentas que auxiliam na compreensão dos mecanismos de adsorção e as relações entre adsorvente e adsorvato.

Assim, o estudo abordado para essa tese considera dois caminhos que podem ser trilhados a partir da remoção do cianeto de mercúrio utilizando bioissorventes. O primeiro, quanto à abertura de uma nova possibilidade de intervenção compatível com a realidade e que consiga amenizar os impactos da presença do complexo de mercúrio nos efluentes. O segundo, a contribuição científica das interações entre bioissorvente e complexo de cianeto de mercúrio para o entendimento do processo de adsorção para o sistema proposto.

3. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo o estudo da adsorção de cianeto de mercúrio presente em soluções da mineração artesanal de ouro. Para isso, buscou-se avaliar os parâmetros de estudo, inicialmente em batelada, para bioissorventes e, comparativamente, para o carvão ativado. Assim, os objetivos específicos do estudo são:

Tópico I:

- Avaliar a adsorção do cianeto de mercúrio para quatro bioissorventes: a casca de banana, a casca de maracujá, a casca de ovos e as penas de galinha. A partir disso, escolher o bioissorvente com isoterma de adsorção favorável a adsorção de cianeto de mercúrio.
- Estabelecer os parâmetros de temperatura do processo térmico de pré-tratamento do bioissorvente.
- Avaliar a capacidade de adsorção e o tempo de equilíbrio para a adsorção dos complexos no bioissorvente e comparar os resultados com o carvão ativado.
- Avaliar a seletividade do bioissorvente para a adsorção do cianeto de mercúrio, cianeto de ouro e cianeto livre.

Tópico II:

- Caracterizar soluções reais provenientes de minas artesanais de ouro para a determinação das concentrações de cianeto de mercúrio, cianeto de ouro e cianeto livre.
- Definir o pré-tratamento da solução de trabalho para a oxidação total do cianeto livre.

Tópico III:

- Avaliar a adsorção do cianeto de mercúrio no bioissorvente simulando os processos nos tanques de cianetação.

Tópico IV:

- Realizar um levantamento dos meios de destinação final para o bioissorvente após a adsorção do cianeto de mercúrio e propor uma destinação ao bioissorvente carregado.

Tópico V:

- Estudar os modelos de adsorção por meio das isothermas de equilíbrio Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson e Temkin para as soluções monoelementares de cianeto de mercúrio, tanto para o bioissorvente quanto para o carvão ativado.
- Avaliar a adsorção das soluções multielementares pelo modelo de isoterma Fator-P, tanto para o bioissorvente quanto para o carvão ativado.

- Estudar a cinética de adsorção a partir dos modelos teóricos pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e difusão intrapartícula para a adsorção do cianeto de mercúrio no biossorvente e no carvão ativado.
- Avaliar as interações do adsorvato com os grupos funcionais superficiais do biossorvente por meio da análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por refletância total atenuada (FTIR-ATR).
- Propor uma rota para o tratamento de soluções contendo cianeto de mercúrio pelo uso de um biossorventes.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o estudo da remoção do mercúrio na forma complexada de cianeto de mercúrio, foi escolhida a técnica de adsorção. Como material adsorvente, foram avaliados resíduos agroindustriais, de acordo com a disponibilidade local, simplicidade de aplicação e custo, considerando a perspectiva de uso desses materiais em minas artesanais de ouro e, portanto, a realidade do local e do processo. Este trabalho contou com amostras reais da mineração artesanal do ouro de minas localizadas na Colômbia.

Assim, quatro bioadsorventes foram selecionados para o estudo da remoção de cianeto de mercúrio complexado: casca de banana, casca de maracujá, casca de ovos e penas de galinha. Esses materiais são resíduos da produção agroindustrial presente nos países onde ocorre a mineração artesanal do ouro, incluindo o Brasil (AHMAD; DANISH, 2018; JACQUES *et al.*, 2007; PAVAN; MAZZOCATO; GUSHIKEM, 2008; STATISTA, 2021a, 2021b). Portanto, estão disponíveis para a utilização como bioadsorventes.

Além dos bioadsorventes, para fins de comparação, foi avaliada a adsorção do cianeto de mercúrio complexado utilizando também carvão ativado comercial. As etapas do estudo foram divididas em quatro tópicos principais: preparação e caracterização dos adsorventes, estudo da adsorção dos complexos de mercúrio em soluções sintéticas e reais, análise da destinação do bioadsorvente após a adsorção e estudo da interação entre adsorvente e adsorvato. As etapas estão detalhadas entre os itens 4.1 e 4.8.

4.1 Preparação e caracterização dos adsorventes

A casca de banana foi obtida em comércio local (São Paulo - Brasil), passando, inicialmente, pelo processo de secagem do material em estufa a 100°C ($\pm 5^\circ\text{C}$) por 24 horas. Após a secagem, as cascas de banana foram moídas em moinho de ágata com almofariz e pistilo motorizados (MA590 – Marconi) por 10 minutos e 45rpm. Para o estudo da adsorção, as cascas de banana moídas não sofreram qualquer intervenção química ou física de ativação superficial.

A casca de maracujá em pó foi obtida comercialmente. A casca de ovos foi doada pela Universidade Estadual Paulista – UNESP, sendo previamente lavada e retirada a membrana interna, seguido de secagem em estufa a 80°C por 2 horas e moagem para a obtenção do material na forma granular, em granulometria menor que 355 μm .

As penas de galinhas foram preparadas segundo o procedimento descrito por Aguayo-Villarreal *et.al.* (2011). Para isso, as penas foram lavadas com detergente e água deionizada em excesso para a limpeza superficial do material. Em seguida, foram submersas em solução aquosa de etanol 20%v/v e novamente lavadas com água deionizada. Para a secagem, foram colocadas em estufa a 50°C durante 24 horas. Após a secagem, as barbas e as raques (Figura 12) foram separados por corte manual utilizando uma tesoura. Além disso, as raques foram cortadas manualmente e transversalmente entre 0,5 e 1,0mm. Para o estudo, determinou-se que a massa de penas de galinha seguiria a relação 1:1, em massa, entre raques e barbas. Assim, não haveria preferencialmente uma das partes em cada um dos estudos.

Figura 12: Partes das penas de galinha (Adaptado de (TESFAYE *et al.*, 2017)).

O carvão ativado avaliado nesse estudo foi o carvão ativado comercial granular, produzido a partir de casca de coco (Litwin, pureza n.d.). O carvão granular foi moído manualmente em almofariz até a granulometria retida entre as peneiras de *mesh* 60 e 200, o que corresponde às aberturas 0,25 e 0,075mm, respectivamente.

4.1.1 *Análise granulométrica e área superficial específica*

Os materiais que sofreram moagem (casca de banana, casca de maracujá, casca de ovos e carvão ativado) foram caracterizados por distribuição do tamanho de partícula por meio da técnica de espalhamento de luz a laser de baixo ângulo, usando água como dispersante, com faixa de análise entre 0,020 e 2000µm. O equipamento usado foi um analisador Malvern, modelo Mastersizer 2000. As curvas de frequência e de distribuição acumulada foram

determinadas, bem como o tamanho das partículas para o D_{10} , D_{50} e D_{90} , que indicam que 10%, 50% e 90% das partículas na amostra possuem diâmetro menor que o valor determinado.

Além disso, esses mesmos materiais moídos foram avaliados quanto a área superficial específica e o volume de poros, por porosimetria de nitrogênio, no analisador Micrometrics ASAP 2020, através dos métodos Brunauer, Emmett e Teller (BET) e Barrett, Joyner e Halenda (BJH) para a área superficial específica e o volume de poros, respectivamente. A análise foi realizada por adsorção física de nitrogênio líquido. As amostras foram previamente secas em estufa a 60°C por 24 horas. Na etapa de tratamento, o carvão ativado foi aquecido a 300°C sob vácuo por 12 horas. Os bioissorventes, no entanto, tiveram temperatura de pré-tratamento diferenciadas, seguindo as temperaturas da etapa de preparação do bioissorvente, garantindo assim, que não ocorresse alterações superficiais pelo aumento da temperatura de análise. Para a casca de banana, a temperatura foi 100°C, enquanto para a casca de maracujá e a casca de ovo, foi de 60°C. Todos os pré-tratamentos foram realizados com taxa de aquecimento igual a 10°C/min.

4.1.2 Número de iodo

O número de iodo é uma avaliação da porosidade do material, geralmente associado à análise industrial da qualidade do carvão ativado. De maneira geral, o número de iodo determina a capacidade de adsorção do material para o iodo, sendo indicado em miligramas de iodo adsorvido por grama de carvão ativado. O valor do número de iodo é comumente relacionado com o valor da área superficial específica determinada pelo método BET, podendo ser usado como valor aproximado de área superficial específica (SAKA, 2012). A relação entre os valores do número de iodo e área superficial como valores correspondentes foi avaliada e validada no estudo de Mianowski *et al.* (2007).

Apenas o bioissorvente escolhido para o estudo da adsorção e o carvão ativado foram avaliados segundo o número de iodo. O procedimento seguiu a norma ASTM D4607-94 (2006) (ASTM, 2006). Para isso, três massas de adsorvente foram adicionadas em frascos erlenmeyers de 250mL e, em cada frasco, foram adicionados 10mL de HCl (5% em peso). Os frascos foram fechados e colocados sob aquecimento até a fervura. O tempo sob fervura foi de 30 segundos, suficiente para remoção do enxofre presente. Após o resfriamento, 100mL da solução de iodo 0,100N foram adicionados e o frasco foi agitado vigorosamente por 30 segundos. A mistura foi filtrada e 50mL do filtrado foram adicionados a um frasco erlenmeyer limpo. A solução foi

titulada com tiosulfato de sódio 0,100N até a solução tornar-se de cor amarelo claro. Nesse ponto, 2mL de solução do indicador contendo amido (1g de amido em 1L de água após cinco minutos de fervura) foram adicionados. A titulação com tiosulfato de sódio continuou até a solução tornar-se incolor. O volume final foi medido e utilizado na determinação do número de iodo.

4.1.3 *Potencial de carga zero - pH_{PCZ}*

O potencial de carga zero (pH_{PCZ}) é uma avaliação da carga superficial do adsorvente, levando em consideração o pH de trabalho. Considera-se que o valor de pH_{PCZ} é o valor do pH em que a superfície se comporta como neutra. Variando-se o valor do pH do meio, a superfície de um adsorvente pode se comportar como carregada positiva ou negativamente (FREITAS; CÂMARA; MARTINS, 2015; NASCIMENTO *et al.*, 2014; PATHAK; MANDAVGANE; KULKARNI, 2015).

Para soluções com valores de pH maiores que o valor de pH_{PCZ} , determina-se o favorecimento da adsorção de cátions pelo sistema, ou seja, a carga superficial do adsorvente é negativa. Para soluções com valores de pH menores que o valor de pH_{PCZ} , há o favorecimento da adsorção de ânions, pois a carga superficial é positiva (JORGETTO *et al.*, 2015; MOHAMMED *et al.*, 2020; MUSHTAQ *et al.*, 2014; NASCIMENTO *et al.*, 2014; PATHAK; MANDAVGANE; KULKARNI, 2015). Para valores em que o pH é igual ao pH_{PCZ} , determina-se que o adsorvente é uma espécie neutra (KHAN; SARWAR, 2007), indicando não haver preferência eletrostática pelos íons em solução.

A avaliação do pH_{PCZ} foi realizada para todos os adsorventes, por meio do método da adição de sal (MUSHTAQ *et al.*, 2014). Para isso, foram preparadas 12 soluções com valores de pH entre 1 e 12, a partir de uma solução de cloreto de sódio (NaCl) 0,01mol/L, sendo o ajuste dos valores de pH feitos por adição de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1mol/L ou ácido clorídrico (HCl) 0,1mol/L. Para cada 20mL de solução, foram adicionados 0,1g de adsorvente. Os frascos foram agitados a 150rpm, em temperatura de 25°C, durante 24 horas. Ao final do tempo, os valores de pH foram medidos e o pH_{PCZ} foi determinado traçando-se a curva da diferença entre o pH final e o pH inicial *versus* o pH inicial (Figura 13).

Figura 13: Representação esquemática da curva de pH_{PCZ} obtida pelo método da adição de sal (Baseado em (WORCH, 2012)).

O pH_{PCZ} foi determinado como sendo o valor em que houvesse a igualdade entre o pH inicial e final (KHAN; SARWAR, 2007).

4.1.4 Identificação dos grupos funcionais

Os adsorventes passaram por identificação dos grupos funcionais superficiais, utilizando a análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por refletância total atenuada (FTIR-ATR) em um espectrômetro Bruker FT-IR Tensor 27. A faixa de estudo foi entre 4000 e 400cm^{-1} , com resolução de 4cm^{-1} e número de varreduras igual a 24. Os adsorventes foram avaliados após a preparação e antes do contato com a solução de cianeto de mercúrio.

4.2 Avaliação da solução de trabalho – $\text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{CN}^-$

Inicialmente, uma solução sintética foi preparada utilizando o sal de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ dissolvido em uma solução básica de NaOH, em pH 12. O pH básico garantiu a não volatilização do cianeto durante os estudos. Além disso, também foi adicionado cianeto em excesso a partir do sal de NaCN. Para a escolha do biossorvente e avaliação da massa e dos possíveis interferentes na adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$, uma solução sintética contendo 1mg/L de mercúrio, que equivale a $1,26\text{mg/L}$ da forma complexada $\text{Hg}(\text{CN})_2$, e $0,25\text{mg/L}$ de cianeto em excesso (CN^-) foi

preparada. Segundo Tassel *et al.* (1997) a concentração de mercúrio em efluentes da mineração de ouro varia entre 0,2 e 0,98mg/L, além de haver concentração de cianeto excedente a formação do complexo com o mercúrio.

Como verificação teórica das espécies envolvidas no estudo, foi utilizado o *software* Hydra-Medusa, considerando-se as concentrações de mercúrio e cianeto da solução sintética e valores de pH entre 9 e 14. Também foi considerado a concentração de sódio proveniente tanto do hidróxido de sódio usado para ajuste do pH quanto do sal de NaCN. O *software* calculou a concentração de cada espécie envolvida e construiu um diagrama de especiação para as condições avaliadas, tomando como base a constante de equilíbrio de cada reação prevista.

A avaliação da presença do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ foi determinada na solução sintética por meio da técnica de espectrofotometria UV-Vis (Spectroquant Pharo 300). A leitura da absorbância ocorreu por varredura na faixa de comprimento de onda entre 190 e 400nm para a determinação dos complexos de cianeto e mercúrio.

4.2.1 *Influência da solução de trabalho na morfologia dos adsorventes*

As amostras dos cinco adsorventes foram analisadas quanto à morfologia, antes e depois do contato com a solução de estudo, através do microscópio eletrônico de varredura (MEV) Phenon, modelo Pró-X. A tensão de aceleração usada foi de 10kV e detector de elétrons retroespalhados (BSD). A principal informação obtida foi a avaliação de alterações morfológicas dos materiais na presença da solução de trabalho.

4.3 Estudos da adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$

Os ensaios para os estudos da adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ nos adsorventes foram realizados em batelada, de acordo com a sequência indicada na Figura 14.

Figura 14: Sequência experimental para os ensaios de adsorção em batelada. 1) Preparação da solução sintética 2) Pesagem da massa de adsorvente 3) Contato da solução sintética com o adsorvente 4) Agitação em agitador horizontal tipo *shaker* em velocidade e temperatura controlada 5) análise química.

Após a preparação da solução sintética de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ com CN^- em excesso (1), quantidades pré-determinadas do adsorvente para cada etapa de estudo foram pesadas em balança analítica nos frascos erlenmeyer de 25mL (2). Em seguida, 15mL da solução sintética e o adsorvente foram colocados em contato (3). Os frascos foram agitados em agitador horizontal tipo *shaker* com velocidade constante de 200rpm (4). A velocidade de agitação foi baseada na revisão da literatura feita por Pathak, Mandavgane e Kulkarni (2015). Os autores concluíram que a maior parte dos estudos com bioadsorventes utilizam a velocidade entre 200 e 300rpm. A temperatura foi mantida em 25°C para todos os ensaios e o tempo de agitação foi determinado para cada etapa do estudo. Ao final, foram retiradas alíquotas de 10 μL para a análise da concentração de mercúrio (5).

A análise de adsorção foi feita baseando-se na diferença da concentração de mercúrio inicial e final nas soluções de estudo de acordo com a Equação 30.

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (30)$$

Para a determinação das concentrações do metal, foi utilizado o analisador de mercúrio RA-915M com pirolisador PYRO-915+ (LUMEX), que determina a quantidade de mercúrio presente na amostra pela técnica de análise por espectrometria de absorção atômica por atomização. Considerou-se que todo mercúrio avaliado correspondia ao mercúrio complexado, de acordo com as simulações feitas no *software* Hydra-Medusa. Portanto, ao determinar as concentrações de mercúrio, obteve-se a concentração de $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Essa sequência experimental

foi seguida para a avaliação da adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ para todos os adsorventes estudados e para todos os ensaios de adsorção em bancada.

A Figura 15 mostra o fluxograma resumo das etapas do estudo de adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$, considerando a divisão em tópicos adotada. Para isso, foram identificadas as etapas em que o estudo foi realizado com o carvão ativado (indicado com a letra C) e com o biossorvente (indicado com a letra B). Além disso, para os Tópicos IV e V, foram utilizados os dados ou as informações obtidas a partir de outros tópicos, indicado na Figura 15 pelas setas de qual etapa partiram os estudos correlacionados.

Figura 15: Fluxograma das etapas de estudo para a adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ utilizando o carvão ativado (C) e o biossorvente selecionado (B).

4.4 TÓPICO I: Estudos preliminares de seleção do bioissorvente e avaliação de interferentes para adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ em solução aquosa

4.4.1 Escolha do bioissorvente

Os quatro bioissorventes (casca de banana, casca de maracujá, casca de ovo e penas de galinha) foram avaliados baseando-se na construção das isotermas de adsorção para o $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Para isso, foram preparadas cinco soluções com diferentes concentrações de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e CN^- . A Tabela 2 mostra as concentrações das soluções usadas em função da quantidade de mercúrio na forma de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e de CN^- .

Tabela 2: Soluções sintéticas utilizadas para a construção das isotermas de adsorção dos bioissorventes em estudo^F.

Concentração de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (mg/L)	Concentração de CN^- (mg/L)
0,37	0,07
0,63	0,12
1,26	0,25
1,89	0,37
2,53	0,50

Para cada bioissorvente, foram colocados em contato 0,03g do bioissorvente e 15mL de cada solução sintética. Essa relação massa/volume foi baseada no estudo feito por Anoop Krishnan e Anirudhan (2002) para a adsorção de íons de mercúrio em carvão ativado. O sistema foi mantido a 25°C, por 24 horas, em velocidade de rotação 200rpm. Ao final do tempo, o sistema foi filtrado e 10μL foram usados para avaliar a concentração de mercúrio remanescente na solução. A diferença entre a concentração inicial e final foi usada para a determinação da adsorção do adsorvato, conforme a Equação 30. Considerou-se, para a determinação das isotermas, a capacidade de adsorção (q_e) (calculada pela Equação 30) *versus* a concentração de mercúrio remanescente no equilíbrio na solução após a adsorção (C_e). O estudo também foi realizado para a adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ no carvão ativado, para fins de comparação.

^F Inicialmente, os valores das concentrações foram determinados considerando a quantidade de mercúrio. Posteriormente, essa concentração foi convertida para o composto $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

4.4.2 Dosagem de adsorvente

A fim avaliar a influência da massa de adsorvente na adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$, variou-se as massas dos bioadsorventes e do carvão ativado entre 0,03 a 0,5g, mantendo-se o volume de 15mL da solução sintética contendo 1,26mg/L de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e 0,25mg/L de CN^- . Assim, considerou-se como avaliação do estudo a variação de dosagem entre 2 e 33,3g de adsorvente para cada litro de solução. A temperatura foi 25°C, a velocidade de rotação, 200rpm e o tempo de contato fixado em 24 horas. Ao final, a porcentagem de adsorção para o $\text{Hg}(\text{CN})_2$ foi avaliada para cada relação massa/volume. Esse estudo, juntamente com a avaliação das isotermas de adsorção, serviram de critério para a escolha do bioadsorvente mais promissor dentre os quatro testados para a remoção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$. A partir deste ponto, os experimentos de adsorção passaram a ser realizados com o bioadsorvente selecionado e com o carvão ativado, para fins de comparação.

4.4.3 Tempo de equilíbrio de adsorção

O efeito do tempo de contato necessário para alcançar o equilíbrio de adsorção foi avaliado para o bioadsorvente selecionado no item 4.4.2 e para o carvão ativado. Para isso, a dosagem de 2g/L, que equivale a 0,03g do bioadsorvente selecionado dentre os quatro iniciais e do carvão ativado, foram colocados em contato com 15mL da solução sintética contendo 1,26mg/L de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e 0,25mg/L de CN^- . Os intervalos de tempo avaliados foram de 5, 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120, 180, 240, 360, 540, 960, 1200 e 1440 minutos. A escolha dos intervalos para esse estudo foi determinada de forma a avaliar e garantir o equilíbrio da adsorção entre o $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e os adsorventes. A velocidade de agitação foi de 200rpm e temperatura de 25°C. Foram determinadas as capacidades de adsorção (q_e) e a porcentagem de adsorção para os diferentes tempos avaliados.

4.4.4 Influência da temperatura de secagem do bioadsorvente

A fim de verificar a influência da temperatura de secagem do bioadsorvente selecionado no item 4.4.2, foi realizada a análise termogravimétrica (TG) utilizando a termobalança Netzsch, modelo STA 449 F1 Jupiter. Para isso, uma massa conhecida do bioadsorvente foi aquecida entre 25°C e 800°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, com fluxo de ar de 20mL/min. Além

da avaliação da perda de massa por aquecimento, também foi determinada a análise térmica derivada (DTG).

A partir dos resultados termogravimétricos, quatro amostras do bioissorvente foram secas em quatro temperaturas diferentes e avaliadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por refletância total atenuada (FTIR-ATR). A faixa de número de onda analisada foi entre 4000 e 400 cm^{-1} e os espectros para cada temperatura foram comparados entre si e as possíveis alterações nos grupos funcionais em função da temperatura foram avaliadas.

4.4.5 Avaliação de interferentes na seletividade do bioissorvente para o $\text{Hg}(\text{CN})_2$

A interferência de outros dois compostos presentes no efluente da mineração artesanal do ouro (CN^- e $\text{Au}(\text{CN})_2^-$) foi investigada considerando a adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ no bioissorvente selecionado. Inicialmente, a análise da variação da concentração de CN^- em solução foi realizada, a fim de verificar a interferência na adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Tanto o carvão ativado quanto o bioissorvente selecionado foram avaliados.

Oito soluções sintéticas foram preparadas com concentração fixa de 1,26mg/L de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e diferentes concentrações de CN^- , variando de zero, 0,10, 0,25, 0,50, 1,0, 5,0, 10, 20 e 50mg/L, adicionado a partir da adição de cianeto de sódio. A concentração de cianeto vinculada ao complexo $\text{Hg}(\text{CN})_2$ não foi somada à concentração do CN^- , pois considerou-se que esse cianeto permanece complexado com o mercúrio.

Para o estudo, a massa dos adsorventes foi mantida em 0,1g e o volume de solução sintética em 15mL (equivalente a 6,7g/L). O sistema foi mantido em agitação por 90 minutos para o bioissorvente e 180 minutos para o carvão ativado, de acordo com os tempos obtidos no item 4.4.3. Além disso, um frasco erlenmeyer de controle foi considerado para cada solução sintética preparada. As mesmas condições de estudo foram mantidas, porém, nesse caso, não foi adicionado o bioissorvente. Ao final do tempo de agitação foi verificada a possível perda de cianeto por volatilização. Essas amostras foram chamadas de branco.

Para essa etapa de estudo, foram avaliadas as concentrações de mercúrio via analisador de mercúrio, e a concentração de CN^- nas soluções antes e após o estudo de adsorção. Para isso foi utilizado o analisador voltamétrico (Modelo 797 VA Computrace – Metrohm), pelo método de determinação de cianeto livre. Esse método usa como princípio a polarografia onde é feita a

varredura do potencial elétrico entre 0 e $-0,5\text{V}$. Para o caso do cianeto livre, as correntes obtidas em aproximadamente $-0,22\text{V}$ corresponderam a presença de cianeto livre.

Também foi avaliado o valor de pH das soluções após a agitação e o processo de adsorção. A partir dos resultados das análises, as curvas de capacidade de adsorção e porcentagem de adsorção para os elementos em análise foram traçadas, bem como os cálculos da razão da capacidade de adsorção e da seletividade para o $\text{Hg}(\text{CN})_2$ em oposição à adsorção do CN^- .

O estudo avaliou também a possível adsorção de cianeto de ouro ($\text{Au}(\text{CN})_2^-$) pelos adsorventes juntamente à adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Para tal, foram preparadas soluções contendo $1,26\text{mg/L}$ de $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $0,25\text{mg/L}$ de CN^- e concentrações variando entre $0,28$, $0,57$, $1,13$, $1,75$ e $2,0\text{mg/L}$ de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$. A adição do $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ foi feita através da mistura de solução-padrão de AuCl_4 (1000mg/L) e de NaCN na razão estequiométrica para a formação de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$. As soluções foram preparadas em meio básico de NaOH pH 12. A avaliação da formação do complexo de ouro foi feita a partir da análise da solução preparada $1,26\text{mg/L}$ de $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $1,13\text{mg/L}$ de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ e $0,25\text{mg/L}$ de CN^- por espectrofotometria UV-Vis, na faixa de comprimento de onda entre 190 e 400nm . O diagrama de especiação utilizando o *software* Hydra-Medusa também foi avaliado para as mesmas concentrações dos compostos em solução.

O volume da solução para cada adsorção foi de 15mL e a massa de cada adsorvente foi $0,1\text{g}$ (equivalente a dosagem $6,7\text{g/L}$). O sistema foi mantido sob agitação a 25°C e velocidade de rotação 200rpm por 90 minutos para o biossorvente e 180 minutos para o carvão ativado. A análise de mercúrio foi realizada por meio do analisador de mercúrio e o ouro foi avaliado por espectroscopia de emissão óptica de plasma acoplado indutivamente utilizando gás argônio (ICP-OES – Agilent 710 Series).

A partir dos resultados das análises, foram determinadas as capacidades de adsorção para ambos os complexos de mercúrio e ouro e avaliada a razão da capacidade de adsorção e a seletividade para o $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Os cálculos foram feitos tanto para o biossorvente selecionado quanto para o carvão ativado.

Após a avaliação das soluções em pares, uma solução trielementar foi avaliada, considerando a concentração de $1,26\text{mg/L}$ de $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $1,13\text{mg/L}$ de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ e $1,0\text{mg/L}$ de CN^- . Massas iguais de cada adsorvente ($0,1\text{g}$) foram colocadas em contato com 15mL da solução ($6,7\text{g/L}$) por 90 minutos e 180 minutos, respectivamente, para o biossorvente e para o carvão ativado. Ao final desse estudo, foi determinada a sequência de seletividade entre $\text{Hg}(\text{CN})_2$, CN^- , e $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ para o biossorvente selecionado e para o carvão ativado.

4.5 TÓPICO II: Estudo da bio sorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ baseado em soluções reais de mineração artesanal do ouro

4.5.1 Caracterização das soluções reais

Duas amostras reais provenientes de minas artesanais de ouro do departamento de Antioquia, Colômbia foram caracterizadas quanto a presença de mercúrio, cianeto e outros metais presentes. As amostras foram coletadas e enviadas pelo projeto “Comunica” pertencente à “Fundacion Agriteam”. Ambas foram descritas como águas residuais de plantas de processamento de minas de ouro. Em espanhol, as plantas artesanais de mineração são conhecidas como *Entables* e, seguindo o nome original da procedência das soluções, receberam o nome de *Entable Andres* e *Entable Fernando*. As amostras foram analisadas por meio do analisador de mercúrio, do ICP-OES, para a determinação dos demais metais em solução, e pelo analisador voltamétrico, para a determinação da quantidade de cianeto livre. Além disso, para as duas soluções foram determinados os valores de pH.

Baseado no resultado da caracterização foram preparadas novas soluções sintéticas, considerando os valores de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e CN^- encontrados nas soluções reais, utilizando os sais de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e NaCN . A solução foi preparada em meio básico de NaOH , em valor de pH próximo a 12. O estudo em batelada com as soluções baseadas nas concentrações das amostras reais de mercúrio e cianeto foi realizado para o bio sorvente escolhido, nas dosagens 6,7, 13,3, 26,7 e 40,0g de bio sorvente por litro de solução (0,1, 0,2, 0,4 e 0,6g em 15mL). O estudo foi realizado em temperatura de 25°C, 200rpm de rotação para agitação e seguindo o tempo de 90 minutos e foi avaliada a capacidade de adsorção e a porcentagem de remoção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

4.5.2 Oxidação do CN^-

Considerando a presença de cianeto em excesso nos processos de mineração artesanal do ouro, foi avaliada a oxidação do CN^- para a não interferência na adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Dois reagentes foram selecionados para o estudo: o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 29% em volume, em base água, e o hipoclorito de sódio comercial (NaOCl) 2% de cloro ativo, em base água. Segundo Costa (1991) o hipoclorito de sódio comercial em excesso é uma alternativa para oxidar o CN^- presente em soluções.

A escolha dos reagentes foi baseada na simplicidade de aplicação e na formação de cianato pela adição de ambos. A avaliação dos dois reagentes oxidantes do cianeto considerou a influência na adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$, baseando-se nas concentrações deste e de CN^- , obtidas a partir da caracterização da solução real proveniente da mina artesanal de ouro. Dois volumes da solução foram colocados sob agitação, uma com a adição de peróxido de hidrogênio e a outra com hipoclorito de sódio comercial. As quantidades utilizadas foram de 50% em excesso do necessário para a oxidação estequiométrica do CN^- presente. Após a mistura de cada um dos agentes de oxidação, os sistemas foram colocados sob agitação por uma hora. O volume de 15mL de cada uma das soluções após a oxidação foi colocado em contato com 0,1 e 0,4g de bioissorvente, por 90 minutos (6,7 e 26,7g/L, respectivamente). A capacidade de adsorção e a porcentagem de remoção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ foram avaliadas. A partir disso, foi escolhido o reagente capaz de oxidar o CN^- sem comprometer a adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ no bioissorvente. A solução oxidada com o agente oxidante escolhido foi posteriormente analisada por espectrofotometria UV-Vis, para investigação da possível formação de outros compostos, oriundos da oxidação do CN^- ou da quebra dos complexos de cianeto.

Após a escolha do agente oxidante, uma nova solução foi preparada, seguindo a concentração obtida pela caracterização (item 4.5.1) de $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ e CN^- , para a realização do estudo da quantidade necessária para a completa oxidação do CN^- . Assim, foram avaliadas diferentes quantidades do agente oxidante, nas quantidades de 0, 50, 100, 110, 120, 150, 155, 160, 170 e 200% da razão estequiométrica de oxidante necessária para a formação de cianato. A solução sintética e os volumes de agente oxidante foram misturados e mantidos sob agitação magnética, por uma hora, tempo esse que garante a completa reação entre o CN^- e o agente oxidante (COSTA, 1991). A solução final foi avaliada quanto à concentração de CN^- remanescente em solução, por meio do analisador voltamétrico. A diferença entre a concentração inicial e final foi considerada como a porcentagem oxidada formando CNO^- .

Ao mesmo tempo, foi realizado o monitoramento da adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ no bioissorvente. Para cada 15mL de solução sintética após a oxidação, 0,4g de bioissorvente foram usados, com tempo de agitação de 90 minutos, em agitador horizontal, a 200rpm e 25°C. Ao final, a solução remanescente foi avaliada, tanto para a adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$, por meio do analisador de mercúrio, quanto para a adsorção do $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, pelo ICP-OES.

Uma solução de $\text{Hg}(\text{CN})_2$, em pH 12, baseada na concentração obtida pela caracterização da solução real foi preparada com e sem a presença do CN^- oxidado. O bioissorvente escolhido e o carvão ativado foram avaliados considerando as condições de dosagem e tempo de equilíbrio

determinados nos itens 4.4.2 e 4.4.3. A capacidade de adsorção e a porcentagem de adsorção para o $\text{Hg}(\text{CN})_2$ foram comparadas frente a presença ou ausência do CN^- oxidado em solução.

4.6 TÓPICO III: Avaliação da adsorção de cianeto de mercúrio utilizando agitação mecânica simulando os tanques de agitação

Para essa etapa, foram avaliados volumes de soluções de 150mL, em béquer de 200mL, e utilizando agitador mecânico, conforme mostrado na Figura 16. A velocidade de agitação foi mantida em 250rpm e a temperatura em 25°C para todas as etapas de estudo desse tópico.

Figura 16: Estudo da adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ utilizando agitador mecânico, simulando a aplicação do processo em tanques de agitação

Inicialmente, foi avaliado o tempo necessário para ocorrer a adsorção nesse sistema, variando em 30, 60, 120, 180, 300, 420 e 1440 minutos. Foram usadas duas dosagens arbitrárias do bioissorvente: 2 e 6,7g de bioissorvente por litro de solução (0,3 e 1,0g de bioissorvente em 150mL). Previamente a adsorção, a solução sintética contendo $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e CN^- nas concentrações obtidas na caracterização da água residual foi tratada com o agente oxidante determinado no estudo da oxidação do cianeto (item 4.5.2). Tanto a porcentagem de adsorção

quanto as respectivas capacidades de adsorção foram avaliadas para as duas massas nos tempos estipulados.

4.7 TÓPICO IV: Avaliação da destinação do bioissorvente após adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$

Considerando o fluxograma de destinação de resíduos contendo mercúrio mostrado na Figura 4 do item 2.3.1, foram avaliadas formas de destinação do bioissorvente após a adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Inicialmente foi verificado o potencial de recuperação do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e reutilização do bioissorvente após a dessorção do bioissorvente. Como segunda opção, também seguindo o pensamento da recuperação do mercúrio, avaliou-se o potencial do tratamento térmico do bioissorvente.

4.7.1 *Estudo da dessorção química do $\text{Hg}(\text{CN})_2$*

Para esse estudo, foi avaliado o bioissorvente carregado com $\text{Hg}(\text{CN})_2$ proveniente do ensaio de adsorção, contendo 1,26mg/L de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e 0,25mg/L de CN^- (item 4.4.2). A relação massa de bioissorvente/volume de solução foi mantida conforme o determinado no item 4.4.2. Após o ensaio de adsorção, o bioissorvente carregado foi seco ao ar por 24 horas. A dessorção foi avaliada utilizando soluções de NaOH, nas concentrações 0,5, 1, 2 e 5mol/L utilizando a massa de bioissorvente carregada de 0,1g e o volume de 15mL para cada solução de hidróxido de sódio. O tempo de dessorção foi fixado em 90 minutos.

O estudo da dessorção também avaliou o bioissorvente após a adsorção para a solução sintética contendo os valores de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ conforme a caracterização da solução real (item 4.5.1). Para a relação massa de bioissorvente/volume de solução para a adsorção foi considerada a capacidade de adsorção experimental (item 4.5.2). Para esse estudo, optou-se por duas soluções de dessorção contendo NaOH: uma preparada em pH 12 (equivalente a 0,01mol/L) e a outra preparada na concentração 5mol/L. O volume de cada solução de dessorção foi de 15mL e a massa do bioissorvente carregado, 0,03g. O cálculo da porcentagem de dessorção levou em consideração a diferença entre o $\text{Hg}(\text{CN})_2$ adsorvido e a concentração obtida na solução básica após a dessorção.

4.7.2 Estudo da decomposição térmica do bioissorvente selecionado carregado com $\text{Hg}(\text{CN})_2$

A avaliação da decomposição térmica do bioissorvente carregado com $\text{Hg}(\text{CN})_2$ foi realizada a partir da análise termogravimétrica do bioissorvente antes e após a adsorção do cianeto de mercúrio. O bioissorvente carregado avaliado foi obtido no item 4.5.2. O procedimento adotado utilizou uma massa conhecida do bioissorvente, que foi aquecida entre 25 e 800°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, com fluxo de ar 20mL/min. Além da avaliação da perda de massa ao longo do aquecimento (TG), também foi determinada a análise térmica derivada (DTG) e a análise térmica diferencial (DTA).

Outras considerações teóricas de destinação do bioissorvente pós-adsorção também foram feitas na seção de resultados e discussões.

4.8 TÓPICO V: Avaliação do mecanismo de adsorção entre os adsorventes e o $\text{Hg}(\text{CN})_2$

4.8.1 Modelagem das isotermas de equilíbrio para a adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$

As isotermas de equilíbrio foram construídas, primeiramente, a partir de soluções contendo $\text{Hg}(\text{CN})_2$ em concentrações entre 0,3 e 25mg/L, sem a presença de CN^- . Essa solução foi, então, avaliada quanto à adsorção, utilizando o bioissorvente escolhido e o carvão ativado. Os dados experimentais obtidos a partir da capacidade de adsorção, q_e , versus a concentração remanescente de adsorvato na solução, C_e , para cada concentração avaliada, foram ajustados aos modelos de isotermas de equilíbrio. Para o ajuste, foram utilizados recursos de análise dados pelo *software* gráfico Origin (versão 2019).

Inicialmente, o estudo levou em consideração quatro modelos de isotermas de equilíbrio: Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson e Temkin. Para cada modelo foram determinados aos parâmetros particulares a cada um deles. A escolha do melhor ajuste foi feita pela avaliação do coeficiente de determinação (R^2) e pelos valores de erro de ajuste qui-quadrado (X^2) e erro quadrático médio (EQM).

Numa segunda etapa, foram avaliadas as soluções previamente preparadas variando as concentrações de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e CN^- , respeitando a relação entre as concentrações dos dois compostos, conforme especificado na Tabela 3.

Tabela 3: Concentrações das soluções sintéticas contendo $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e CN^- para a determinação das isotermas de adsorção.

Concentração de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (mg/L)	Concentração de CN^- (mg/L)
6	330
9	470
12	670
15	800
19	1000

Posteriormente, todas as soluções foram oxidadas, seguindo as condições determinadas no item 4.5.2. Tanto o bioissorvente quanto o carvão ativado foram avaliados quanto à adsorção e considerou-se a avaliação das isotermas pelo Fator-P, que leva em consideração a adsorção em um sistema multielementar. Após a adsorção nos adsorventes, os dados obtidos foram relacionados por q_e versus C_e e a análise de dados e modelagem foi realizada pelo *software* Origin. O Fator-P, R^2 , X^2 e EQM foram avaliados para cada adsorvente.

Para as duas condições, a massa de cada adsorvente foi de 0,03g para 15mL de solução (2g/L) a ser avaliada. O tempo de agitação foi considerado para cada adsorvente, conforme determinado pelo item 4.4.3, a 200rpm, em agitador horizontal tipo *shaker* e temperatura de 25°C.

4.8.2 Modelagem cinética para a adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$

Para a modelagem cinética da adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$, foram utilizados os dados obtidos no estudo do tempo de equilíbrio, conforme item 4.4.3. Além disso, foi avaliada a cinética para a solução sintética de 19mg/L de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e 1g/L de CN^- após a oxidação do íon, determinado no item 4.5.2. Os tempos de adsorção para essa última solução variaram entre 10 e 240 minutos. Para cada tempo t de estudo, foi determinado um valor de capacidade de adsorção, q_t , experimental.

Foram avaliados três modelos cinéticos para o estudo da adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$: pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e difusão intrapartícula. O ajuste dos modelos foi avaliado quanto ao R^2 e ao erro associado entre os valores experimentais e os valores teóricos dos modelos.

Os modelos pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem foram avaliados considerando os modelos não-lineares. Para isso, os valores das constantes foram determinados como a ajuda do programa Excel e do *software* Origin.

4.8.3 Estudo da adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ no bioissorvente por FTIR-ATR

Quatro soluções foram preparadas em meio básico, pH 12, com hidróxido de sódio e colocadas em contato com o bioissorvente. A primeira solução continha apenas $\text{Hg}(\text{CN})_2$, na concentração 19mg/L. A segunda solução foi preparada com a mesma concentração de $\text{Hg}(\text{CN})_2$, porém, com a adição de 1g/L de CN^- , pela adição de NaCN, seguida da oxidação do CN^- pela adição do agente oxidante escolhido e na concentração avaliada no item 4.5.2. Essa etapa do estudo visou verificar a interação do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ com o bioissorvente. Assim, além das soluções mencionadas, foi preparada uma terceira solução contendo apenas mercúrio na forma iônica (Hg^{2+}), a partir da adição do padrão de mercúrio 1000mg/L, na forma de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. A concentração da solução foi de 15mg/L de Hg^{2+} , na mesma solução de pH 12 usando NaOH. Uma quarta solução foi preparada contendo apenas CN^- na concentração 1g/L, pela adição de NaCN. Nesse caso, não foi feita a oxidação do cianeto.

As soluções foram colocadas sob agitação, com o bioissorvente, no agitador horizontal tipo *shaker*, por duas horas, temperatura 25°C. A massa de bioissorvente foi de 0,03g para cada 15mL de cada uma das soluções, o que equivale a dosagem 2g/L. Ao final, o sistema foi filtrado e o bioissorvente carregado foi seco ao ar por 24 horas. As amostras foram avaliadas por meio da análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por refletância total atenuada (FTIR-ATR) no equipamento Bruker FT-IR Tensor 27. A faixa de estudo foi entre 4000 e 400 m^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e número de varreduras igual a 24. Uma amostra do bioissorvente não carregado também foi analisada, para permitir a comparação dos grupos funcionais e verificar em quais estavam ocorrendo as interações entre adsorvente e adsorvato.

5. RESULTADOS

5.1 Caracterização dos adsorventes

A Figura 17 ilustra as amostras dos bioadsorventes e do carvão ativado utilizados no estudo, após a preparação descrita no item 4.1.

Figura 17: Adsorventes avaliados no estudo da adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$, posterior à preparação: (a) carvão ativado, (b) casca de banana, (c) casca de maracujá, (d) casca de ovo, (e) penas de galinha (f) e raques e barbas separados e cortados das penas de galinha.

Os adsorventes, na forma de pó, foram caracterizados considerando a análise granulométrica por difração a laser e área superficial específica. Para todos os biossorventes, foi avaliado também o potencial de carga zero (pH_{PCZ}) e, para o carvão ativado e a casca de banana, também foi avaliado o número de iodo. A Tabela 4 resume os resultados obtidos para os adsorventes, em cada uma das técnicas de caracterização citadas.

Tabela 4: Caracterização dos adsorventes a partir da análise de distribuição granulométrica e os respectivos valores de D_{10} , D_{50} e D_{90} , análise da área superficial específica e volume do poro (BET-BJH), potencial de carga zero (pH_{PCZ}) e número de iodo.

Adsorvente	Distribuição granulométrica (μm)			BET-BJH		pH_{PCZ}	Nº de iodo (mg/g)
	D_{10}	D_{50}	D_{90}	Área superficial específica (m^2/g)	Volume do poro (cm^3/g)		
Carvão ativado	59,6	175,7	348,0	506,3	0,24	9,4	431,1
Casca de banana	23,8	431,0	1216,9	0,0073	0,000328	5,2	24,4
Casca de maracujá	61,8	398,2	1170,4	0,0513	0,000027	3,6	-
Casca de ovo	48,8	375,4	686,3	0,0435	0,0010	8,3	-
Penas de galinha	-	-	-	-	-	8,0	-

A Figura 18 apresenta o perfil das curvas obtidas na distribuição das partículas para o carvão ativado, casca de banana, casca de maracujá e casca de ovo, bem como a curva acumulada da distribuição das partículas.

Figura 18: Perfis da distribuição granulométrica e da curva de distribuição acumulada obtidos pela análise por difração a laser para os materiais na forma de pó: (a) carvão ativado, (b) casca de banana, (c) casca de maracujá e (d) casca de ovo.

O resultado da distribuição granulométrica avaliada por difração a laser, indicado na Tabela 4 para os adsorventes na forma de pó indicou que 50% dos materiais apresentam tamanho de partícula abaixo de 175, 431, 398 e 375 μm para o carvão ativado, casca de banana, casca de maracujá e casca de ovo, respectivamente. Conforme ilustra na Figura 18, o carvão ativado e a casca de maracujá foram classificados como unimodal, indicando que apresentam apenas uma população de tamanho de partícula. Para a casca de banana e a casca de ovo, a distribuição foi do tipo bimodal, indicando dois conjuntos de população na amostra, sendo, para a casca de banana, a primeira população abaixo de 100 μm e para a casca de ovo, abaixo de 120 μm . Como característica geral dos biossorventes, pode-se verificar a ampla faixa de tamanho de partícula. A casca de banana apresentou maior variação de tamanho de partícula, entre D_{10} 23 e D_{90} 1216 μm . O carvão teve a menor variação de tamanho de partícula, entre D_{10} 59 e D_{90} 348 μm . A variação para a casca de maracujá foi de D_{10} 61 a D_{90} 1170 μm e, para a casca de ovo, D_{10} 48 a D_{90} 686 μm .

O valor de área superficial específica foi determinado pelo método BET. O valor de área superficial é o principal fator para a adsorção, pois o local disponível para que os compostos

sejam adsorvidos é proporcional à disponibilidade de área dada pelo adsorvente (PATHAK; MANDAVGANE; KULKARNI, 2015). Para o carvão ativado utilizado nesse estudo, o valor da área superficial foi de $506,3\text{m}^2/\text{g}$. Sabe-se que, em geral, quanto maior a área superficial específica, maior a interação do adsorvente com o adsorvato, o que resulta em maior eficiência na adsorção.

As áreas superficiais específicas para os bioadsorventes (Tabela 4) foram abaixo dos valores encontrados na literatura. Para a casca de maracujá, obteve-se os valores de $0,0513\text{m}^2/\text{g}$ e $0,000027\text{cm}^3/\text{g}$ para a área superficial e volume do poro, respectivamente. Pela literatura, o valor da área superficial para esse bioadsorvente, sem tratamento superficial prévio, foi de $40\text{m}^2/\text{g}$ e $0,070\text{cm}^3/\text{g}$ para o volume de poro (JACQUES *et al.*, 2007). Para a casca de banana sem tratamento superficial, é reportado na literatura valores de área superficial variados, $0,65\text{m}^2/\text{g}$ (PATHAK; MANDAVGANE, 2015), $2\text{m}^2/\text{g}$ (CASTRO *et al.*, 2011), $5\text{m}^2/\text{g}$ (PALMA *et al.*, 2011) e $21\text{m}^2/\text{g}$ (ANNADURAI; JUANG; LEE, 2002). No entanto, na avaliação para a casca de banana utilizada neste trabalho, a área superficial específica encontrada foi de $0,0073\text{m}^2/\text{g}$. Para a casca do ovo, também houve diferença entre o avaliado e o reportado pela literatura, sendo $0,0435$ e $1,053\text{m}^2/\text{g}$ (CARVALHO; ARAUJO; CASTRO, 2011) e $1,023\text{m}^2/\text{g}$ (TSAI *et al.*, 2006), respectivamente.

A avaliação da área superficial específica para biomassa é reportada como de difícil execução, pelas características orgânicas do material (PATHAK; MANDAVGANE; KULKARNI, 2016). O processo de desgaseificação durante a análise é considerado a causa dos valores de área superficial encontrados nos bioadsorventes, justificado pela presença de umidade residual (PALMA *et al.*, 2011; PATHAK; MANDAVGANE, 2015). No entanto, não foram alteradas as temperaturas de secagem da etapa anterior à análise por porosimetria de nitrogênio para cada bioadsorvente deste estudo. Portanto, considerou-se a temperatura de pré-tratamento como a qual em que o material seria usado no estudo, ou seja, as análises foram realizadas mantendo as características superficiais dos bioadsorventes. Sendo assim, uma alternativa à determinação da área superficial específica pelo método BET foi a determinação do número de iodo.

O número de iodo é uma técnica utilizada para determinação da porosidade do carvão ativado e comumente relacionado com o valor obtido de área superficial específica pelo método BET (SAKA, 2012). Para os bioadsorventes, no entanto, essa técnica não é comumente usada e, por vezes, questionada quanto a veracidade dos valores obtidos (TRAN *et al.*, 2017). Porém,

Ben-Ali *et al.* (2017) utilizaram essa técnica para a determinação aproximada da área superficial da casca de romã sem tratamento superficial.

Para este estudo, optou-se pela avaliação tanto do carvão ativado, quanto da casca de banana. O valor obtido para o carvão ativado foi de 431,1mg/g, que pode ser comparável com a área superficial 506,3m²/g, levando em consideração as diferenças dos métodos. Baseado nisso, foi possível estimar que a área superficial específica real da casca de banana pela avaliação do número de iodo foi de 24,4mg/g. Esse valor de área superficial foi comparável com o obtido em estudos anteriores de Annadurai *et al.* (2002), de 21m²/g, feito ela análise de BET em casca de banana seca a 120°C.

Na Figura 19, estão representados os perfis das curvas construídas na avaliação do pH_{PCZ} para os adsorventes. O pH de potencial de carga zero (pH_{PCZ}) é uma informação que ajuda a prever a interação eletrostática entre adsorvente e adsorvato.

Figura 19: Curvas de pH_{PCZ} para os adsorventes carvão ativado, casca de banana, casca de maracujá, casca de ovo e penas de galinha.

Os valores dos pH_{PCZ} para os adsorventes em estudo foram 9,4 para o carvão ativado, 5,2 para a casca de banana, 3,6 para a casca de maracujá, 8,4 para a casca de ovo e 8,0 para as penas de galinha. O valor de pH_{PCZ} indica o valor de pH no qual a superfície é neutra, ou seja, em equilíbrio entre cargas positivas e negativas. Em soluções cujo pH é maior que o pH_{PCZ} do adsorvente, como no presente estudo, cujo pH de trabalho foi mantido próximo a 12, a

superfície de todos os adsorventes foi considerada como carregada negativamente. Isso indica que as espécies presentes em solução de carga positiva são atraídas, enquanto espécies de carga negativa são repelidas (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; PALMA *et al.*, 2011). Para compostos neutros, como o caso do $\text{Hg}(\text{CN})_2$, não ocorre repulsão ou atração (WORCH, 2012), porém, essa informação pode indicar a repulsão de outros compostos presentes nas soluções de mineração artesanal do ouro. Isso será melhor discutido no item 5.7.

Para a determinação dos grupos funcionais presentes na superfície dos bioadsorventes, estes foram avaliados por FTIR-ATR. O espectro para cada bioadsorvente em estudo é apresentado na Figura 20, bem como a identificação dos picos característicos.

Figura 20: Espectro de FTIR-ATR para a casca de banana, casca de maracujá, casca de ovo e penas de galinha.

Para a casca de banana, a banda no comprimento de onda 3300cm^{-1} pode ser atribuída à vibração O-H proveniente da umidade presente no material. No entanto, também pode ser atribuída à vibração N-H da amina (FABRE *et al.*, 2020; MULLASSERY; FERNANDEZ; ANIRUDHAN, 2014; TAHIR *et al.*, 2019). A vibração de C-H para ligações alifáticas e aromáticas foram identificadas no pico duplo entre 2917cm^{-1} - 2850cm^{-1} referente à celulose

(FABRE *et al.*, 2020; KAMSONLIAN *et al.*, 2011; OYEWO; ONYANGO; WOLKERSDORFER, 2016; SHAR *et al.*, 2016) e também ao grupo -O-CH_3 da lignina (TAHIR *et al.*, 2019). O pico 1583cm^{-1} corresponde tanto à vibração C=C aromática da lignina quanto ao estiramento C=O da pectina (FABRE *et al.*, 2020; TAHIR *et al.*, 2019). Os picos na região de 1375cm^{-1} indicaram a vibração do grupo C-H da celulose, enquanto a banda fraca em 1240cm^{-1} indicou a vibração C-O-C da lignina (TAHIR *et al.*, 2019). Os picos na região de 1004cm^{-1} foram identificados como a vibração para a ligação C-O proveniente da celulose (FABRE *et al.*, 2020; KAMSONLIAN *et al.*, 2011; OYEWO; ONYANGO; WOLKERSDORFER, 2016; SHAR *et al.*, 2016; TAHIR *et al.*, 2019). Os picos próximos ao comprimento de onda 500cm^{-1} foram atribuídos à vibração de grupos C-H e de grupos contendo enxofre (FABRE *et al.*, 2020).

O segundo espectro refere-se à casca de maracujá. A banda em 3300cm^{-1} foi determinada como característica da vibração do estiramento O-H . O pico em 2900cm^{-1} corresponde à ligação C-H . O estiramento da ligação C=O foi identificado pelos picos em 1750 e 1600cm^{-1} . A presença de vibração entre 1150 e 1010cm^{-1} foi atribuída a polissacarídeos, enquanto que o pico em 1014cm^{-1} , à ligação C-C-O (GEROLA *et al.*, 2013; JACQUES *et al.*, 2007).

Para a casca de ovo, o terceiro espectro na Figura 20, três bandas fortes, em 1407 , 870 e 713cm^{-1} foram identificadas. A posição dos picos nesses comprimentos de onda foram responsáveis pela identificação dos compostos carbonatos que formam o material (CARVALHO; ARAUJO; CASTRO, 2011).

A identificação dos picos característicos dos compostos presentes na superfície das penas de galinha está representada no quarto espectro da Figura 20. A vibração identificada no comprimento de onda 3270cm^{-1} refere-se ao estiramento de -CONH . A região entre 3000 e 2800cm^{-1} é referente à ligação CH_3 , enquanto o pico em 1630cm^{-1} pode ser atribuído à vibração de C=O . O pico em 1515cm^{-1} foi identificado como característico tanto da ligação N-H quanto C-H da amina secundária. Entre 1220 - 1300cm^{-1} , os picos encontrados foram atribuídos às bandas da amina terciária (AGUAYO-VILLARREAL *et al.*, 2011; SHARMA *et al.*, 2017).

5.2 Avaliação da solução de trabalho – $\text{Hg(CN)}_2 + \text{CN}^-$

Segundo Drace *et al* (2016), a presença de cianeto e mercúrio pode formar diferentes complexos, como Hg(CN)_2 , Hg(CN)_3^- e Hg(CN)_4^{2-} . Assim, a avaliação das espécies presentes na

solução de trabalho permitiu prever quais seriam os compostos que interagiram inicialmente no sistema.

A partir dos diagramas de especiação obtidos pelo *software* Hydra-Medusa, foi possível determinar que as espécies predominantes na solução de trabalho foram o cianeto de mercúrio $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e o ânion cianeto CN^- . A Figura 21a mostra o diagrama de especiação a partir da relação logarítmica da concentração da espécie *versus* o pH, para uma solução contendo mercúrio e cianeto total nas concentrações da solução sintética, ou seja, 1,0 e 0,5mg/L, respectivamente. Além disso, considerou-se a presença do sódio presente a partir do NaOH e NaCN. A Figura 21b representa o mesmo diagrama, porém relacionando a fração de cada espécie em diferentes valores de pH. Ambos os diagramas foram construídos levando em consideração apenas a faixa de pH entre 9 e 14. Isso se deve ao fato de que os valores de pH devem se manter acima de pH 10 para evitar a formação de ácido cianídrico.

(a)

(b)

Figura 21: Diagrama teórico de especiação em função do pH e da concentração das espécies (a) e da fração de cada espécie (b) formadas para a solução contendo mercúrio e cianeto total na concentração 1,0mg/L e 0,50mg/L, respectivamente.

Pelo diagrama teórico de especiação, foi possível determinar a formação de quatro espécies complexadas de mercúrio e cianeto: $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $\text{Hg}(\text{CN})_3^-$, $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$ e $\text{HgOH}(\text{CN})$, e uma não complexada com o cianeto, $\text{Hg}(\text{OH})_2$. Essa última é observada apenas para valores de pH acima de 13,5. A espécie de cianeto de mercúrio que predomina em solução é a espécie $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Além disso, a presença de sódio não interferiu na formação dos complexos de mercúrio ou

cianeto. Pelo diagrama foram indicadas as espécies em solução do cátion Na^+ e do composto NaOH.

Como previsto, houve a presença do cianeto livre, pois foi adicionado cianeto em excesso à solução de trabalho. A concentração do ânion cianeto (CN^-) se manteve constante na faixa de pH de trabalho. No entanto, a presença do cianeto de hidrogênio (HCN) aumentou com a redução dos valores de pH em solução, como já era previsto pela literatura (CIMINELLI; GOMES, 2002; DZOMBAK; GHOSH; YOUNG, 2005; JOHNSON, 2015).

O diagrama de especiação em função das frações das espécies envolvidas deixou mais claro a predominância de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e CN^- em solução para o valor de pH 12. Essa mesma relação se manteve constante até valores de pH próximos a 10,5. Assim, foi admitido que a espécie envolvida nas soluções de mineração de ouro é o $\text{Hg}(\text{CN})_2$, que também foi reportado por Marshall *et al.* (2020) e no estudo feito por Adams (1991). Nele, a partir de soluções contendo mercúrio e cianeto, o autor determinou que a adsorção ocorreu na forma da espécie $\text{Hg}(\text{CN})_2$, sendo as demais espécies negligenciadas do processo. Além disso, Miller *et al.* (1996) também indicaram como espécie predominante a espécie $\text{Hg}(\text{CN})_2$ na presença de cianeto em excesso.

A presença do complexo de cianeto de mercúrio em solução também foi avaliada para a solução sintética de 1,26mg/L de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e 0,25mg/L de CN^- por meio do espectro obtido pela análise de UV-VIS, na faixa de comprimento de onda entre 190 e 400nm. Além disso, uma solução contendo apenas mercúrio na forma iônica (Hg^{2+}) também foi avaliada considerando o meio básico de NaOH pH 12. A Figura 22 mostra os espectros obtido a partir da varredura no intervalo de comprimento de onda avaliado.

Figura 22: Espectro obtido a partir da varredura de comprimentos de onda entre 190 e 400nm, utilizando o espectrofotômetro UV-Vis, para a identificação do pico de absorbância para o complexo de cianeto de mercúrio e do mercúrio na forma iônica em meio básico.

Segundo a literatura, os valores de absorbância detectados para os complexos formados entre metais e cianeto são na faixa de λ entre 200 e 215nm (HILTON; HADDAD, 1986). Sendo assim, a solução sintética avaliada para o estudo da adsorção de cianeto de mercúrio, mostrada na Figura 22, está dentro da faixa de comprimento de onda dos complexos de cianeto (200-215nm). O pico foi determinado no comprimento de onda em 203nm, conferindo com o comprimento de onda 200nm determinado no trabalho de Hilton e Haddad (1986). para o complexo de mercúrio e cianeto. Para a solução de Hg^{2+} , formou-se uma banda no espectro com pico em 226nm e um ombro em 232nm. Pelo *software* Hydra-Medusa e pela literatura (CHAI *et al.*, 2010), em pH 12, o mercúrio forma duas espécies com o íon OH^- : $\text{Hg}(\text{OH})_2$ e $\text{Hg}(\text{OH})_3^-$, indicando, assim, a possível absorbância desses dois compostos e sobrepostos nos comprimentos de onda identificados. Isso reforçou a determinação das espécies identificadas pelo *software* Hydra-Medusa e indicou que, mesmo em solução, o mercúrio se mantém na forma complexada (KOZIN; HANSE, 2013).

A partir disso, considerou-se que todo o mercúrio em solução estava na forma de $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Assim, ao analisar as concentrações de mercúrio em solução, o valor referente ao metal corresponde à concentração de mercúrio complexado com cianeto.

5.2.1 *Influência da solução de trabalho na morfologia dos adsorventes*

As análises no microscópio eletrônico de varredura mostraram as mudanças morfológicas na superfície dos adsorventes após o contato com a solução de trabalho descritas no item 4.2. As imagens de elétrons retroespalhados são apresentadas na Figura 23 e foram obtidas antes e após o contato dos adsorventes com a solução em pH 12 de NaOH na presença de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e CN^- .

Para o carvão ativado e a casca de ovo não houve alterações morfológicas entre o adsorvente antes e depois do contato com a solução em pH 12. No entanto, para a casca de banana, casca de maracujá e penas de galinha, a solução afetou a morfologia dos biossorventes. A presença do meio básico (pH 12) foi agressiva para os adsorventes com estrutura orgânica, diferente do carvão ativado e da casca de ovo, este último composto basicamente por carbonatos (CARVALHO; ARAUJO; CASTRO, 2011; DE ANGELIS *et al.*, 2017). As imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura da casca de banana e a casca de maracujá mostram os materiais com tamanhos e formatos irregulares. Para ambos, foi possível observar degradação e aglomeração das partículas após o contato com a solução de trabalho. A pena de galinha foi fisicamente degradada após o contato com a solução de estudo.

Figura 23: Imagem obtida por elétrons retroespalhados utilizando o microscópio eletrônico de varredura para os adsorventes antes e após o contato com a solução de estudo.

5.2.2 *Discussão da caracterização e avaliação da solução de trabalho*

A caracterização dos adsorventes foi uma etapa importante para o conhecimento das especificações físicas e químicas dos adsorventes e suas particularidades. Além disso, a avaliação da solução de trabalho e do impacto na morfologia dos adsorventes serviu de base para algumas considerações para o restante do trabalho.

O valor do pH_{PCZ} variou para os diferentes adsorventes. Mesmo assim, devido ao valor do pH da solução de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ estar acima de todos os valores de pH_{PCZ} , todos os adsorventes se comportaram igualmente quanto às cargas superficiais. Ou seja, a superfície de todos os adsorventes se comportou como uma superfície negativamente carregada, atraindo, preferencialmente, cátions.

A determinação dos grupos funcionais dos bioadsorventes por meio da análise por FTIR-ATR possibilitou a avaliação dos possíveis grupos responsáveis pela adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Cada bioadsorvente apresenta grupos funcionais superficiais particulares. A exploração inicial desses grupos funcionais presentes direcionou o comportamento do sistema e serviu como comparação para a avaliação da adsorção posterior à adsorção. Assim, com essas informações da caracterização dos adsorventes foi possível compreender e embasar alguns resultados obtidos durante os ensaios em bancada e que serão discutidos nos próximos tópicos.

A determinação da área superficial pelo método BET não foi conclusiva para os bioadsorventes. Mesmo não sendo a melhor técnica de avaliação de área superficial, o número de iodo foi considerado para a casca de banana, chegando a valores próximos dos encontrados por outros autores.

Mesmo havendo a determinação da análise granulométrica dos materiais na forma de pó, determinou-se, pela análise das imagens do MEV, que houve aglomeração e degradação para a casca de banana e para a casca de maracujá e degradação para as penas de galinha. Isso ocorreu pela presença do meio agressivo em pH 12. A partir disso, sugere-se que tanto a distribuição das partículas quanto a área superficial, principalmente para os três bioadsorventes mencionados, tenham sido alterados na presença da solução em pH 12. O carvão ativado e a casca de ovo não apresentaram alterações visuais tanto de morfologia quanto de agrupamento após o contato com a mesma solução.

Pela avaliação da solução de trabalho, determinou-se para esse estudo que as espécies em solução de interesse envolvidas no processo de adsorção foram o $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e o CN^- .

5.3 TÓPICO I: Estudos preliminares de seleção do bioissorvente e avaliação de interferentes para adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ em solução aquosa

5.3.1 Escolha do bioissorvente

A escolha do bioissorvente para estudo da adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ foi avaliada através da construção das isothermas de adsorção para cada bioissorvente (Figura 24). A isoterma de adsorção também foi construída para o carvão ativado, para fins comparativos. As concentrações de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e CN^- foram variadas em solução, enquanto as demais condições de massa, temperatura e tempo foram mantidas constantes.

Figura 24: Isothermas de adsorção para avaliação da adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ nos bioissorventes: casca de banana, casca de maracujá, casca de ovos e penas de galinha e no carvão ativado (2g/L, 25°C, 24 horas, 200rpm).

As isothermas de adsorção foram avaliadas segundo o critério da literatura que prediz se o sistema foi favorável ou não para a adsorção, considerando o comportamento da curva obtida (BARROS; ARROYO; SILVA, 2013; NASCIMENTO *et al.*, 2014). Na avaliação dos bioissorventes, verificou-se que a casca de banana foi o único cuja curva de isoterma de adsorção

pode ser classificada como favorável para a adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$. As curvas para a casca de maracujá e para as penas de galinha apresentaram a forma classificada como não favorável para a adsorção do adsorvato. A isoterma de adsorção formada para a casca de ovos apresentou um comportamento do tipo irreversível, além de apresentar capacidade de adsorção inferior a 0,1mg/g para as concentrações iniciais utilizadas no estudo. Para o carvão ativado, a isoterma de adsorção pode ser classificada como favorável para o $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

Para cada valor de concentração de $\text{Hg}(\text{CN})_2$, foi avaliado o coeficiente de distribuição, K_d , que avalia a afinidade comparativa para a adsorção de um determinado adsorvato. Quanto maior o valor de K_d , maior a afinidade adsorvente-adsorvato. Os cinco adsorventes foram avaliados considerando a razão entre a capacidade de adsorção e a concentração de adsorvato remanescente em solução. A Tabela 5 refere-se aos valores obtidos de K_d para os adsorventes.

Tabela 5: Valores dos coeficientes de distribuição K_d para os adsorventes avaliados considerando a variação da concentração de $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

Concentração inicial de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (mg/L)	Carvão ativado	Casca de banana	Casca de maracujá	Casca de ovo	Penas de galinha
0,37	2,7	3,5	0,3	0,10	0,7
0,63	2,3	5,5	0,7	0,13	1,0
1,26	1,8	7,2	0,9	0,06	1,4
1,89	1,4	7,5	1,4	0,04	2,1
2,53	1,3	6,3	1,7	0,05	2,8

Os resultados mostram que a maior afinidade do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ocorreu com a casca de banana, comparativamente com todos os demais adsorventes e nas concentrações do complexo estudadas. Esse cálculo reforça o comportamento de adsorção obtido pela construção das isotermas. A casca de ovo apresentou a menor afinidade adsorvente-adsorvato. O carvão ativado apresentou afinidade inferior à casca de banana, mas, por ser o adsorvente comumente utilizado no tratamento de águas e efluentes, também foi considerado para o estudo da adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$, juntamente com a casca de banana.

5.3.2 Dosagem de adsorvente

A avaliação da quantidade de adsorvente necessária para atingir a máxima porcentagem de adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ foi avaliada variando-se a dosagem dos adsorventes entre 2 e 33,3g^G de adsorvente por litro de solução. A Figura 25 mostra o comparativo da porcentagem de adsorção para o estudo com a variação da dosagem dos quatro bioadsorventes em estudo (casca de banana, casca de maracujá, casca de ovo e penas de galinha), além do carvão ativado.

Figura 25: Avaliação da porcentagem de adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ em função da dosagem dos adsorventes (1,26mg/L $\text{Hg}(\text{CN})_2$, 0,25mg/L CN^- , 24 horas, 25°C, 200rpm).

Dentre os bioadsorventes avaliados, a casca de banana apresentou a maior porcentagem de adsorção comparado com os demais bioadsorventes, independente da dosagem avaliada. A porcentagem de adsorção da casca de banana para a menor dosagem testada (2g/L) foi de 94% de adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$, o que representa a capacidade de adsorção de 0,48mg/g. As porcentagens de adsorção se mantiveram entre 92% e 94% para todas as dosagens estudadas da casca da banana. Isso mostra que a casca de banana moída e seca tem afinidade para a adsorção do complexo $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Os outros bioadsorventes, como a casca de maracujá e as penas de

^G Inicialmente a relação massa-volume foi considerada baseando-se no volume de 15mL e massas a partir de 0,03g. Ao converter para dosagens os valores obtidos ficaram fracionados.

galinha, apresentaram comportamento de redução da adsorção com o aumento da massa adicionada, estabilizando a porcentagem de adsorção acima da dosagem 20g/L em 59% e 49%, respectivamente. A degradação desses dois bioissorventes, verificada na análise de MEV, pode ser a justificativa para o comportamento da adsorção observado. A casca de ovo, por outro lado, apresentou o comportamento esperado, considerando o favorecimento da porcentagem de adsorção com o aumento da dosagem avaliada. A não aglomeração e degradação da casca de ovo podem justificar o comportamento, considerando a composição da casca de ovo ser apenas por carbonatos. No entanto, a porcentagem de adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ficou abaixo do que foi alcançado pela casca de banana em todas as condições avaliadas. O carvão ativado apresentou a curva da porcentagem de adsorção crescente com o aumento da quantidade de carvão ativado utilizado. Para a menor dosagem (2g/L) a capacidade de adsorção foi 0,39mg/g, que correspondeu a 78% de adsorção. Acima de 20g/L, a porcentagem de adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ foi superior a 97%. Ao considerar a capacidade de adsorção para esta dosagem, o valor foi de 0,05mg/g. Este valor obtido foi inferior à dosagem anterior, mesmo sendo a porcentagem de adsorção maior, comparativamente. Isso se deve ao fato de que o cálculo da capacidade de adsorção (q) considera a razão da massa e, portanto, para as maiores dosagens, o valor de q calculado foi menor.

A casca de banana teve maior porcentagem de adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ comparado com os demais bioissorventes e, até mesmo, com o carvão ativado, em dosagens abaixo de 6,7g/L. Esse resultado indicou que uma menor massa de bioissorvente foi necessária para adsorver maiores quantidade do contaminante. Além disso, reforçou a escolha da casca de banana como bioissorvente para o $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

A fim de comparação, para os próximos estudos, foi escolhida a dosagem de 6,7g/L para a casca de banana e para o carvão ativado. Nessa condição, ambos apresentaram capacidade de adsorção igual a 0,14mg/g.

5.3.3 *Tempo de equilíbrio de adsorção.*

Foram avaliados os tempos de adsorção entre 5 e 1440 minutos, para determinação do tempo necessário para que o sistema em estudo entre em equilíbrio. A Figura 26 mostra a capacidade de adsorção para a casca de banana e o carvão ativado em função do tempo.

Figura 26: Avaliação do tempo de equilíbrio para a adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ na casca de banana e no carvão ativado em função da capacidade de adsorção ($1,26\text{mg/L Hg}(\text{CN})_2$, $0,25\text{mg/L CN}^-$, 2g/L , 25°C , 200rpm).

Para a casca de banana, o tempo de equilíbrio foi de 90 minutos. Considerando esse tempo e 2g/L de biossorvente, a capacidade de adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ foi de $0,48\text{mg/g}$, o que representa 94% de remoção do mercúrio presente na solução, utilizando a casca de banana.

Comparativamente, em estudo feito Ali (2017), o tempo necessário para alcançar o equilíbrio da remoção de manganês usando casca de banana foi de três horas. Para a remoção de cobre e chumbo, o tempo estimado nas condições de estudo dos autores Kanyal e Bhatt (2015) foi de 90 minutos, assim como para esse estudo.

O equilíbrio da adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ foi em 180 minutos para o carvão ativado, ou seja, o dobro do tempo necessário para que a casca de banana entrasse em equilíbrio, nas mesmas condições de estudo. Para esse tempo e dosagem de carvão ativado igual a 2g/L , a capacidade de adsorção do equilíbrio foi de $0,40\text{mg/g}$, o que correspondeu a 81% da remoção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$. No estudo feito por Zabihi *et al.* (2010), o tempo de equilíbrio da solução contendo o íon $\text{Hg}(\text{II})$ foi alcançado em 20 minutos. Para o trabalho realizado por Anoop Krishnan e Anirudhan (2002), o carvão ativado produzido a partir do bagaço de cana alcançou o equilíbrio para a adsorção dos íons mercúrio em 4 horas (240 minutos).

5.3.4 Influência da temperatura de secagem do bioissorvente

Inicialmente, foi verificado o comportamento da perda de massa em função do aumento da temperatura para a casca de banana. Essa informação foi importante para determinar a faixa de temperatura de secagem do bioissorvente antes do início da decomposição térmica do material. A Figura 27 apresenta a curva de perda de massa por aquecimento da casca de banana (TG), bem como a análise térmica derivada (DTG).

Figura 27: Análise termogravimétrica para a casca de banana aquecida entre 25°C e 800°C, taxa de aquecimento 10°C/min com fluxo de ar 20mL/min.

A análise termogravimétrica indicou o ponto máximo de deflexão da curva DTG em 104°C (temperatura *a* na curva), sendo que o final da deflexão foi em 183°C (temperatura *b* na curva). Essa primeira redução de massa, considerando o intervalo de aquecimento entre 25°C e 183°C, foi relacionada à perda de umidade do bioissorvente. Guimarães *et al.* (2009) determinaram, em seu estudo, que a umidade perdida por aquecimento em torno de 100°C referiu-se a água presente nas estruturas de fibras das plantas, indicando a natureza hidrofílica dessas estruturas. No entanto, mesmo a eliminação dessa água não gera degradação desses materiais naturais.

A segunda deflexão da DTG apresentou ponto máximo em 275°C (temperatura *c* na curva). Segundo Mohan *et al.* (2006), a celulose, a hemicelulose e a lignina, que são estruturas presentes nos vegetais, apresentam temperatura de decomposição na faixa de 240-350°C,

200-260°C e 280-500°C, respectivamente. Tahir *et al.* (2019) determinaram duas faixas de temperatura para a perda de massa referente a decomposição dessas estruturas. Para os autores, as temperaturas entre 163-386°C e 386-650°C foram as responsáveis pela degradação térmica da hemicelulose, celulose e lignina. Baseado nisso, pela Figura 27, indicou-se que a segunda perda de massa por aquecimento foi referente à decomposição dessas estruturas.

A partir disso, quatro temperaturas foram escolhidas para a secagem da casca de banana: 100°C (B100), 150°C (B150), 200°C (B200) e 230°C (B230). Após a secagem em estufa, as cascas de banana foram avaliadas por FTIR-ATR. Os espectros estão indicados pela Figura 28, com a identificação das bandas referentes aos grupos funcionais superficiais.

Figura 28: Espectro de FTIR-ATR comparativo para a casca de banana seca a 100°C, 150°C, 200°C e 230°C.

Pela análise dos grupos funcionais superficiais para as cascas de banana secas em diferentes temperaturas, foi possível determinar que a variação da temperatura de secagem não afetou os grupos funcionais superficiais para as temperaturas 100°C e 150°C. Isso confirmou que apenas a perda de umidade ocorreu para essas duas temperaturas, como a análise termogravimétrica havia determinado. No entanto, a partir de 200°C, o processo de decomposição térmica já foi iniciado, provocando alterações dos grupos funcionais indicados nos comprimentos de onda abaixo de 1800cm⁻¹, principalmente o de comprimento de onda 1004cm⁻¹, que foi determinado como sendo característico do composto C-O da celulose (FABRE *et al.*, 2020; KAMSONLIAN *et al.*, 2011; OYEWO; ONYANGO; WOLKERSDORFER, 2016; SHAR *et al.*, 2016). Os picos

determinados pelos comprimentos de onda 1583 e 1375cm^{-1} , identificados como sendo da estrutura lignina (FABRE *et al.*, 2020), também apresentaram alterações. Assim, ficou evidenciado que temperaturas maiores que 150°C podem iniciar o processo de degradação da casca de banana e alterar a presença dos grupos funcionais superficiais. Esse resultado também foi favorável para o uso da casca de banana como bioissorvente para remoção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$. As temperaturas de secagem abaixo de 150°C foram suficientes para a preparação do material pois mantiveram os grupos funcionais superficiais responsáveis pela adsorção.

5.3.5 Avaliação de interferentes na seletividade do bioissorvente para o $\text{Hg}(\text{CN})_2$

Nessa etapa do estudo foram escolhidos dois compostos presentes nos efluentes para a avaliação da possível interferência na adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$. O primeiro foi o CN^- , que pode estar presente em excesso nos efluentes da mineração artesanal do ouro.

A partir da variação da concentração de CN^- , foi analisada a sua influência na adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Além disso, também foi avaliada a adsorção do CN^- considerando a relação entre a sua concentração inicial e final. A avaliação das porcentagens de adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e de CN^- em função da concentração de CN^- para a casca de banana está indicada na Figura 29.

Figura 29: Porcentagem de adsorção e capacidade de adsorção para o $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e porcentagem de adsorção para o CN^- em função da concentração de CN^- em solução na casca de banana ($1,26\text{mg/L}$ $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $6,7\text{g/L}$, 25°C , 90 minutos, 200rpm).

Para a casca de banana, a porcentagem de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ adsorvido reduziu de 93% para 62% com o aumento da concentração de CN^- em solução. Isso correspondeu a redução da capacidade de adsorção de 0,14 para 0,097mg/g. Ou seja, para a adsorção na casca de banana, a presença de CN^- afetou a adsorção do complexo $\text{Hg}(\text{CN})_2$. A porcentagem de adsorção para o CN^- foi considerada total para as concentrações de CN^- 0,1, 0,24 e 0,5mg/L. Com o excesso de CN^- (concentrações acima de 0,5mg/L), a adsorção desse diminuiu de 100% para 26%, porém, com aumento da capacidade de adsorção de 0,01 para 1,78mg/g. Segundo Kuyucak e Akcil (2013), a adsorção de cianeto em materiais orgânicos ocorre fortemente devido a atração do composto por esses materiais.

A Figura 30 mostra a porcentagem de adsorção para o $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e para o CN^- em função da concentração de CN^- em solução para o carvão ativado. A massa foi mantida constante em 0,1g de adsorvente para 15mL de solução, equivalente a 6,7g/L.

Figura 30: Porcentagem de adsorção e capacidade de adsorção para o $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e a porcentagem de adsorção para o CN^- a partir da variação da concentração de CN^- em solução para o carvão ativado (1,26mg/L $\text{Hg}(\text{CN})_2$, 6,7g/L, 25°C, 180 minutos, 200rpm).

A porcentagem de adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ variou entre 93% e 97% com a variação da concentração de CN^- . A capacidade de adsorção também se manteve constante independente da concentração de CN^- , em 0,14mg/g. Nas duas primeiras concentrações de CN^- (0,1 e 0,24mg/L), todo o $\text{Hg}(\text{CN})_2$ foi adsorvido pelo carvão ativado. Para a presença de CN^- inicial

de 0,5, 1,0, 5,0, 10 e 50mg/L, a quantidade de cianeto adsorvido foi de 34, 33, 31, 18 e 11%, respectivamente. Isso representou o aumento da capacidade de adsorção de 0,03 para 0,74mg/g. Isso indicou que, para o carvão ativado, a adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ocorreu juntamente com a adsorção do CN^- .

Uma solução controle chamada branco foi avaliada para verificar a possível perda de cianeto por volatilização. Sabe-se que a volatilização natural ao ar é um método usado para tratamento de soluções contendo cianeto (KITIS *et al.*, 2005) e, portanto, poderia ocorrer pela simples agitação da solução. Assim, cada solução foi agitada sem a presença de adsorventes e a concentração de CN^- foi avaliada. A concentração de CN^- variou em menos de 8%, ou seja, se houve perda por volatilização do CN^- , essa foi desconsiderada por estar dentro da precisão da técnica de detecção, que é de 10%.

Na avaliação da razão da capacidade de adsorção para a casca de banana e para o carvão ativado (Tabela 6), foi verificado que o carvão ativado apresentou razão igual a 1,0 para todas as variações da concentração de CN^- . No entanto, para a casca de banana, as razões foram decrescendo com o aumento da concentração de CN^- em solução. Isso indica que a presença do CN^- não interferiu na adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ para o carvão ativado, mas interferiu para a casca de banana.

Tabela 6: Razão da capacidade de adsorção ($R_{q,\text{Hg}}$) e seletividade do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ($S_{\text{Hg}/\text{CN}}$) para a casca de banana e para o carvão ativado em função da variação da concentração de CN^- (1,26mg/L $\text{Hg}(\text{CN})_2$, 6,7g/L, 25°C, 200rpm).

Concentração CN^- (mg/L)	Casca de banana		Carvão ativado	
	$R_{q,\text{Hg}}$	$S_{\text{Hg}/\text{CN}}$	$R_{q,\text{Hg}}$	$S_{\text{Hg}/\text{CN}}$
0,1	1,03	12,50	1,03	12,49
0,24	0,99	5,54	1,00	5,52
0,5	0,99	1,85	1,03	5,65
1,0	0,95	1,27	1,06	3,61
5,0	0,83	0,21	1,11	0,61
10	0,83	0,15	1,08	0,60
20	0,79	0,14	1,06	0,28
50	0,69	0,05	1,04	0,20

A seletividade do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ também foi determinada para os dois adsorventes. Para as duas primeiras concentrações de CN^- , a seletividade para o $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ($S_{\text{Hg}/\text{CN}}$) foi semelhante para os dois adsorventes. No entanto, com o aumento da concentração de CN^- , a seletividade para o $\text{Hg}(\text{CN})_2$ foi maior para o carvão ativado do que para a casca de banana. A razão das

capacidades de adsorção entre $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e CN^- foi menor que 1,0 para as concentrações a partir de 5mg/L de CN^- para a casca de banana. Logo, a casca de banana foi mais seletiva para o CN^- do que para o $\text{Hg}(\text{CN})_2$, o que não ocorreu com o carvão ativado. A redução dos valores de seletividade para o carvão ativado foi vinculada apenas ao aumento da capacidade de adsorção para o CN^- , sem alterar os valores de q_e para o $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

Outro possível interferente na adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ avaliado foi o $\text{Au}(\text{CN})_2^-$. A fim de verificar as espécies envolvidas na solução contendo $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, o diagrama de especiação fornecido pelo *software* Hydra-Medusa da solução contendo mercúrio, ouro e cianeto foi avaliado. Os metais foram mantidos na concentração 1mg/L, enquanto que o CN^- foi estabelecido em 0,25mg/L. A Figura 31 apresenta os diagramas de especiação obtidos para as espécies formadas avaliando o logaritmo da concentração (a) e a fração das espécies (b) em função do pH.

(a)

(b)

Figura 31: Diagrama teórico de especiação em função do pH e do logaritmo da concentração das espécies formadas (a) e da fração de cada espécie (b) para a solução contendo 1,26mg/L $\text{Hg}(\text{CN})_2$, 1,13mg/L $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ e 0,25mg/L.

Em pH 12, houve a predominância das espécies $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, bem como a presença de CN^- . O $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ foi a única espécie de ouro formada nas condições em que a solução foi preparada, segundo o diagrama teórico. A predominância dos metais na forma de espécies complexadas com o cianeto também foi verificada por meio da técnica de espectrofotometria UV-Vis. A Figura 32 mostra o espectro obtido a partir da varredura entre os comprimentos de onda 190 e 400nm, para a solução contendo $\text{Au}(\text{CN})_2^-$.

Figura 32: Espectro UV-Vis para a identificação do λ máximo para os complexos de cianeto na solução contendo Au(CN)_2^- .

O comprimento de onda de máxima absorvância, em 205nm, na presença dos complexos com ouro e mercúrio sobrepôs o pico obtido quando a solução continha apenas Hg(CN)_2 . Ou seja, indicou a predominância dos complexos de cianeto na solução.

A avaliação da interferência de Au(CN)_2^- na adsorção de Hg(CN)_2 na casca de banana e no carvão ativado mostrou que houve comportamento distinto entre os adsorventes. A capacidade de adsorção e a porcentagem de adsorção para as concentrações de ouro entre 0,28 e 2,0mg/L na presença de Hg(CN)_2 e CN^- estão mostradas na Figura 33 para a casca de banana. Também foi avaliada a interferência da presença do Au(CN)_2^- na capacidade de adsorção e na porcentagem de adsorção do Hg(CN)_2 .

Figura 33: Capacidade de adsorção e porcentagem de adsorção de Au(CN)_2^- e Hg(CN)_2 para a variação da concentração de ouro na casca de banana ($1,26\text{mg/L Hg(CN)}_2$, $0,25\text{mg/L CN}^-$, $6,7\text{g/L}$, 25°C , 90 minutos, 200rpm).

Para a casca de banana, o bioissorvente foi seletivo para o Hg(CN)_2 . A porcentagem de adsorção ficou em torno de 90%, independente da concentração de ouro, o que equivale a capacidade de adsorção de $0,13\text{mg/g}$. Essa capacidade de adsorção foi semelhante à encontrada na ausência de Au(CN)_2^- na solução, para as mesmas condições de estudo. Para o Au(CN)_2^- , a porcentagem de adsorção variou de 5 a 11%.

Na Figura 34, estão os resultados para o carvão ativado, considerando a porcentagem de adsorção e a capacidade de adsorção tanto para o Hg(CN)_2 quanto para o Au(CN)_2^- . Para esse adsorvente, considerou-se as mesmas concentrações e parâmetros usados para a avaliação do bioissorvente.

Figura 34: Capacidade de adsorção e porcentagem de adsorção de Au(CN)_2^- e Hg(CN)_2 para a variação da concentração de ouro no carvão ativado (1,26mg/L Hg(CN)_2 , 0,25mg/L CN^- , 6,7g/L, 25°C, 180 minutos, 200rpm).

Para o carvão ativado, o comportamento da porcentagem de adsorção e da capacidade de adsorção foram considerados constantes e respectivamente, 94% e 0,14mg/g para o Hg(CN)_2 para todas as concentrações de Au(CN)_2^- . A porcentagem de adsorção para o complexo de ouro variou de 75% a 63%, da menor para a maior concentração de ouro. A capacidade de adsorção aumentou progressivamente de 0,03 para 0,16mg/g com o aumento da concentração de Au(CN)_2^- . Isso mostrou que o carvão adsorveu tanto os complexos de mercúrio quanto os de ouro.

Os cálculos da razão da capacidade de adsorção $R_{q,\text{Hg}}$ para a casca de banana e para o carvão ativado estão descritos na Tabela 7. Além disso, também foi avaliada a seletividade do Hg(CN)_2 para as variações das concentrações de Au(CN)_2^- na solução.

Tabela 7: Cálculo da razão da capacidade de adsorção e da seletividade do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ para a casca de banana e para o carvão ativado na presença de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ (1,26mg/L $\text{Hg}(\text{CN})_2$, 0,25mg/L CN^- , 6,7g/L, 25°C, 200rpm).

Concentração de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ (mg/L)	Casca de banana		Carvão ativado	
	$R_{q,\text{Hg}}$	$S_{\text{Hg}/\text{Au}}$	$R_{q,\text{Hg}}$	$S_{\text{Hg}/\text{Au}}$
0,28	0,99	27,5	1,04	4,3
0,57	0,95	12,4	1,02	2,0
1,13	1,01	8,3	1,06	1,2
1,70	0,91	4,4	0,96	1,0
2,0	0,94	9,8	0,95	0,8

Para a casca de banana, a razão da capacidade de adsorção para o $\text{Hg}(\text{CN})_2$ na presença do $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ foi constante em aproximadamente 1,0, o que indicou que a presença do complexo de ouro não alterou a adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Além disso, pelo cálculo da seletividade do $\text{Hg}(\text{CN})_2$, verificou-se que as razões entre as capacidades de adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e do $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ para a casca de banana foram superiores às razões nas mesmas condições para o carvão ativado. Em todas as situações, os valores foram acima de 1,0, chegando até 27,5, o que confirmou a seletividade do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ frente ao $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ para o bioissorvente.

O valor de $R_{q,\text{Hg}}$ para o carvão ativado em todas as variações de concentração de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ficou em torno de 1,0, indicando que a presença desse complexo não causou efeito na adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ no carvão ativado. No entanto, o cálculo da seletividade indicou que, ao aumentar a concentração de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, houve a redução de 4,3 para 0,8 na razão das capacidades de adsorção. Ou seja, o aumento da concentração do $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ reduziu a seletividade para o $\text{Hg}(\text{CN})_2$, indicando maior seletividade do carvão pelo $\text{Au}(\text{CN})_2^-$. Segundo Marsden e House (2006) a ordem de seletividade de adsorção para o carvão ativado segue a sequência:

Ou seja, a adsorção dos dois metais complexados seguiu o previsto pela literatura para o carvão ativado.

Um sistema ternário, com a presença de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, também foi avaliado com concentrações dos compostos em solução: 1,26mg/L de $\text{Hg}(\text{CN})_2$, 1,13mg/L $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ e 1,0mg/L CN^- . Tanto a casca de banana quanto o carvão ativado foram avaliados considerando as mesmas condições de massa de adsorvente e volume de solução. A Tabela 8 contém os resultados de seletividade para os adsorvatos.

Tabela 8: Seletividade dos adsorvatos para o carvão ativado e a casca de banana para um sistema ternário de 1,26mg/L de $\text{Hg}(\text{CN})_2$, 1,13mg/L de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ e 1,0 mg/L de CN^- (6,7g/L, 25°C, 200rpm).

	$S_{\text{Hg}/\text{CN}}$	$S_{\text{Hg}/\text{Au}}$	$S_{\text{CN}/\text{Au}}$	$S_{\text{CN}/\text{Hg}}$	$S_{\text{Au}/\text{Hg}}$	$S_{\text{Au}/\text{CN}}$
Casca de banana	0,92	12,99	14,11	1,09	0,08	0,07
Carvão ativado	6,49	0,96	0,15	0,15	1,04	6,78

Pela análise dos resultados da adsorção da solução contendo os três compostos e dos estudos anteriores, foi possível avaliar a seletividade da casca de banana e do carvão ativado para esses três compostos nas condições de estudo. Para a casca de banana, a seletividade proposta seguiu outra sequência:

Pela Tabela 8, as razões de capacidade de adsorção do $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ em função dos outros compostos ($S_{\text{Au}/\text{Hg}}$ e $S_{\text{Au}/\text{CN}}$) foram os de menor valor, indicando que esse complexo foi o último na sequência de seletividade de adsorção. O valor de $S_{\text{Hg}/\text{Au}}$ foi 12,99, indicando que a casca de banana foi mais seletiva para $\text{Hg}(\text{CN})_2$ do que para o $\text{Au}(\text{CN})_2^-$. Isso também valeu para a relação $S_{\text{CN}/\text{Au}}$, que foi 14,11, confirmando que o $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ foi o último, entre os três compostos avaliados, na sequência de seletividade para a casca de banana. Para a seletividade do CN^- em comparação com o $\text{Hg}(\text{CN})_2$, os valores de $S_{\text{Hg}/\text{CN}}$ e $S_{\text{CN}/\text{Hg}}$ foram próximos a 1,0. No entanto, baseado na Figura 29, que avaliou a influência da concentração de CN^- na adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$, pode-se avaliar que a casca de banana se mostrou mais seletiva ao CN^- do que aos complexos.

Para o carvão ativado, a seletividade segue a sequência:

Para essa relação $S_{\text{Au}/\text{Hg}}$ e $S_{\text{Hg}/\text{Au}}$, o valor da seletividade foi próximo a 1,0. Porém, avaliando também as informações obtidas na Tabela 7, verificou-se a preferência do carvão ativado pelo $\text{Au}(\text{CN})_2^-$. Os valores de $S_{\text{Hg}/\text{CN}}$ e $S_{\text{Au}/\text{CN}}$ foram acima de 6, o que indicou o CN^- como o terceiro na sequência de seletividade em comparação com $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e $\text{Au}(\text{CN})_2^-$.

Para esse estudo também foi verificada a alteração do pH antes e após as adsorções. Essa informação foi importante, pois o pH está diretamente relacionado com a presença de CN^- em solução (DZOMBAK; GHOSH; YOUNG, 2005; JOHNSON, 2015). Não foi verificada a variação do pH entre as soluções antes e após a adsorção nos adsorventes, nem entre as variações das concentrações de CN^- .

5.3.6 *Discussão dos resultados: Tópico I*

Pelas informações avaliadas no Tópico I, algumas condições foram consideradas e assumidas para o estudo do cianeto de mercúrio utilizando bioissorventes. Considerou-se que todo mercúrio contido na solução de estudo esteve na forma de $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Mesmo havendo a possibilidade de formação de outras espécies de mercúrio e cianeto, a forma neutra foi assumida como a espécie majoritária e, portanto, as demais foram desconsideradas. Assim, todo o valor de mercúrio obtido pela análise no analisador mercúrio foi considerado na forma complexada.

Pelas isotermas de adsorção, ratificado pela avaliação da dosagem, confirmou-se a escolha da casca de banana como bioissorvente para a adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$, superando a casca de maracujá, a casca de ovo e as penas de galinha. Além disso, para a solução de 1,26mg/L de $\text{Hg}(\text{CN})_2$, o bioissorvente mostrou melhores resultados em comparação com o carvão ativado, com menor massa de material adicionado à solução. Isso mostrou o potencial de aplicação do bioissorvente, inclusive tendo melhor desempenho que o carvão ativado, que é considerado o adsorvente tradicional no tratamento de efluentes.

Considerando o estudo de dosagem, a capacidade de adsorção do sistema casca de banana- $\text{Hg}(\text{CN})_2$ foi de 0,48mg/g para 2g de adsorvente por litro de solução, correspondendo a, aproximadamente, 94% de adsorção a partir da solução inicial de 1mg/L de $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

O carvão ativado também foi capaz de adsorver o $\text{Hg}(\text{CN})_2$, mesmo sendo um complexo neutro (MARSDEN; HOUSE, 2006). O carvão ativado partiu do valor de q_e 0,39mg/g para a mesma dosagem usada para a casca de banana (2g/L) e alcançou porcentagem de adsorção acima de 96%, com dosagem igual a 13,3g/L. Portanto, a casca de banana precisa de menos massa para remover praticamente a mesma quantidade de $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

A escolha da casca de banana indicou outras vantagens frente ao carvão ativado. A facilidade de obtenção e preparação do bioissorvente, que foi uma premissa inicial considerada na seleção dos materiais adsorventes, foi um fator a ser levado em conta. A degradação térmica afetou a presença dos grupos funcionais superficiais para temperaturas acima de 150°C e que,

portanto, foram desconsideradas no estudo, pelo início da degradação térmica das estruturas do material. Ou seja, a casca de banana pode ser usada considerando apenas o processo de secagem a 100°C, não ultrapassando 150°C. Além disso, o tempo necessário para o sistema com casca de banana entrar em equilíbrio, comparado ao carvão ativado, foi reduzido de 180 para 90 minutos (metade do tempo) para as mesmas condições de avaliação (Figura 26).

Frente a presença de Au(CN)_2^- , a casca de banana foi seletiva para o Hg(CN)_2 , o que foi o oposto ao comportamento do carvão ativado. A partir disso, ampliou-se as possibilidades de uso da casca de banana para além do processo de tratamento de águas residuais, podendo ser inserido em alguma etapa durante o processamento do minério de ouro, considerando que não houve preferência pela adsorção do Au(CN)_2^- .

No entanto, como desvantagem, o desempenho de adsorção do Hg(CN)_2 para a casca de banana foi afetado pela presença em excesso de CN^- . Sabe-se que na mineração artesanal não ocorre controle da utilização dos reagentes, inclusive da quantidade de NaCN adicionado para a lixiviação do resíduo da amalgamação. Isso configura uma limitação ao uso da casca de banana como adsorvente para a remoção do Hg(CN)_2 na mineração artesanal. No entanto, o cianeto também é considerado um poluente e, portanto, precisa ser tratado antes da disposição final do efluente. Isso será discutido no item 5.4.2.

5.4 TÓPICO II: Estudo da bioadsorção do Hg(CN)_2 baseado em soluções reais de mineração artesanal do ouro

5.4.1 Caracterização das soluções reais

A caracterização de duas soluções reais provenientes de duas minerações artesanais de ouro na Colômbia é apresentada na Tabela 9. As informações se referem a presença de mercúrio e outros metais, CN^- , além do valor do pH das soluções.

Tabela 9: Caracterização de duas soluções reais provenientes de mineração artesanal de ouro na Colômbia (*Entable Andres* e *Entable Fernando*) quanto a presença de metais por ICP–OES, além da concentração de CN^- e pH da solução.

Elementos	<i>Entable Fernando</i>	<i>Entable Andres</i>
	Concentrações (mg/L)	
Al	0,3	2,4
Ag	6,3	0,2
Au	12,6	1,6
Ca	151,6	7,1
Co	0,23	3,8
Cu	393,8	218,8
Fe	71,2	51,8
Hg	0,04	15,2
Mn	–	3,0
Ni	1,1	1,0
Zn	1398,4	335,6
CN^-	2398	987
pH	11,4	9,8

A partir da caracterização das soluções, foi possível verificar semelhança quanto aos metais presentes em ambas, No entanto, as concentrações diferem para cada solução. As concentrações de ouro, mercúrio e CN^- para cada uma das águas são informações importantes que foram destacadas na Tabela 9. A variação na concentração de ouro foi aproximadamente oito vezes maior para o *Entable Fernando*. Para o mercúrio, a variação foi cerca de 380 vezes maior para o *Entables Andres*, enquanto que para o CN^- , a concentração para o *Entable Fernando* foi 2,4 vezes maior do que para o *Entable Andres*. A concentração de cianeto total nas águas residuais, no entanto, é superior à indicada na Tabela 9 (CN^-), pois assume-se que parte do cianeto utilizado na cianetação do resíduo da amálgama complexa os metais em solução, e a análise voltamétrica utilizada para essa caracterização indica apenas a concentração de cianeto na forma livre. Além disso, também foi verificado o pH das soluções reais, confirmando sua basicidade, com valores de pH em torno de 10 e 11.

A variação da concentração dos componentes das duas águas residuais pode ser justificada pela falta de controle e metodologia empregada para os processos de mineração artesanal. Além disso, confirmou-se o uso em excesso de cianeto durante o processo de cianetação do resíduo da amalgamação.

Baseado nas informações de caracterização das duas águas residuais, duas soluções sintéticas foram preparadas, contendo as concentrações de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e CN^- encontradas pela caracterização, ou seja, a primeira contendo 19mg/L de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (que equivale a 15mg/L de Hg) e 1g/L de CN^- e a segunda contendo 0,05mg/L de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (que equivale a 0,04mg/L de

Hg) e 2,4g/L de CN^- . A adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ foi avaliada para a casca de banana considerando quatro dosagens. Considerou-se, inicialmente, a capacidade de adsorção obtida a partir do estudo do Tópico I (item 5.3), o que indicou que, 26,7g de casca de banana seria a massa necessária par adsorver 19mg de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ contido em 1L de solução usada nessa etapa. As outras dosagens foram arbitrariamente escolhidas acima e abaixo desse valor, ou seja, 6,7, 13,3 e 40g/L. Assim, a Figura 35 mostra o resultado das adsorções, levando em consideração a variação da dosagem da casca de banana.

Figura 35: Avaliação da adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ das soluções sintéticas baseadas nas águas residuais para a casca de banana em função da variação da dosagem do biossorvente.

Considerando a quantidade estabelecida pela caracterização de CN^- presente em solução, pode-se observar que a variação da dosagem da casca de banana não influenciou a porcentagem de adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ para a solução de maior concentração (19mg/L). A capacidade de adsorção foi de 0,027mg/g para a maior dosagem de casca de banana. Já para a solução de menor concentração inicial de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (0,05mg/L), o aumento da massa de adsorvente resultou em um aumento da porcentagem de adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$. No entanto, o resultado não atingiu a porcentagem de adsorção esperada pelo estudo do item 5.3 (Tópico I), mesmo com o aumento da massa adicionada por volume de solução. A capacidade de adsorção para essa solução não foi superior a 0,004mg/g. Essas informações confirmam a seletividade da casca de banana para

o CN^- , discutido no item 5.3.5, prejudicando a adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Assim, viu-se a necessidade de estudar a oxidação do CN^- como pré-tratamento para a adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

Considerando a presença de mercúrio como critério de seleção, para as etapas de estudo a partir de agora, as soluções sintéticas foram preparadas seguindo a caracterização da água residual proveniente do *Entable* Andres. Para essa solução, a maior concentração de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (19mg/L) foi avaliada, enquanto que as concentrações de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ e de CN^- foram, respectivamente, 1,8 e 987mg/L.

5.4.2 Oxidação do CN^-

Para o estudo da oxidação do CN^- foram usados os dois agentes oxidantes: o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 29% em base água e o hipoclorito de sódio comercial (NaOCl) 2% de cloro ativo em base água. A adição dos dois agentes oxidantes correspondeu a 50% em excesso referente ao necessário para oxidar o cianeto a cianato para cada solução. Após a oxidação, as soluções foram avaliadas quanto à adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ na casca de banana. A Tabela 10 apresenta os dados referentes aos resultados da oxidação do CN^- , da variação do pH da solução e da porcentagem de adsorção para o $\text{Hg}(\text{CN})_2$ para as duas soluções sintéticas contendo $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e CN^- nas concentrações encontradas nas águas residuais.

Tabela 10: Avaliação da porcentagem e capacidade de adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$, porcentagem de oxidação do CN^- e variação do pH da solução antes e após a oxidação a partir da adição de H_2O_2 e NaOCl em excesso para as soluções sintéticas contendo 19mg/L e 0,05mg/L de $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

$\text{Hg}(\text{CN})_2$ (mg/L)	CN^- (g/L)	Solução sintética	Dosagem de casca de banana (g/L)	% de oxidação CN^-	% de adsorção $\text{Hg}(\text{CN})_2$	q_e $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (mg/g)	pH
0,05	2,4	não oxidada	6,7	-	2,5	0,002	11
		oxidada com H_2O_2		99,5	2,4	0,002	11
		oxidada com NaOCl		99,6	47,7	0,032	10
19,0	1,0	não oxidada	26,7	-	0	-	12
		oxidada com H_2O_2		99,7	4,2	0,032	11
		oxidada com NaOCl		99,9	51,5	0,301	11

Ambos os agentes oxidantes foram capazes de oxidar o CN^- acima de 99%, sem alterar o valor do pH e, conseqüentemente, dispensando a adição de reagentes para o controle ou aumento do pH. No entanto, apenas o hipoclorito de sódio comercial alterou a porcentagem de adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Pela adição de peróxido de hidrogênio, a reação de oxidação do cianeto a cianato ocorreu diretamente conforme a Equação 31 (GAIL *et al.*, 2011; KUYUCAK; AKCIL, 2013; MARSDEN; HOUSE, 2006). Para o uso de hipoclorito de sódio comercial, a reação seguiu a Equação 32 (COSTA, 1991; LV *et al.*, 2015; MARSDEN; HOUSE, 2006).

Alguns autores consideram, para a adição de hipoclorito de sódio, uma etapa intermediária (Equação 33) que pode gerar o cianato de sódio (NaCNO) e cloreto de sódio (NaCl) na presença de NaOH (Equação 34) (COSTA, 1991; GAIL *et al.*, 2011; KUYUCAK; AKCIL, 2013). A formação de CNCl inicial foi rapidamente convertida para cianato de sódio no meio básico (Equação 34), além de cloreto de sódio.

A Figura 36 mostra os espectros obtidos por espectroscopia de absorção molecular no UV-Vis para a solução contendo 19mg/L de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e 1g/L de CN^- , considerando a oxidação com H_2O_2 e NaOCl em excesso, para oxidar o cianeto a cianato. Para ambos agentes oxidantes, os picos referentes aos complexos de cianeto e também ao CN^- foram obtidos na faixa de λ entre 200 e 214nm (HILTON; HADDAD, 1986), indicando que não houve a quebra do complexo de $\text{Hg}(\text{CN})_2$. No entanto, pela adição de NaOCl o espectro apresentou uma nova banda em torno de 290nm tanto para a solução de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e CN^- , quanto para a solução contendo apenas CN^- . Essa nova banda é característica do hipoclorito de sódio (NAKAGAWARA *et al.*, 1998), considerando que para as duas soluções, o agente oxidante foi usado em excesso.

(a)

(b)

Figura 36: Espectro UV-Vis para a identificação do pico de absorvância para as soluções: (a) $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e CN^- , CN^- após a oxidação com H_2O_2 e CN^- após a oxidação com NaOCl ; (b) $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e CN^- , CN^- antes da adição de NaOCl e CN^- após a adição de NaOCl .

Os agentes oxidantes avaliados nesse estudo também foram reportados na literatura como agente de degradação dos complexos formados pelo cianeto com determinados metais. No estudo de oxidação de cianeto com peróxido de hidrogênio realizado por Kitis *et al.* (2005), a degradação de complexos, como o do ferro, ocorreram por essa rota. O complexo de ferro é considerado um complexo forte, estável e de dissolução lenta (COSTA, 1991; JOHNSON,

2015; MARSDEN; HOUSE, 2006). Para o oxidante NaOCl, no estudo de Nonomura (1987) foi avaliada a oxidação de cianeto livre utilizando hipoclorito de sódio na presença de complexos de cianeto e determinou-se a quebra dos complexos do tipo fraco como os que ocorrem com o zinco e cobre, sem afetar os complexos de ferro. Lv *et al.* (2015) utilizaram hipoclorito de sódio para o tratamento do efluente de cianetação do minério de ouro, tanto para a oxidação do cianeto a cianato quanto para a recuperação de outros metais presentes no lixiviado como coproduto. O complexo do mercúrio, mesmo sendo considerado do tipo fraco, apresenta estabilidade e a difícil quebra do complexo quando comparado com os demais complexos de cianeto (DZOMBAK; GHOSH; YOUNG, 2005; VEIGA *et al.*, 2014; VELÁSQUEZ-LÓPEZ *et al.*, 2011), o que também foi observado neste presente estudo.

Ambos agentes oxidantes foram capazes de oxidar o CN^- , no entanto, a utilização de peróxido de hidrogênio não favoreceu a adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ na casca de banana. Sendo assim, foi utilizado o hipoclorito de sódio para a oxidação do CN^- nas próximas etapas de estudo.

A partir da solução oxidada com hipoclorito de sódio, algumas informações podem ser inferidas e concluídas. Pela análise do UV-Vis, foi determinado que, ao adicionar o hipoclorito de sódio para a oxidação do CN^- , houve a permanência do hipoclorito em excesso na solução. Essa informação pode ser confirmada pelo estudo de Teo e Tan (1987), que avaliaram a estabilidade do cianato e do hipoclorito (ClO^-) em excesso nas soluções de pH acima de 9,5. A formação de compostos oriundos da degradação do cianato (íon bicarbonato, ácido hipocloroso, cloro, nitrogênio e/ou amônio, por exemplo) somente ocorreu na presença de excesso de hipoclorito e em pH abaixo de 9 (NAKAGAWARA *et al.*, 1998; TEO; TAN, 1987). Ou seja, nas condições de estudo, pode ser considerada a presença de cianato e hipoclorito em solução.

A alteração da espécie formada pelo mercúrio e o cianeto foi avaliada pelo *software* Hydra-Medusa na presença de cianato e hipoclorito em excesso. Foram consideradas as concentrações de 19mg/L de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e 1g/L de CN^- oxidado pelo hipoclorito de sódio para CNO^- . Os dois diagramas de especiação, em função do logaritmo da concentração das espécies em solução e da fração das espécies de mercúrio, estão mostrados na Figura 37.

Figura 37: Diagrama teórico de especiação em função do pH e da concentração das espécies (a) e da fração de cada espécie (b) formadas para a solução contendo $\text{Hg}(\text{CN})_2$, CNO^- e excesso de NaOCl (solução inicial 19mg/L de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e 1g/L de CN^-).

Pelo diagrama de especiação, determinou-se que a espécie do mercúrio predominante em solução permanece sendo o $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Mesmo na presença do cianato e de hipoclorito em excesso, não houve a alteração da espécie pela oxidação do CN^- , o que foi visto nos diagramas de especiação e pelos espectros de UV-Vis. Além disso, não foi avaliada a formação de outras espécies relacionadas ao cianato ou ao hipoclorito. Assim, ao tratar a solução de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e

CN^- com hipoclorito de sódio comercial em excesso, estão presentes as espécies $\text{Hg}(\text{CN})_2$, CNO^- e ClO^- , além dos demais íons em solução, como OH^- e Na^+ .

Para avaliar a otimização da quantidade do agente oxidante a ser adicionada, diferentes concentrações de hipoclorito de sódio foram testadas para a oxidação de CN^- . Também foi analisada a adsorção de mercúrio e ouro na casca de banana, ambos na forma de complexos de cianeto. A solução inicial continha 19mg/L de $\text{Hg}(\text{CN})_2$, 1,8mg/L de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, 1g/L de CN^- e adição de NaOCl entre zero e 200%, em função da razão estequiométrica de cianeto a ser oxidado. A porcentagem de oxidação do CN^- e a porcentagem de adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ em função da adição de NaOCl estão apresentadas na Figura 38.

Figura 38: Avaliação da oxidação do CN^- a partir da adição de NaOCl numa solução sintética contendo 19mg/L de $\text{Hg}(\text{CN})_2$, 1,8mg/L de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ e 1g/L de CN^- para a adsorção em casca de banana (6,7g/L, 25°C, 90 minutos, 200rpm).

Assim como no estudo realizado por Costa (1991) e Teo e Tan (1987), foi necessário a adição em excesso de hipoclorito de sódio (155% da razão estequiométrica) para que ocorresse a oxidação completa do CN^- . Outros trabalhos que estudaram a degradação do cianeto a partir de efluentes de mineração do ouro também reforçam a necessidade de adicionar hipoclorito de sódio em excesso ao valor estequiométrico de CN^- durante os processos de tratamento dessas soluções antes do descarte (KUYUCAK; AKCIL, 2013; MARSDEN; HOUSE, 2006).

A redução da presença de CN^- propiciou a adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$, atingindo adsorção de 90% com 170% da razão estequiométrica de hipoclorito de sódio. O comportamento da adsorção do $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, de maneira geral, não foi afetado pela presença ou oxidação do CN^- . Isso reforça que a casca de banana não tem preferência pela adsorção do $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, independente das condições da solução. A Figura 39 mostra os resultados da capacidade de adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ em função da adição de NaOCl para oxidar o CN^- .

Figura 39: Capacidade de adsorção para o $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ em função da porcentagem de hipoclorito comercial usado na oxidação do CN^- para a casca de banana (19mg/L de $\text{Hg}(\text{CN})_2$, 1,8mg/L de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ e 1g/L de CN^- , 6,7g/L, 25°C, 90 minutos, 200rpm).

A capacidade de adsorção do $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ para a casca de banana foi inferior a 0,01mg/g em qualquer condição da solução. Para o $\text{Hg}(\text{CN})_2$, a capacidade de adsorção aumentou a partir do excesso de hipoclorito de sódio adicionado, chegando em 0,46mg/g na adição de 170% de hipoclorito de sódio, baseado na relação estequiométrica. O valor da capacidade de adsorção foi semelhante ao obtido pelo estudo preliminar com a solução de 1,26mg/L de $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

A partir desses resultados, considerou-se que a quantidade de hipoclorito de sódio comercial para oxidar o CN^- presente em soluções da mineração artesanal do ouro foi de 170% a partir da razão estequiométrica. Essa condição de oxidação do CN^- foi necessária como pré-tratamento para a adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ na casca de banana.

Para avaliar o impacto da presença do cianato em solução, foi avaliada a capacidade de adsorção e a porcentagem de adsorção de duas soluções. A primeira solução foi preparada apenas com 19mg/L de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ em pH 12. A segunda foi preparada com 19mg/L de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e 1g/L de CN^- , sendo então oxidada com hipoclorito de sódio para CNO^- . Ambas foram avaliadas tanto com a casca de banana e com o carvão ativado considerando a dosagem de 2g/L, que foi a determinada como melhor relação massa/volume no estudo da dosagem no item 5.3.2. A Tabela 11 mostra o comparativo entre a capacidade de adsorção e a porcentagem de adsorção para os dois adsorventes.

Tabela 11: Avaliação da capacidade de adsorção e da porcentagem de adsorção para a casca de banana e o carvão ativado comparativamente entre soluções de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ com e sem a presença de cianato para a dosagem de 2g/L de adsorvente (25°C, 90/180 minutos, 200rpm).

Solução Adsorvente	q (mg/g)		% de adsorção	
	19mg/L $\text{Hg}(\text{CN})_2$	19mg/L $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 1g/L CNO^-	19mg/L $\text{Hg}(\text{CN})_2$	19mg/L $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 1g/L CNO^-
Casca de banana	1,28	4,49	15	63
Carvão ativado	5,95	5,25	73	72

O processo de oxidação do CN^- causou efeito sinérgico na adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ na casca de banana. A razão da capacidade de adsorção R_{Hg} entre os valores das capacidades de adsorção das soluções com e sem a adição de NaOCl foi igual a 3,5, ou seja, foi maior que 1. A porcentagem de adsorção considerando a dosagem avaliada no item 5.3.2 aumenta de 15% para 63% pela presença do cianato. Para o carvão ativado a adição de NaOCl formando CNO^- não afeta a adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$, ficando o valor de $R_{q,\text{Hg}}$ 0,9, ou seja, próximo a 1.

O APÊNDICE B apresenta o estudo preliminar com a água residual do *Entable* Andres para adsorção em casca de banana do $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Para essa avaliação, foram considerados os parâmetros obtidos no Tópico II, ou seja, considerando a oxidação do CN^- pelo uso de hipoclorito de sódio. Mesmo sendo um estudo preliminar, uma conclusão importante foi obtida referente a presença dos ciano-complexos com os outros metais em solução. A quantidade de hipoclorito de sódio adicionada precisou considerar a quebra dos complexos ciano-metálicos, principalmente dos complexos do tipo fraco. Com a quebra dos complexos, também houve a necessidade de oxidar o CN^- liberado.

5.4.3 *Discussão dos resultados: Tópico II*

A partir dos resultados do Tópico II, foi possível determinar e avaliar algumas informações sobre as águas residuais da mineração artesanal do ouro e a adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Ao caracterizar as duas soluções provenientes de minas artesanais do ouro, ficou clara a dificuldade de padronização da composição de águas residuais, tanto pela concentração dos metais dissolvidos, quanto do cianeto utilizado durante o processo de cianetação do resíduo da amalgamação. Sabe-se que há variação na composição dos minérios de região para região onde ocorre a exploração. Pela análise feita, a avaliação qualitativa dos compostos em solução foi semelhante, no entanto, a avaliação quantitativa foi diferente de uma água para a outra. O destaque foi justamente nos compostos de interesse: $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, CN^- e $\text{Hg}(\text{CN})_2$, esse último apresentando diferença de 380 vezes de uma solução para a outra. Confirmou-se, assim, a necessidade de avaliações prévias em cada local para adequação dos parâmetros a serem adotados usando a casca de banana. Assim, esse trabalho considerou a concentração mais crítica do poluente foco de estudo para indicar as informações que poderão ser usadas na aplicação da casca de banana como bioissorvente.

Também foi confirmada a utilização em excesso de cianeto durante a lixiviação do rejeito da amalgamação. A avaliação foi realizada por análise voltamétrica, para a medida da concentração de CN^- apenas. No entanto, todos os metais considerados na caracterização estão complexados com cianeto, aumentando, assim, a concentração total de cianeto utilizado nesse processo. Conforme avaliação prévia, a presença do CN^- dificulta o uso da casca da banana como bioissorvente no tratamento de águas residuais da mineração artesanal do ouro. Portanto, a oxidação do cianeto a cianato foi considerada fundamental, tanto como pré-tratamento para a adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$, quanto por se tratar de um composto tóxico que, por legislação, precisa ser tratado antes do descarte. O uso do hipoclorito de sódio comercial possibilitou a oxidação do CN^- antes da adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ na casca de banana. Esse reagente ainda apresentou outra vantagem de uso no tratamento de soluções da mineração artesanal do ouro, pois segue a premissa da utilização de reagentes e materiais de baixo custo, fácil acesso e aplicação, podendo ser diretamente utilizado pelos mineiros. Houve a necessidade de utilizar hipoclorito de sódio em excesso, o que já era reportado pela literatura e foi confirmado pelo estudo. Mesmo com a adição em excesso do agente oxidante, não foi constatada, pelas análises utilizadas, a quebra do complexo de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ou alteração da especiação do complexo formado entre mercúrio e cianeto. Além do cianato, considerou-se a presença de hipoclorito (ClO^-), ambos permanecendo

em solução de maneira estável, considerando o pH da solução acima de 9,5. Além disso, pela adição de NaOCl e formação de cianato, houve o efeito sinérgico da adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ para a casca de banana. A capacidade de adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ aumentou de 1,28 (15% de adsorção) para 4,49mg/g (63% de adsorção) com a adição do agente oxidante em excesso e oxidação do CN^- para CNO^- , considerando todas os demais parâmetros constantes e dosagem 2g/L de casca de banana.

A capacidade de adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ na casca de banana chegou a 0,46mg/g após a oxidação do CN^- , o que correspondeu a 90% de adsorção considerando a dosagem 26,7g/L. O comportamento do $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ também foi coerente com os resultados avaliados anteriormente. A presença desse complexo não afetou a adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e também não foi afetado pela oxidação do CN^- .

5.5 TÓPICO III: Avaliação da adsorção de cianeto de mercúrio utilizando agitação mecânica simulando os tanques de agitação

Para esse estudo, foram investigadas duas dosagens de casca de banana, em diferentes tempos de contato, a fim de avaliar se a alteração do método de agitação impactaria na dispersão do bioissorvente e, portanto, poderia afetar a adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$. A dosagem de 2g/L correspondeu aos melhores resultados obtidos no estudo preliminar (item 5.3), enquanto que outra relação de dosagem superior foi avaliada, considerando 1,0g de casca de banana em 150mL de solução (6,7g/L de bioissorvente).

A Figura 40 mostra a capacidade de adsorção e a porcentagem de adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ para a solução usada de 19mg/L de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e 1g/L de CN^- . Antes da adsorção, a solução passou pela etapa de oxidação do cianeto com a adição de 170% da razão estequiométrica de CN^- de hipoclorito de sódio comercial.

Figura 40: Capacidade de adsorção e porcentagem de adsorção na casca de banana, para 19mg/L de $\text{Hg}(\text{CN})_2$, após oxidação de 1g/L de CN^- pela adição de hipoclorito de sódio em excesso, utilizando agitação mecânica, em função da variação da dosagem e do tempo de equilíbrio (25°C, 250rpm).

Em relação às porcentagens de adsorção, para as duas massas testadas, a porcentagem foi acima de 53%, sendo que as duas massas apresentaram valores praticamente iguais de porcentagem de adsorção. No entanto, essas diferenças podem ser desconsideradas quando se avalia a relação massa-adsorção, que ficou evidente pelos valores de capacidade de adsorção decresceram com o aumento da massa.

Por esse estudo, foi determinado que o método de agitação, seja pelo agitador horizontal ou pelo agitador mecânico, não alterou o comportamento da adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ na casca de banana. A menor relação de massa/volume (2g/L) apresentou a mesma porcentagem de adsorção que a maior relação (6,7g/L). Isso favorece o uso da casca de banana em menor quantidade, com a mesma resposta de remoção do adsorvato. A capacidade de adsorção para ambos os métodos de agitação apresentou valores próximos, entre 4,09 e 4,49mg/g. O tempo de agitação considerado como inicial foi de 30 minutos e, mesmo nesse tempo, a adsorção já foi suficiente para o sistema atingir o equilíbrio. Assim, a utilização da casca de banana nos tanques de agitação é uma possibilidade, o que facilitaria a aplicação nos garimpos da mineração artesanal do ouro. Considerando a relação de 2g de biossorvente por litro de solução a ser tratada, com capacidade de adsorção de 4mg/g, a casca de banana apresentou potencial de aplicação utilizando os tanques de agitação. No entanto, estudos nos locais das minas,

considerando as adaptações necessárias ao garimpo e a possibilidade de estágios para remoção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$, precisam ser avaliadas.

5.6 TÓPICO IV: Avaliação da destinação do bioissorvente após adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$

Considerando o guia sobre gestão adequada de mercúrio e resíduos de mercúrio disponibilizado pela UNEP (2015), foram avaliadas três possibilidades de destinação para a casca de banana carregada com $\text{Hg}(\text{CN})_2$. A dessorção química e a decomposição térmica foram avaliadas através de estudo experimental, enquanto que a imobilização físico-química foi avaliada teoricamente como uma alternativa de destinação final do bioissorvente.

5.6.1 *Estudo da dessorção química do $\text{Hg}(\text{CN})_2$*

A dessorção foi realizada com as massas de casca de banana carregadas com $\text{Hg}(\text{CN})_2$ obtidas a partir dos ensaios preliminares de dosagem (item 5.3.2) e do estudo da oxidação do CN^- (item 5.4.2). Para a primeira avaliação, considerou-se a concentração da solução utilizada no carregamento do bioissorvente, contendo 1,26mg/L de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e 0,25mg/L de CN^- . Para as variações da concentração de NaOH na solução de dessorção, a porcentagem de dessorção atingida está expressa na Figura 41. Para o cálculo, levou-se em consideração a relação entre a quantidade média de cianeto de mercúrio adsorvido para a quantidade de casca de banana utilizada e a quantidade presente na solução de NaOH após a dessorção.

Figura 41: Estudo da dessorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ da casca de banana usando diferentes concentrações de solução de NaOH (0,1g em 15mL, 25°C, 90 minutos, 200rpm).

As porcentagens de dessorção para a solução de 1,26mg/L de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ficaram em torno de 20%, independente da concentração de hidróxido de sódio usada. A quantidade de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ que ainda permaneceu na casca de banana equivaleu a 0,12mg para cada grama de biossorvente.

Na segunda etapa desse estudo, foi avaliada a dessorção da casca de banana carregada com a solução de 19mg/L de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ após a oxidação do CN^- com hipoclorito de sódio. Considerou-se duas soluções de NaOH: uma em pH 12 (equivalente a 0,01mol/L) e outra na concentração de 5mol/L. A dessorção foi de 10,5% para a solução de NaOH pH 12. Para a solução de 5mol/L, a dessorção foi de 43%. Mesmo assim, ao avaliar a quantidade de mercúrio remanescente na casca de banana, a quantidade calculada foi de 0,49mg de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ não dessorvido para cada grama de casca de banana.

A partir desse resultado, foi avaliado que a dessorção foi possível, porém não de forma a remover todo o adsorvato da casca de banana. Para que ocorresse a dessorção em torno de 40%, foi necessária a utilização de solução concentrada de hidróxido de sódio. Além disso, ao final do processo, o volume de solução utilizado para a dessorção foi igual ao volume de solução tratado, o que indicou a necessidade de avaliação da destinação adequada desse novo efluente.

Avaliou-se que, mesmo ocorrendo a dessorção, essa não foi completa, necessitando de avaliação para destinação da casca de banana contendo o $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e a potencial formação de metilmercúrio. Somado a isso, utilizando essa opção de rota posterior à adsorção, houve a

geração de um novo efluente que precisaria ser destinado para condicionamento ou tratamento. Por isso, outras possibilidades de destinação da casca de banana carregada com $\text{Hg}(\text{CN})_2$ serão abordadas nos próximos itens.

5.6.2 Estudo da decomposição térmica do bioissorvente selecionado carregado com $\text{Hg}(\text{CN})_2$

A análise térmica para avaliação da perda de massa pela temperatura foi efetuada para a casca de banana antes e após a adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ referente ao estudo da oxidação do CN^- (item 5.4.2). A Figura 42 mostra as curvas termogravimétricas para a casca de banana antes da adsorção e para a casca de banana carregada com $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

Figura 42: Curvas de TG, DTG e DTA para a análise termogravimétrica da casca de banana antes e após a adsorção com $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

O comportamento da perda de massa (TG) para a casca de banana antes e depois da adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ foi semelhante, principalmente no que se refere às duas perdas de massa iniciais. A indicação da deflexão da curva pela DTG em 104°C foi relacionada à perda de umidade do bioissorvente (GUIMARÃES *et al.*, 2009). Acima de 200°C, iniciou o processo de decomposição das principais estruturas presentes na casca de banana, como a celulose, a

hemicelulose e a lignina (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006). No estudo da DTG para ambas as condições da casca de banana, o ponto de maior perda de massa foi determinado pela deflexão no ponto máximo da curva em aproximadamente 275°C.

Segundo a literatura, o complexo $\text{Hg}(\text{CN})_2$ pode ser degradado em Hg^{2+} e CN^- nas temperaturas de 267°C (RUMAYOR *et al.*, 2013), 420°C (KOZIN; HANSE, 2013) ou 450°C (MOHAI; PORZSOLT; BECK, 1974). Para o mercúrio, a volatilização ocorre em 357°C (MARSDEN; HOUSE, 2006), sendo que, no garimpo, a volatilização do mercúrio pela queima da amálgama ocorre entre 425 e 550°C (MARSDEN, 2019). Para esse estudo, o evento térmico relacionado com a quebra do complexo e, conseqüentemente volatilização do mercúrio e do cianeto, foi avaliado em função da análise de DTA. O pico endotérmico para a casca de banana carregada em 394°C (destaque na Figura 42) sugeriu que essa temperatura foi a temperatura de decomposição do complexo adsorvido.

Com base nessa informação, o processo de decomposição térmica da casca de banana carregada como forma de destinação final do bioissorvente foi considerado possível desde que ocorra o aquecimento acima de 394°C. Como vantagem, essa opção eliminaria o problema da possível formação do metilmercúrio. No entanto, para que esse método de destinação seja viável, algumas considerações precisam ser feitas. Inicialmente, é indispensável que haja um local específico para o aquecimento dessa casca de banana carregada, com coleta e tratamento dos gases gerados contendo mercúrio e cianeto. Em uma prática segura de mineração, espera-se que esse local já exista para a queima da amálgama, e, portanto, seria apenas adicionado à prática já existente. O uso da retorta coleta os vapores de mercúrio e recupera o metal por resfriamento e destilação simples (MARSDEN, 2019; MATSUMOTO; LIU, 2020; VEIGA; SILVA; HINTON, 2002). Isso possibilitaria a reutilização do mercúrio em novos processamentos do ouro.

No entanto, ao quebrar o complexo, há a liberação do cianeto na forma de CN^- , com potencial de formar o gás tóxico HCN. Sendo assim, considera-se necessário um método do tratamento do gás contendo cianeto. Uma das possibilidades para a recuperação do cianeto pode ser pela coleta do gás gerado, seguido do tratamento com um lavador cáustico (MARSDEN, 2019). A outra possibilidade seria a degradação do HCN por meio da combustão do material pela adição de oxigênio gasoso e água na forma de vapor. Pelo estudo de Schäfer e Bonn (2000), a partir disso são formados amônia, dióxido de carbono e hidrogênio considerando, para isso, a temperatura de 600°C. Na indústria, a temperatura de volatilização do mercúrio ocorre acima de 600°C (MARSDEN; HOUSE, 2006), o que favoreceria tanto a quebra do complexo,

volatilização e recuperação do mercúrio e degradação completa do cianeto. No entanto, isso exigiria a construção de fornos para tais temperaturas e sistemas de exaustão eficientes com coletores e tratamento de gases.

Esse processo possibilitaria a recuperação e reutilização do mercúrio, além de eliminar qualquer possibilidade de formação do metilmercúrio. Além disso, a casca de banana poderia ser descartada posteriormente sem a presença do mercúrio. No entanto, para essa destinação, seria necessário o investimento em fornos e reagentes para o tratamento dos gases.

5.6.3 Estudo da imobilização físico-química

Uma avaliação teórica das possibilidades de imobilização físico-química para a posterior destinação em aterros ou armazenamento permanente foi considerada para a destinação da casca de banana carregada com $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Essas informações já foram avaliadas por outros autores e consideraram o indicado pelo guia sobre a gestão adequada de mercúrio e resíduos de mercúrio (UNEP, 2015). Assim, foram levantadas algumas oportunidades de destinação da casca de banana contendo $\text{Hg}(\text{CN})_2$, considerando o cenário da mineração artesanal do ouro.

A primeira possibilidade para o descarte da casca de banana carregada seria a imobilização química do bioissorvente contendo mercúrio em fossas argilosas ou lateríticas. Esse método de destinação segue procedimentos de segurança quanto à profundidade das fossas e distância dos corpos d'água, bem como a selagem do local (UNEP, 2012). Nessa mesma linha de destinação, também seria o uso de barreiras físicas impermeáveis à base de solo e bentonita ou de cimento (HINTON; VEIGA, 2001).

Outro método de destinação do bioissorvente contaminado seria a utilização de uma matriz de imobilização. Por esses métodos de solidificação do material contaminado, ocorre o encapsulamento físico utilizando algum material não reativo, como o cimento, por exemplo (HE *et al.*, 2015).

Em ambos os casos, a ideia seria utilizar uma matriz para confinar o material ou descartar em um local estável, impedindo que ocorra a volatilização, reação química e/ou lixiviação dos compostos perigosos, como o cianeto de mercúrio. Os métodos de imobilização acabam sendo os mais adequados, levando em consideração as dificuldades relacionadas às questões econômicas e técnicas dos outros métodos de tratamento. Além disso, seria possível minimizar os riscos ambientais e à saúde humana da contaminação pelo mercúrio (HINTON; VEIGA, 2001) ou mesmo pela formação de metilmercúrio.

5.6.4 Discussão resultados: Tópico IV

A análise da destinação do biossorvente após a remoção do cianeto de mercúrio foi avaliada considerando aspectos passíveis de execução nos próprios garimpos. Ao avaliar a dessorção, levantou-se algumas questões, principalmente quanto à destinação final desse novo efluente contendo $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e da reutilização da casca de banana. Mesmo considerando a dessorção possível (conseguiu-se aproximadamente 40% de dessorção para a solução de NaOH 5mol/L), ao avaliar os resultados, haveria a formação de um novo efluente a ser destinado. Sabe-se que, na mineração artesanal do ouro, o mercúrio na forma complexada de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ solúvel em solução não poderia ser reutilizado, pois não cumpre seu papel na formação da amálgama na primeira etapa do tratamento do minério de ouro (etapa mostrada na Figura 1). A recuperação do mercúrio não seria um processo trivial e possível de ser realizado localmente. Além disso, para a realização da dessorção seria necessária a utilização de mais água e adição de reagentes para as condições necessárias para que o complexo voltasse para a solução. Segundo Sarker *et al.* (2017), os processos de dessorção acabam sendo inviáveis para os biossorventes prevendo a regeneração desses, pois seria necessário o adicional uso de reagentes, um novo custo ao processo e haveria potencial poluição ambiental.

Somado a isso, pela avaliação realizada, a dessorção não foi completa, o que indicou a continuidade de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ adsorvido na casca de banana. A união do mercúrio com material orgânico tende a formar metilmercúrio (FABRE *et al.*, 2020; HE *et al.*, 2015), o que comprometeria a reutilização da casca de banana num novo processo de biossorção.

Para os processos de decomposição térmica, esses já são conhecidos e utilizados na recuperação do mercúrio. A vantagem para essa proposta seria a possibilidade de descontaminação total do biossorvente, que poderia ser descartado, além da reutilização do mercúrio. Porém, quando se trata da casca de banana carregada com $\text{Hg}(\text{CN})_2$, também foi preciso considerar o cianeto presente, evitando a formação do ácido cianídrico. Para isso, além da temperatura da quebra do complexo com o cianeto e volatilização do mercúrio, seria necessário considerar a formação de ácido cianídrico. A retorta já é utilizada em alguns locais para a queima da amálgama, com temperatura reportada pela literatura entre 425 e 550°C (MARSDEN, 2019), o que poderia ser adaptado para o tratamento dos gases gerados e evitar a formação de HCN . No entanto, pensando no contexto da mineração artesanal do ouro, seria necessário garantir tais temperaturas, além da adoção das condições específicas e seguras para

o tratamento dos vapores da queima. Isso representaria um custo adicional e, em alguns casos, a construção desses locais para a queima e recuperação dos gases.

A alternativa envolvendo a imobilização físico-química aparenta ser a de menor investimento para a destinação final da casca de banana carregada com $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Mesmo havendo a possível formação de metilmercúrio, ao imobilizar o bioissorvente e o mercúrio, haveria o impedimento das contaminações secundárias do processo. Essa prática já é reportada para outros materiais contaminados com o mercúrio, inclusive no guia da gestão adequada de mercúrio e resíduos de mercúrio (UNEP, 2015).

Baseado nessa discussão da destinação final do bioissorvente carregado, a Tabela 12 mostra um resumo das vantagens e limitações das três técnicas sugeridas por esse estudo. A análise levou em consideração aspectos da mineração artesanal, dos resultados obtidos pelos estudos realizados em laboratório e do que é reportado pela literatura.

Tabela 12: Avaliação das vantagens e limitações das técnicas avaliadas para a destinação para a casca de banana carregada com $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

Técnica de remediação possível para a casca de banana carregada	Vantagens	Limitações
Dessorção química	Facilidade de aplicação	Geração de um novo efluente contendo mercúrio
		Solução de dessorção concentrada em NaOH
		Impossibilidade de dessorção de todo o $\text{Hg}(\text{CN})_2$
	43% de dessorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$	Possibilidade de formação de metilmercúrio entre a casca de banana e o mercúrio não dessorvido
		Necessidade em avaliar uma destinação para a casca de banana mesmo após a dessorção
Decomposição térmica		Impossibilidade de reutilização do biossorvente
	Impedimento da formação/contaminação por metilmercúrio	Geração de gás contendo mercúrio – necessidade de coleta e tratamento do gás
	Possibilidade de recuperação e reutilização do mercúrio	Possibilidade de geração de HCN – necessidade de tratamento do gás gerado
	Decomposição do cianeto	Necessidade de controle constante dos gases gerados
	Possibilidade de uso no mesmo local onde ocorre a queima da amálgama (retortas)	Custo de instalação ou adaptação do sistema de retorta para tratamento dos gases gerados
Imobilização físico-química	Descarte da casca de banana pós degradação térmica	
	Menor custo de aplicação	Requer o uso de uma matriz de imobilização – material não usado na mineração artesanal do ouro
	Facilidade de aplicação	
	Impede os problemas causados pelo metilmercúrio	Requer espaço físico para o depósito ou construção dos locais de imobilização
	Método seguro	
	Não há formação de efluente ou gases secundários ao processo de descarte	Não há reaproveitamento do mercúrio

5.7 TÓPICO V: Estudo das interações entre os adsorventes e o $\text{Hg}(\text{CN})_2$

Durante o estudo da adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ no bioissorvente, viu-se a necessidade de investigar as interações entre adsorvente-adsorvato. Para isso foram usadas as modelagens das isotermas de equilíbrio e da cinética. Considerou-se, para isso os dados experimentais obtidos pela variação dos tempos de adsorção e das concentrações de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ tanto nas soluções sem e com CN^- oxidado com hipoclorito de sódio. Além disso, a análise das interações superficiais também auxiliou na compreensão do processo de adsorção na casca de banana.

As modelagens também foram aplicadas para o estudo da adsorção no carvão ativado. Além da compreensão do mecanismo de adsorção para o adsorvente, esse estudo serviu como comparação com o mecanismo de adsorção no bioissorvente.

5.7.1 *Modelagem das isotermas de equilíbrio para a adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$*

As isotermas de equilíbrio para a variação da concentração de soluções sintéticas entre 0,30 a 25mg/L de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ foram avaliadas para a casca de banana e para o carvão ativado. Os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson e Temkin estão relacionados com os dados experimentais de adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ na cascas de banana na Figura 43, considerando a dosagem 2g/L.

Figura 43: Ajuste dos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson e Temkin para os dados experimentais da solução de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ sem a presença de CN^- para casca de banana (2g/L, 25°C, 90 minutos, 200rpm).

Os dados obtidos para cada modelo estão descritos na Tabela 13. O modelo que melhor se ajustou aos dados obtidos em bancada, para a casca de banana foi o modelo Sips. Para esse modelo, o R^2 foi 0,7986 enquanto que os erros X^2 e EQM foram 0,0685 e 0,7536, respectivamente.

Tabela 13: Parâmetros obtidos a partir da modelagem das isoterma de equilíbrio para a adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ para a casca de banana sem a presença de CN^- (2g/L, 25°C, 90 minutos, 200rpm).

Modelo	Parâmetros	R^2	X^2	EQM
Langmuir	q_m (mg/g)	1,27	0,7252	0,0857
	a_L (L/mg)	11,72		
Freundlich	K_F	0,83	0,6339	0,1142
	$((\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n})$	0,16		
Sips	q_m (mg/g)	1,23	0,7986	0,0685
	a_S (L/mg)	13,77		
	$1/m$	2,85		
Redlich-Peterson	a_R (L/mg)	6,62	0,7376	0,0893
	K_R (L/g)	11,19		
	b	1,11		
Temkin	b_T (J/mol)	17195,8	0,6595	0,1062
	A_T	567,3		

O modelo de isoterma do tipo Sips relaciona os modelos de Langmuir e Freundlich (AGUAYO-VILLARREAL *et al.*, 2011; AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; FIGUEIRA *et al.*, 2011; FOO; HAMEED, 2010; JEPPU; CLEMENT, 2012; RAMOS *et al.*, 2015; VILARDI; DI PALMA; VERDONE, 2018). Nesse contexto, o modelo considerou a adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ na casca de banana como heterogênea, além de caracterizar a adsorção como sendo em monocamada. Para esse sistema, os parâmetros de operação que controlaram a adsorção são o pH, a temperatura e a concentração. Nesse estudo específico, os dois primeiros parâmetros não foram variados, indicando que a concentração foi a determinante no processo de adsorção. Pela modelagem, a capacidade máxima de adsorção, q_m foi igual a 1,23mg/g. Nessa etapa, não foi considerada a presença de CN^- , somente a presença de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ em solução como adsorvato. Assim, o valor de q_m obtido foi inferior ao do estudo experimental considerando a presença de cianato no meio, que foi de 4,49mg/g (item 5.4.2) Isso confirmou, mais uma vez, que a presença de cianato em solução promove a adsorção sinérgica do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ na casca de banana.

O valor de $1/m$, que corresponde a heterogeneidade do sistema, foi determinado como sendo 2,85, ou seja, se afasta do valor 1, indicativo de homogeneidade do sistema característico do modelo de Langmuir. Portanto, o modelo se ajusta melhor ao modelo de Freundlich pela sua heterogeneidade da adsorção. Mesmo assim, ao aumentar a concentração do adsorvato, a capacidade de adsorção foi limitada, o que pode indicar a formação de monocamada.

A Figura 44 mostra as isotermas de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson e Temkin ajustadas aos valores os dados experimentais ajustado para o carvão ativado. A dosagem avaliada foi 2g/L para as concentrações entre 0,30 e 25mg/L de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ sem a presença de CN^- .

Figura 44: Ajuste dos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson e Temkin aos dados experimentais para a solução de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ sem a presença de CN^- para o carvão ativado (2g/L, 25°C, 180 minutos, 200rpm).

A Tabela 14 contém a lista dos modelos de isoterma de equilíbrio e os respectivos valores de parâmetros relacionados. Para a escolha do modelo de melhor ajuste, foram determinados os valores dos coeficientes de determinação, R^2 , e dos erros de ajuste qui-quadrado, X^2 , e do erro quadrático médio, EQM .

Tabela 14: Parâmetros obtidos a partir da modelagem das isoterma de equilíbrio para a adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ para o carvão ativado sem a presença de CN^- (2g/L, 25°C, 180 minutos, 200rpm).

Modelo	Parâmetros		R ²	X ²	EQM
Langmuir	q _m (mg/g)	15,17	0,9902	0,0677	0,8801
	a _L (L/mg)	0,110			
Freundlich	K _F	1,61	0,9910	0,0623	0,8099
	((mg/g)(L/mg) ^{1/n})	0,73			
Sips	1/n	0,73	0,9919	0,0606	0,7274
	q _m (mg/g)	29,54			
	a _S (L/mg)	0,032			
Redlich-Peterson	1/m	0,83	0,9921	0,0590	0,7083
	a _R (L/mg)	0,632			
	K _R (L/g)	2,65			
Temkin	b	0,54	0,8466	1,0642	13,83
	b _T (J/mol)	1907,8			
	A _T	9,03			

Para o carvão ativado, o modelo de isoterma que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de Redlich-Peterson, considerando tanto os valores do R^2 (0,9921) para esse modelo, quanto avaliando os valores de erro X^2 (0,0590) e EQM (0,7083). Esse modelo sugere a formação de multicamadas considerando o principal fator a concentração do adsorvato (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; CHAN *et al.*, 2012; FOO; HAMEED, 2010; VILARDI; DI PALMA; VERDONE, 2018). Além disso, para esse modelo não são condicionantes as características superficiais do adsorvente. Para as condições de estudo, os valores obtidos pela modelagem determinaram como parâmetros $a_R = 0,63\text{L/mg}$, $K_R = 2,65\text{L/g}$ e $b = 0,54$.

Os valores de a_R e K_R , que são as constantes do modelo de Redlich-Peterson, puderam se relacionar pela Equação 35 para fornecer o valor da capacidade máxima de adsorção considerando a monocamada (q_{mon}) para o sistema carvão ativado-Hg(CN)₂. Ao considerar essa equação, infere-se que o modelo Redlich-Peterson se relaciona melhor com o modelo de Langmuir.

$$K_R = q_{mon} a_R \quad (35)$$

Por essa relação, o cálculo de q_{mon} para o carvão ativado foi de 4,21mg de Hg(CN)₂ para cada g de adsorvente. Ao analisar a Figura 44, pode-se avaliar que os modelos de Langmuir, Freundlich e os que utilizam da relação entre esses dois modelos apresentaram curvas parecidas e quase sobrepostas. Isso reafirma que a modelagem segue os dois modelos associados. Para Redlich-Peterson, a concentração é a principal influência do meio para a adsorção. Para o carvão ativado, essa informação foi relevante quando comparado com os estudos experimentais, pois foi possível observar aumentos na adsorção (tanto pela capacidade de adsorção quanto pela porcentagem) quando as soluções eram concentradas em Hg(CN)₂. Pelo valor de b , não foi possível relacionar o sistema diretamente com Langmuir ou com Freundlich, considerando as condições de estudo. No entanto, pelos dados experimentais presumiu-se que o sistema se comportou seguindo o modelo em monocamada (Langmuir) até certa concentração e, ao aumentar a concentração a adsorção ocorreu em multicamadas (Freundlich).

Para o sistema contendo Hg(CN)₂ e CN⁻ oxidado a cianato, o modelo Fator-P foi aplicado para os dois adsorventes. A Figura 45 mostra os dados experimentais obtidos para a adsorção na casca de banana e no carvão ativado. A Tabela 15 traz os valores de P e o valor de R^2 e dos erros X^2 e EQM .

Figura 45: Modelo de isoterma Fator-P ajustado aos dados experimentais para a adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ em solução contendo CN^- oxidado para os adsorventes carvão ativado e casca de banana.

Tabela 15: Parâmetros obtidos a partir da modelagem da isoterma Fator-P para a adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ os adsorventes carvão ativado e casca de banana.

Adsorventes	P	R ²	X ²	EQM
Carvão ativado	0,882	0,9933	0,0301	0,1206
Casca de banana	0,596	0,7400	0,6672	2,6690

Os valores de P para os adsorventes mostraram que a razão entre as capacidades de adsorção máximas para a solução monoelementar e multielementar foram menores que um, indicando que a presença do cianato favoreceu a adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Por esse ajuste, foi possível determinar que o sistema se comportou seguindo o modelo de isoterma de Langmuir. Pelo modelo de isoterma Fator-P, o valor de capacidade de adsorção máxima calculados para o carvão ativado foi de 12,9mg/g, que foi 2,4 vezes mais que o experimental, enquanto para a casca de banana foi determinada como $q_m = 4,5\text{mg/g}$. Para o bioissorvente, o valor experimental foi próximo, ou seja, 4,6mg/g.

5.7.2 Modelagem cinética para a adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$

A Figura 46 apresenta as curvas de cinética da adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ para os dois adsorventes estudados e os ajustes dos modelos pseudoprimeira ordem e pseudossegunda

ordem, considerando as concentrações de 1,26mg/L de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e 0,25mg/L de CN^- , do estudo feito no item 5.3.3, e 19mg/L de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ após a oxidação do CN^- com hipoclorito de sódio. A Figura 47 mostra o comportamento linear da capacidade de adsorção q em função de $t^{0.5}$ para o terceiro modelo cinético avaliado. Três estágios de adsorção são considerados: adsorção superficial, difusão intrapartícula no interior do poro e o terceiro estágio de equilíbrio. Os parâmetros de ajuste estão descritos na Tabela 16. A determinação do melhor ajuste foi feita considerando os valores de R^2 e os erros X^2 e EQM .

(a)

(b)

Figura 46: Cinética para a adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 1,26mg/L e 0,25mg/L de CN^- (a) e 19mg/L após a oxidação do CN^- pela adição de hipoclorito de sódio (b) ajustado aos modelos pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem para a casca de banana e para o carvão ativado (2g/L, 25°C, 200rpm).

(a)

(b)

Figura 47: Cinética para a adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 1,26mg/L e 0,25mg/L de CN^- (a) e 19mg/L após a oxidação do CN^- pela adição de hipoclorito de sódio (b) ajustado ao modelo de difusão intrapartícula para a casca de banana e o para o carvão ativado (2g/L, 25°C, 200rpm).

Tabela 16: Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos para a adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 1,26mg/L e 0,25mg/L de CN^- e 19mg/L após a oxidação do CN^- pela adição de hipoclorito de sódio para a casca de banana e para o carvão ativado (2g/L, 25°C, 200rpm).

Modelo	Parâmetros	Casca de banana		Carvão ativado	
		1mg/L	19mg/L	1mg/L	19mg/L
Pseudoprimeira ordem	q_e (mg/g)	0,47	4,31	0,38	5,22
	k_1 (1/min)	0,145	0,195	0,116	0,279
	R^2	0,9516	0,2179	0,8026	0,8270
	X^2	$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,0944	$6,2 \cdot 10^{-4}$	0,0028
	EQM	0,0029	0,8492	0,0100	0,0168
Pseudossegunda ordem	q_e (mg/g)	0,48	4,54	0,40	5,26
	k_2 (g/mg.min)	0,590	0,091	0,488	0,315
	R^2	0,8244	0,5682	0,9401	0,7741
	X^2	$7,5 \cdot 10^{-4}$	0,0521	$1,9 \cdot 10^{-4}$	0,0036
	EQM	0,0105	0,4689	0,0030	0,0219
Difusão intrapartícula	k_p (mg/g min)	0,016	0,215	0,009	0,170
	C (mg/g)	0,36	2,74	0,29	4,38
	R^2	0,8633	0,9240	0,6418	0,9862
	EQM	$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,0343	$4,3 \cdot 10^{-4}$	0,0037

Ao avaliar a cinética para os dois adsorventes, ficou claro que o modo de interação adsorvente-adsorvato foi alterado pela mudança das condições da solução de trabalho. Além de mais concentrada, a segunda solução considerou a presença do cianato e dos compostos derivados da reação de oxidação e presença do hipoclorito de sódio.

Na Figura 46a, o modelo pseudoprimeira ordem se ajustou melhor, com capacidade de adsorção determinada em 0,47mg/g de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ para a casca de banana, na concentração de 1,26mg/L de $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Esse valor foi compatível com o valor experimental da capacidade de adsorção, 0,48mg/g. Para a maior concentração de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e considerando a etapa de oxidação do CN^- (Figura 46b), o modelo de pseudossegunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, com capacidade de adsorção de 4,50mg/g. Esse valor também foi semelhante ao obtido experimentalmente de 4,60mg/g.

Considerando o modelo de difusão intrapartícula, na concentração de 1,26mg/L de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (Figura 47a), a reta relacionada ao primeiro estágio da adsorção não passou pela origem, indicando que nos primeiros tempos de contato, o controle ocorreu pela difusão intrafilme, dado pelo valor de C . Além disso, essa foi a etapa mais rápida do processo de adsorção, por apresentar maior inclinação da reta. O segundo estágio apresentou inclinação moderada em comparação aos demais estágios, indicando que o processo de difusão entre os poros ocorreu em velocidade mais lenta que a etapa anterior. O terceiro estágio foi a etapa mais lenta para a adsorção nos dois adsorventes e onde ocorreu o equilíbrio do sistema. Considerando

a maior concentração de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ após a oxidação do CN^- (Figura 47b), não houve a formação do primeiro estágio de adsorção. Isso indicou que a chegada do adsorvato, do seio da solução, até a superfície do adsorvente foi rápida, cruzando a camada limite do sistema antes dos 10 minutos de contato. Assim, a adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ a partir da solução oxidada de CN^- ocorreu seguindo apenas os estágios dois e três, considerando a difusão entre os poros e o equilíbrio do sistema, respectivamente (CHEUNG; SZETO; MCKAY, 2007; EL-BAHY; EL-BAHY, 2016; MOHAN *et al.*, 2001; OFOMAJA, 2010).

A concentração do adsorvato é a principal condição para a determinação do modelo cinético. O modelo pseudoprimeira ordem pode ser considerado como dependente da concentração inicial da solução (PLAZINSKI, 2010; SHAHWAN, 2014; SHEK *et al.*, 2009; TAN; HAMEED, 2017). Isso indica que o processo de difusão intrafilme é determinante para esse processo de adsorção, o que foi avaliado experimentalmente pela modelo difusão intrapartícula (Figura 47a). Considera-se que para o modelo pseudoprimeira ordem a adsorção ocorreu por fisissorção, ou seja, para a casca de banana e o $\text{Hg}(\text{CN})_2$, a adsorção foi inicialmente do tipo física (ABUKHADRA; EL-MELIGY; EL-SHERBEENY, 2020; SANTANA *et al.*, 2016). A relação adsorvente-adsorvato ocorreu a partir da interação de cada íon com um sítio ativo (AGUAYO-VILLARREAL *et al.*, 2011; LIU; LIU, 2008).

No entanto, ao variar a concentração para 19mg/L de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e na condição de CN^- oxidado para cianato, o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo pseudossegunda ordem. Ao considerar a adsorção do tipo química, indicada pelo modelo, a adsorção foi do tipo quimissorção entre a casca de banana e o $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Assim, troca e/ou compartilhamento de elétrons e forças de valência determinaram a relação adsorvente-adsorvato (ABAS *et al.*, 2013; ABUKHADRA; EL-MELIGY; EL-SHERBEENY, 2020; CHEN *et al.*, 2021; HO; MCKAY, 1999; LI *et al.*, 2018; SANTANA *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2011). A presença do hipoclorito de sódio provocou o efeito sinérgico e alterou a interação adsorvente-adsorvato para casca de banana e o $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

Alguns autores consideram a relação direta entre o modelo pseudossegunda ordem e a adsorção por difusão intrapartícula (PLAZINSKI, 2010; PLAZINSKI; DZIUBA; RUDZINSKI, 2013; SIMONIN, 2016; TAN; HAMEED, 2017), vinculando a interpretação dos dois modelos como complementares. Baseado nisso, considerou-se que, mesmo o valor do coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,5682 para o ajuste do modelo pseudossegunda ordem, o R^2 para o ajuste do modelo difusão intrapartícula pode ser usado para confirmar o ajuste do modelo pseudossegunda na avaliação do sistema em estudo.

A cinética para o carvão ativado também foi alterada pelas condições da solução avaliada. Em 1,26mg/L de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ em solução, a interação adsorvente-adsorvato foi determinada como quimissorção. No entanto, ao alterar a solução para concentração de 19mg/L de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e na presença de cianato, o melhor ajuste ocorreu pelo modelo pseudoprimeira ordem, considerando o mecanismo como físico e não químico. Essa interpretação foi oposta ao que sugere a interação da casca de banana para as mesmas condições de solução contendo $\text{Hg}(\text{CN})_2$ avaliadas. No entanto, ao analisar os adsorventes através do microscópio eletrônico de varredura, foi observada a presença de cristais na superfície do carvão ativado. A imagem de elétrons espalhados (Figura 48) obtida pelo microscópio eletrônico de varredura e a análise por espectroscopia por energia dispersiva (EDS), acoplado ao microscópio eletrônico de varredura, indicaram a presença de Hg.

Figura 48: Imagem obtida por elétrons retroespalhados utilizando o microscópio eletrônico de varredura do carvão ativado e o espectro dos elementos presentes no ponto indicado obtido pela análise de espectroscopia por energia dispersiva.

Assim, pode-se avaliar que adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ em excesso promoveu a precipitação do composto na superfície do adsorvente. Isso corrobora a redução do adsorvato em solução, já que por esse mecanismo, a precipitação favoreceu o aumento da adsorção no carvão ativado. Dois fatores podem ser considerados para isso. Primeiro, a alteração da concentração do adsorvato. No trabalho de Perassi e Borgnino (2014), foi avaliada a adsorção de fosfato em argilas. Ao iniciar o processo, a adsorção foi determinada como o primeiro mecanismo de

remoção do fosfato. No entanto, com o aumento da concentração do adsorvato, houve a alteração do mecanismo de remoção para a precipitação superficial. O acúmulo dos adsorvatos na superfície do adsorvente, que também pode ser determinado pela formação de multicamadas, pode promover a formação de precipitados (LARGITTE *et al.*, 2014; SCHNEIDER; RUBIO; SMITH, 2001). O modelo de Redlich-Peterson reforça essa informação na adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ no carvão ativado.

A precipitação superficial, porém, não foi observada para a casca de banana nas mesmas condições de avaliação. No estudo de Largitte *et al.* (2014), a superfície do carvão ativado também foi um fator considerado na precipitação superficial do íon chumbo. A condição básica da superfície do carvão ativado (segundo fator para ocorrência da precipitação), além dos grupos superficiais de hidroxila, justificou a cristalização superficial do adsorvato. Na avaliação da carga superficial do carvão ativado (item 5.1), o pH_{PCZ} foi 9,4, enquanto para a casca de banana, o valor foi determinado como 5,2.

Assim, para o carvão ativado, foi considerado que a concentração da solução determinou os mecanismos de adsorção. O modelo pseudossegunda ordem, inicialmente se ajustou melhor ao processo de adsorção, relacionando adsorvente-adsorvato como uma quimissorção, seguido pelo processo de precipitação superficial com o aumento da concentração de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ em solução, se ajustando melhor ao modelo pseudoprimeira ordem.

Para o modelo difusão intrapartícula para os dois adsorventes, ao comparar o valor do parâmetro k_p da menor concentração para a maior concentração de adsorvato, houve aumento desse valor para o mesmo adsorvente. Essa informação confirma a maior velocidade do processo de difusão nos poros até o alcance do equilíbrio dos sistemas da solução de 19mg/L de $\text{Hg}(\text{CN})_2$. No entanto, quando esses valores são comparado entre os dois adsorventes, a casca de banana apresentou menor resistência da difusão intrapartícula e maior velocidade de difusão nos poros do que o carvão ativado. Ou seja, confirmou-se que o processo de adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ na casca de banana foi mais favorável do que a adsorção no carvão ativado, mesmo o carvão ativado apresentando maior capacidade de adsorção.

5.7.3 Estudo da adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ nos adsorventes por FTIR-ATR

Os grupos funcionais da casca de banana, antes e após o carregamento, foram avaliados por meio da análise por infravermelho FTIR-ATR. Quatro soluções de diferentes composições foram preparadas e suas interações com o biossorvente foram avaliadas. A Figura 49a mostra o

primeiro comparativo entre a casca de banana antes e após a adsorção para (i) as soluções com o íon Hg^{2+} , (ii) apenas CN^- não oxidado e (iii) apenas $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Todas as soluções foram preparadas em meio básico, pH 12, com NaOH. Nessa primeira análise, foi possível verificar que não houve interação dos três adsorvatos com a casca de banana nos picos característicos de maior comprimento de onda (3300cm^{-1} e entre 2917 e 2850cm^{-1}). Por esse motivo, a Figura 49b apresenta as interações entre os comprimentos de onda entre 2000 e 400cm^{-1} .

(a)

(b)

Figura 49: Análise FTIR-ATR para a casca de banana em comparação com a casca de banana carregada com Hg^{2+} , CN^- e $\text{Hg}(\text{CN})_2$ para o comprimento de onda entre (a) 4000 e 400 cm^{-1} e (b) 2000 e 400 cm^{-1} .

Os comprimentos de onda em que ocorreram alterações, tanto para o mercúrio e o cianeto isoladamente, quanto para o complexo formado por eles, foram os relacionados ao comprimento de onda da casca de banana, 1583 e 1240 cm^{-1} . No entanto, houve diferença entre a adsorção do íon mercúrio (●) comparado com o CN^- e o $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (■). Para a adsorção do íon Hg^{2+} houve o deslocamento do pico em 1583 cm^{-1} para 1635 cm^{-1} . Além disso, formou-se um pico de baixa

transmitância em 1535cm^{-1} e alteração do formato do pico em 1240cm^{-1} . Essas interações foram reportadas pelo trabalho de Fabre *et al.*(2020) para o íon Hg^{2+} em solução aquosa, pH 6, em casca de banana liofilizada. Todas essas interações foram relacionadas aos picos que identificam a lignina. Além disso, houve alteração do formato do pico em 1450cm^{-1} identificado como característico do C-H da celulose.

Para o CN^- e o $\text{Hg}(\text{CN})_2$, as curvas obtidas pela análise de infravermelho foram semelhantes. Para ambos, houve o deslocamento do pico de 1583cm^{-1} para 1637cm^{-1} , além de um pico adjacente no comprimento de onda 1550cm^{-1} . Além disso, em 1733cm^{-1} o pico ficou mais proeminente. Essas mudanças são referentes aos picos de comprimento de onda da lignina e da pectina. Houve, também, a identificação de uma banda em 1446cm^{-1} , que foi determinado como sendo referente à celulose.

O mesmo comparativo foi realizado com a solução de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ com adição de CN^- seguido da oxidação com NaOCl . Para esse caso, a curva da casca de banana antes e após o carregamento com $\text{Hg}(\text{CN})_2$ foi avaliada. A Figura 50a mostra os espectros para o comprimento de onda entre 4000 e 400cm^{-1} , enquanto a Figura 50b os espectros foram detalhados entre os comprimentos de onda 2000 e 400cm^{-1} .

(a)

(b)

Figura 50: Análise FTIR-ATR para a casca de banana em comparação com a casca de banana carregada com $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e $\text{Hg}(\text{CN})_2$ mais CN^- e hipoclorito de sódio para o comprimento de onda entre (a) 4000 e 400 cm^{-1} e (b) 400 e 2000 cm^{-1} .

Foi possível determinar que os mesmos picos do espectro para a casca de banana adsorvida de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ foram modificados na presença do complexo e ao adicionar o CN^- e o hipoclorito de sódio. Os quatro comprimentos de onda foram relacionados aos picos indicativos da lignina (1637cm^{-1} e 1550cm^{-1}), da pectina (1733cm^{-1} e 1637cm^{-1}) e celulose (1446cm^{-1}), que correspondem aos grupos $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}-\text{H}$. O estudo de Oyewo *et al.* (2016) também observou

a adsorção dos íons de tório e urânio nas mesmas estruturas observadas para o $\text{Hg}(\text{CN})_2$. O trabalho com os metais radioativos também foi avaliado utilizando casca de banana. No trabalho de Saikawe e Kaewsarn (2009), a adsorção de cádmio na casca de banana também ocorreu nos grupos carboxílicos e hidroxílicos. Outros biossorventes também foram avaliados para a adsorção de diferentes adsorvatos, apresentando semelhanças nos grupos funcionais que interagiram durante a adsorção (BENVENUTI *et al.*, 2020; JACQUES *et al.*, 2007).

Celulose, pectina e lignina são as principais estruturas que formam a casca de banana. No entanto, mesmo havendo interação nessas três estruturas durante a adsorção das diferentes soluções avaliadas, foi possível verificar que o íon mercúrio teve comportamento diferenciado de ligação na superfície da casca de banana. No caso dos compostos contendo cianeto (complexado e/ou livre), as interações foram semelhantes entre si. Com isso, avaliou-se que a adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ na casca de banana ocorreu pela interação com o cianeto e não pelo mercúrio. Além disso, a presença do cianato não alterou a forma de interação do $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

Outra informação se relaciona com a temperatura de secagem da banana na etapa de preparação do biossorvente (item 5.3.4). Pela Figura 28, pode-se verificar que, com o aumento da temperatura de secagem, houve alteração das bandas e picos vibracionais da casca de banana, indicando degradação térmica para as estruturas relacionadas. As principais alterações ocorreram justamente nos comprimentos de onda onde a adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ocorreu (na faixa de comprimento de onda entre 1600 e 1000cm^{-1}). Esses dois resultados reforçam a importância da temperatura de secagem seja mantida em 100°C para que o sistema tenha o comportamento esperado e abordado nesse estudo.

5.7.4 *Discussão resultados: Tópico V*

Pela análise das informações obtidas no Tópico V, pode-se fazer algumas considerações. A primeira se referiu ao fator sinérgico da adsorção para a solução oxidada por hipoclorito de sódio. Tanto para a casca de banana quanto para o carvão ativado, as capacidades de adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ aumentaram ao adicionar hipoclorito de sódio oxidar o CN^- presente em solução.

A adição de hipoclorito de sódio foi, inicialmente, apenas vinculada ao processo de oxidação do CN^- . Como foi verificado no item 5.4.2, a adição do peróxido de hidrogênio foi capaz de oxidar o composto, mas não promoveu a adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$. A solução contendo $\text{Hg}(\text{CN})_2$, CNO^- , Cl^- e Na^+ (excesso) em meio básico de NaOH , apresentou comportamento sinérgico da adsorção, em comparação com a solução contendo apenas $\text{Hg}(\text{CN})_2$ em meio

básico de NaOH. A partir disso, avaliou-se que ao adicionar o hipoclorito de sódio, a presença deste em excesso e a formação de CNO^- , promoveram a sinergia da adsorção. A presença do reagente de oxidação promoveu, indiretamente, o aumento da capacidade de adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$. A melhora nos resultados de adsorção ocorre comumente nos adsorventes que sofreram pré-tratamento superficial, inclusive para os biossorventes.

O tratamento superficial de biomassas é comumente feito com o objetivo de adicionar sítios ativos ou remover sítios interferentes, promovendo, assim, o aumento da afinidade adsorvente-adsorvato (ABDOLALI *et al.*, 2014; FOUREST; ROUX, 1992; GUPTA; RASTOGI, 2009; GÜRIŞIK *et al.*, 2004; PARK; YUN; PARK, 2010). Segundo alguns autores, a baixa capacidade de adsorção dos biossorventes está relacionada com organização da estrutura dos materiais, a falta de defeitos superficiais e poros estruturais, ou ainda a presença de átomos de oxigênio com deficiência de elétrons para promover as interações necessárias (AL-ASHEH; BANAT; AL-ROUSAN, 2003; SALAMUN *et al.*, 2015; ŠOŠTARIĆ *et al.*, 2018). A ativação prévia da superfície de materiais à base de celulose, lignina e pectina com o uso de reagentes químicos promove a ativação e formação de grupos carboxílicos, responsáveis pela adsorção (GEROLA *et al.*, 2013).

Menos comum que os reagentes básicos ou ácidos, os agentes oxidantes também podem ser utilizados para promover o tratamento superficial de biossorvente antes do processo de adsorção. O uso de hipoclorito de sódio foi reportado por alguns autores. No estudo de Su *et al.* (2015) em casca de pinus, a adição de hipoclorito ativou grupos COO^- e C=O , vinculados principalmente à lignina, capazes de adsorver íons metálicos. Para Wang (2003) e Sánchez-Rivera *et al.* (2005), a reação de oxidação, pela presença de hipoclorito de sódio, ocorreu em etapas, sendo primeiro oxidando os grupos hidroxila para grupos carbonila e depois para grupos carboxila. Esse mesmo princípio de oxidação dos grupos carbonílicos a grupos carboxílicos na presença de agentes oxidantes foi defendido por Sangseethong *et al.* (2010). Os autores também compararam a oxidação de amido usando peróxido de hidrogênio e identificaram outro mecanismo de ação na superfície. O radical $\text{OH}^\bullet$ oriundo do peróxido de hidrogênio reage com os grupos C-H formando estruturas CHOH , não alterando os grupos carbonílicos. Em outro estudo, além de ativar os grupos carboxílicos, Chubar *et al.* (2004) indicou que o pré-tratamento com hipoclorito de sódio expôs sítios ativos antes inacessíveis na biomassa de cortiça.

Assim, avaliou-se que a presença de hipoclorito de sódio em solução, durante o processo de oxidação do CN^- foi responsável pelo aumento dos grupos carboxílicos ativos na superfície

da casca de banana. O tratamento superficial não premeditado, possibilitou a adsorção sinérgica do $\text{Hg}(\text{CN})_2$, além de ter possibilitado a adsorção por quimissorção entre adsorvente-adsorvato. Isso também pode explicar o excesso de NaOCl avaliado como necessário no estudo do item 5.4.2. A quantidade a mais de reagente serviu para prover os oxigênios necessários para a ativação superficial da casca de banana.

A Tabela 17 mostra exemplos de estudos de adsorção comparando biossorventes sem e com pré-tratamento químico superficial. Os dados do presente trabalho também estão listados, para a comparação. O pré-tratamento superficial com os mais diferentes reagentes promoveu aumento na capacidade de adsorção dos biossorventes.

Tabela 17: Exemplos de estudos de adsorção comparativos entre bioissorventes com e sem pré-tratamento químico superficial.

Biossorvente	Adsorvato	Reagente	q (mg/g) sem tratamento superficial	q (mg/g) com tratamento superficial	Referência
Micélio de fungo	Zn	NaOH	4,7	27,3	(FOUREST; ROUX, 1992)
Fungo	Hg (II)	NaOH	88,26	224,67	(GÜRIŞIK <i>et al.</i> , 2004)
	Cd (II)		68,56	148,37	
Fibra de caule de bananeira	Hg (II)	HCl	1,8	15	(SALAMUN <i>et al.</i> , 2015)
		NaOH		12	
Casca de soja*	Hg (II)	HCl	94%	97%	(RIZZUTI; ELLIS; COSME, 2015)
Casca de arroz*			90%	95%	
Casca de banana	Cr	HCl	3,3557	4,4889	(ALI; SAEED, 2015)
		NaOH		5,1098	
		NaClO ₃		2,4644	
	Mn	HCl	2,8636	4,1516	
		NaOH		3,6010	
		NaClO ₃		2,7359	
Casca de maracujá	Pb	NaOH	85,68	112,99	(GEROLA <i>et al.</i> , 2013)
		NaOH + ácido cítrico		204,08	
Casca de damasco	Cu	NaOH	4,83	12,25	(ŠOŠTARIĆ <i>et al.</i> , 2018)
	Zn		5,42	8,73	
	Pb		24,5	46,45	
Casca de pinus	Cu	NaOCl	6,98	59,75	(SU <i>et al.</i> , 2015)
	Cd		6,05	56,40	
	Pb		23,62	192,49	
Caroço de azeitona	Pb	H ₂ SO ₄	6,32	15,15	(MARTÍN-LARA <i>et al.</i> , 2013)
		HNO ₃		49,45	
		NaOH		38,02	

*os estudos avaliaram apenas porcentagem de adsorção e não capacidade de adsorção

Casca de jaca	Ni	EDTA	12,03	52,08	(RANASINGHE; NAVARATNE; PRIYANTHA, 2018)
		NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄		20,88	
		NaOH		27,17	
		HNO ₃		21,88	
	Cr	EDTA	13,5	41,67	
		NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄		26,25	
		NaOH		37,04	
		HNO ₃		25,25	
Resíduo de chá preto	Azul de metileno	NaOCl	125	417	(SAYĞILI; AKKAYA SAYĞILI; GÜZEL, 2018)
Cortiça	Cu	NaOCl	14	23,8	(CHUBAR; CARVALHO; CORREIA, 2004)
Casca de banana	Hg(CN) ₂	NaOCl	1,23	4,5	Este estudo

Pela avaliação dos espectros de FTIR-ATR, foi determinada a afinidade da casca de banana pelo CN^- . A superfície da casca de banana, determinada como carregada negativamente nas condições de estudo (pH_{PCZ} item 5.1) possibilitou a ligação com o cianeto, mesmo sendo também uma espécie negativa. Isso indicou que a adsorção não foi por atração eletrostática e, sim, por afinidade química do carbono com os sítios ativos do adsorvente orgânico (KUYUCAK; AKCIL, 2013). Gupta, Balomajumder e Agarwal (2013) e Gail *et al.* (2011) indicaram a reação de ligação de compostos orgânicos com o cianeto através da interação do carbono com os grupos carboxílicos de compostos orgânicos (Figura 51).

Figura 51: Interação do cianeto livre em meio aquoso a partir da adsorção em grupos carboxílicos preentes em compostos orgânicos (Baseado em (GAIL *et al.*, 2011)).

Entretanto, alguns estudos abordam que, compostos derivados do cianeto tendem a adsorver de forma diferente, ou seja, nas adsorções, a interação não ocorre pelo carbono. No estudo de Nocquet *et al.* (2017) foi sugerido que a interação do isocianato ocorre por mecanismos diferentes, quando comparado com o cianeto. Segundo o estudo, ao formar isocianato, a interação na adsorção ocorreu em estruturas orgânicas seguindo o mecanismo mostrado na Figura 52.

Figura 52: Interação entre o isocianato e uma fase orgânica durante a adsorção (Baseado em (NOCQUET *et al.*, 2017)).

No estudo de Bron e Holze (1995), a adsorção de tiocianato (SCN^-) em eletrodos de prata e ouro ocorreu tanto pelo nitrogênio quanto, predominantemente, pelo enxofre. No mesmo

estudo, a avaliação da adsorção do cianato também determinou a ligação entre os eletrodos e o CNO^- pelo nitrogênio.

A análise da interação $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -casca de banana mostrou que o comportamento da adsorção foi diferente, se comparado com o carvão ativado. No bioissorvente, a adsorção foi considerada como heterogênea e monocamada, pelo ajuste ao modelo de isoterma Sips. Isso foi compatível com os resultados experimentais e com as características estruturais do material. Por esse modelo, ainda foi avaliado que a maior concentração favoreceu a adsorção, também identificado experimentalmente. O aumento da concentração elevou a capacidade de adsorção do complexo, além de se observar a adsorção sinérgica provocada pela presença do hipoclorito de sódio em solução.

Pela análise da cinética, a casca de banana apresentou, experimentalmente, melhores resultados de adsorção que o carvão ativado, na concentração de 1,26mg/L de $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Isso indicou, pelo modelo ajustado, que, nessas condições, a cinética de adsorção para o bioissorvente foi comandada pelo processo de fisissorção vinculado à saturação dos sítios ativos.

A interação da casca de banana com o $\text{Hg}(\text{CN})_2$, nas condições de 19mg/L e adição de hipoclorito de sódio, ocorreu não por atração física, mas química, já que foi determinado que a ligação ocorreu por afinidade do carbono presente no cianeto que forma o complexo às estruturas da lignina, pectina e celulose presentes na casca de banana. A presença do hipoclorito de sódio promoveu o aumento da capacidade de adsorção pela ativação dos sítios ativos relacionado aos grupos carboxílicos.

Para o carvão ativado, o modelo de isoterma Redlich-Peterson em multicamadas e influenciado pela concentração do adsorvato em solução ajudou a explicar o comportamento crescente de adsorção. O aumento da concentração favoreceu o aumento da adsorção, não pela presença dos sítios ativos e sim pela formação de precipitados na superfície do adsorvente. Isso ajudou a explicar o aumento da capacidade máxima de adsorção do carvão ativado, extrapolado pelo cálculo do modelo de isoterma Fator-P em 12,9mg/g.

Ao avaliar a casca de banana na mesma condição de excesso de $\text{Hg}(\text{CN})_2$, no entanto, não houve a formação de precipitados. Reforça-se assim que a adsorção para o bioissorvente teve capacidade máxima de adsorção (calculado e experimental) próximo a 4,5mg/g.

6. CONSIDERAÇÕES SOBRE O ESTUDO DA ADSORÇÃO DO $\text{Hg}(\text{CN})_2$ NA CASCA DE BANANA

O uso da casca de banana como bioissorvente para a remoção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ apresentou potencial de aplicação para o tratamento de soluções de mineração artesanal do ouro. A proposta do estudo levou em consideração a facilidade da aplicação e a menor interferência possível no processo de mineração artesanal do ouro já existente. Por esse motivo, ao final do estudo foi proposto um fluxograma da aplicação utilizando a casca de banana como bioissorvente para a remoção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ de soluções (Figura 53). Considerou-se, para isso, a solução baseada na solução real, contendo 19mg/L de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e 1g/L de CN^- , além da capacidade de adsorção 4,5mg/g.

*Volume de hipoclorito considerado apenas para a concentração de CN^- em solução.

Figura 53: Fluxograma proposto para o tratamento das águas residuais da mineração artesanal do ouro contendo $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e CN^- utilizando casca de banana como bioissorvente.

Considerando os parâmetros determinados pelo estudo, para cada litro de solução contendo $\text{Hg}(\text{CN})_2$, 115,6mL de hipoclorito de sódio são necessários para oxidar 1g/L de CN^- . Esse volume foi calculado considerando uma solução de 2% de hipoclorito de sódio, que são os reagentes comerciais. Pode-se considerar o uso de hipoclorito de sódio mais concentrado, como de 12-14% de NaOCl e, portanto, o volume a ser adicionado pode ser menor com o mesmo efeito de oxidação.

Após o pré-tratamento de oxidação do cianeto, 4,22g de casca de banana seca a 100°C e moída são necessários para adsorver os 19mg de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ presentes em solução inicial de 1 litro. Ao final, sólido e líquido são separados por filtração simples e a solução tratada pode ser descartada, enquanto que o bioissorvente carregado com $\text{Hg}(\text{CN})_2$ passa pelo processo de imobilização físico-química.

O volume de hipoclorito de sódio na Figura 53 foi calculado apenas para a oxidação do CN^- , sem adicionar o volume necessário para a quebra dos complexos ciano-metálicos em solução. Considerando a caracterização das soluções reais (item 5.4.1, Tabela 9), a concentração de cianeto na forma de complexo foi de, aproximadamente, 1g/L. Assim, a concentração da solução de hipoclorito de sódio para quebrar os complexos do tipo fraco e ainda oxidar todo o CN^- precisaria ser de 480mL para cada litro de solução tratada (mais bem detalhado no APÊNDICE A).

Mesmo o tratamento do CN^- não ser inicialmente o foco do trabalho, a oxidação foi parte importante do processo e precisa ser considerada no tratamento global de soluções provenientes da mineração artesanal do ouro. A legislação e os órgãos ambientais exigem o tratamento prévio de soluções contendo cianeto, seja na forma livre, quanto na forma complexada. Para esse trabalho, a presença do hipoclorito de sódio também promoveu a adsorção sinérgica do complexo $\text{Hg}(\text{CN})_2$ na casca de banana.

O uso da casca de banana como bioissorvente apresentou vantagens em comparação com o carvão ativado, principalmente pelo fato de ser um material residual e de fácil acesso nas regiões onde ocorre a mineração artesanal do ouro. Em 2018, foram produzidos mais de 115 milhões de toneladas de banana no mundo (STATISTA, 2019b). Uma avaliação inicial considerou que, para cada caixa⁸ de banana obtida em comércio local, foi possível obter aproximadamente 700g de casca de banana seca a 100°C.

Mesmo sendo considerado o adsorvente tradicional para o tratamento de efluentes, o estudo mostrou o potencial de substituição desse material pelo uso de bioissorventes. Para o uso do

⁸ Considerou-se a caixa de madeira obtida na distribuição de frutas em feiras e estabelecimentos comerciais.

carvão ativado, seria necessário o transporte até o local, além de considerar os custos envolvidos na produção desse material. Ao optar pela casca de banana, a temperatura de secagem foi determinada com a faixa de 100°C-150°C, menor que a necessária no processo de pirólise para a produção do carvão ativado (acima de 700°C (COX *et al.*, 2000; MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006)). Ao aumentar a temperatura acima de 150°C, inicia-se o processo de alteração dos grupos funcionais superficiais da casca de banana, como a lignina, pectina e celulose, que foram os grupos identificados e responsáveis pela adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

Além disso, determinou-se que o tempo de equilíbrio para a adsorção no carvão ativado foi o dobro do tempo necessário para a adsorção na casca de banana em estudos comparativos. Ao avaliar o processo utilizando agitador mecânico, que é o usado nos processos de cianetação e, portanto, pode ser utilizado no tratamento das soluções residuais do processo, o tempo de equilíbrio foi reduzido para 30 minutos.

Miller *et al.* (1996) destacam que, em certas concentrações, a presença de mercúrio prejudica a recuperação de ouro pelo processo de cementação. A casca de banana foi seletiva para a adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$, com capacidade de adsorção do $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ inferior a 0,01mg/g. Essa foi outra vantagem do uso da casca de banana como bioissorvente ao comparar com o carvão ativado, que adsorve ambos os complexos.

O fato de o pH da solução ser 12 representa um meio agressivo para a casca de banana, promovendo a degradação superficial do bioissorvente. No entanto, mesmo assim, foi possível adsorver o $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Se considerarmos as teorias envolvidas nos pré-tratamentos superficiais de bioissorventes, essa degradação pode ser até desejada. As soluções contendo NaOH são usadas no tratamento superficial para abertura de poros e acesso a sítios ativos (AL-ASHEH; BANAT; AL-ROUSAN, 2003; SALAMUN *et al.*, 2015; ŠOŠTARIĆ *et al.*, 2018). Somado a isso, a ativação dos sítios foi possível pela presença do hipoclorito de sódio.

Para a destinação final do bioissorvente, a dessorção não foi um processo considerado viável para a aplicação após a adsorção. Além disso, por ser um produto orgânico, a união da casca de banana com o mercúrio pode formar metilmercúrio, o que seria mais um problema. Assim, pelas condições de trabalho e avaliando entre as alternativas disponíveis, considerou-se que a imobilização físico-química pode ser usada como destinação final da casca de banana carregada. Essa alternativa foi proposta como a de menor impacto, já que a presença do mercúrio é sempre um problema e as possibilidades apresentadas até o momento pela literatura são sempre de remediação e não de eliminação do metal.

Ao avaliar as modelagens, tanto os modelos de isothermas quanto os modelos cinéticos indicaram a adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$, considerando a solução modelo baseada nas soluções reais e os pré-tratamentos necessários, por interações nos sítios ativos em monocamada e por interação química. A adsorção na casca de banana ocorreu por interação química do cianeto presente no complexo com os grupos funcionais superficiais da casca de banana.

Frente a todo o estudo, acredita-se que a utilização da casca de banana pode ser inserida como bioissorvente no tratamento de águas residuais da mineração artesanal do ouro contendo cianeto de mercúrio. A metodologia simplificada do estudo permite a utilização nos locais remotos, onde ocorre esse tipo de mineração, inclusive pelos próprios mineiros. Essa é uma vantagem frente as outras técnicas de tratamento de efluentes, que exige conhecimento técnico e/ou a implantação de infraestruturas para a realização do processo. Somado a isso, o uso de materiais descartados, como a casca de banana, promove a economia circular desse produto, contribuindo de maneira positiva para o meio ambiente.

7. CONCLUSÕES

Para o estudo da adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$, contido em soluções de mineração artesanal do ouro utilizando bioissorventes, as conclusões obtidas foram:

Tópico I:

- Considerando os quatro bioissorventes avaliados (casca de banana, casca de maracujá, casca de ovo e penas de galinha), todos foram capazes de adsorver $\text{Hg}(\text{CN})_2$. No entanto, apenas a casca de banana apresentou isoterma de adsorção do tipo favorável no estudo preliminar, sendo a capacidade de adsorção igual a 0,48mg/g e porcentagem de remoção igual a 94% dosagem de bioissorvente 2g/L.
- A temperatura de secagem da casca de banana foi determinada como sendo entre 100 e 150°C para que apenas seja feita a remoção da umidade do bioissorvente, sem que inicie o processo de degradação dos grupos funcionais superficiais.
- Ao comparar com o carvão ativado, a casca de banana apresentou melhores resultados de adsorção para o $\text{Hg}(\text{CN})_2$ em concentrações de 1,26mg/L do complexo, indicando maior afinidade do bioissorvente com o $\text{Hg}(\text{CN})_2$ do que o carvão ativado. Além disso, a casca de banana necessitou de metade do tempo necessário para que equilíbrio do sistema de adsorção do que para o carvão ativado.
- A casca de banana foi seletiva para a adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ em comparação com o $\text{Au}(\text{CN})_2^-$. No entanto, na presença de CN^- em excesso, a adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ foi prejudicada.

Tópico II:

- A caracterização das soluções reais provenientes da mineração artesanal de ouro apresentou variações entre as concentrações dos compostos presentes, confirmando que há falta de padronização do processo nos diferentes locais de mineração.
- Para a solução real com maior concentração de mercúrio, a concentração de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ foi determinada como sendo 19mg/L, de CN^- igual a 1g/L enquanto que a concentração de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ foi de 1,8mg/L.
- Baseada na solução real de maior concentração de $\text{Hg}(\text{CN})_2$, foi avaliada a oxidação do CN^- . A relação de 170% de hipoclorito de sódio comercial, referente à estequiometria necessária para oxidar todo CN^- , foi definida para o pré-tratamento das águas residuais. A presença do hipoclorito de sódio não promoveu a quebra dos complexos de cianeto com o mercúrio e o ouro.

- A adição de hipoclorito de sódio para a oxidação do CN^- promoveu adsorção sinérgica do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ na casca de banana. O NaOCl promoveu a ativação dos sítios ativos da casaca de banana, aumentando a capacidade de adsorção de 1,23mg/g para 4,50mg/g após o pré-tratamento da solução.

Tópico III:

- Os testes utilizando agitador mecânico mostraram potencial de aplicação da casca de banana nos tanques de agitação utilizados nas minas artesanais de ouro. A menor dosagem avaliada, de 2g de casca de banana para cada de litro de solução a ser tratada, foi suficiente para alcançar a adsorção de 4mg/g em 30 minutos para a solução previamente oxidada com hipoclorito de sódio.

Tópico IV:

- Considerando a mineração artesanal do ouro, sugere-se como a melhor destinação para o biossorvente carregado com o $\text{Hg}(\text{CN})_2$ a imobilização físico-química, evitando a formação de novos subprodutos dos processos de dessorção ou decomposição térmica, além de evitar a contaminação por metilmercúrio.

Tópico V:

- A adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ na casca de banana segue o modelo de isoterma Sips. Por esse modelo, sugere-se que a adsorção ocorreu por monocamada e de maneira heterogênea. A capacidade máxima de adsorção para a solução contendo apenas $\text{Hg}(\text{CN})_2$ foi determinada em 1,23mg/g. A avaliação da cinética, pelo modelo pseudoprimeira ordem, reforça o fato de a adsorção ocorrer pela ocupação de um adsorvato por sítio ativo.

- Para a adsorção do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ no carvão ativado, o modelo de isoterma que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de Redlich-Peterson. Por esse modelo, considera-se que adsorção ocorreu em multicamada. A capacidade máxima de adsorção para esse adsorvente foi determinada como 4,21mg/g para a solução. A cinética avaliada para esse sistema adsorvente-adsorvato foi determinada como seguindo o modelo pseudossegunda ordem. Isso indicou que a adsorção ocorreu por compartilhamento ou troca de elétrons entre o carvão ativado e o $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

- Ao considerar a solução com multielementos, o modelo Fator-P foi ajustado aos valores experimentais da adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ na presença de cianato. Os valores máximos de capacidade de adsorção determinados foram de 4,5mg/g para a casca de banana e 12,9mg/g para o carvão ativado. Para essa condição de estudo, o estudo da cinética determinou o ajuste ao modelo pseudossegunda ordem para a casca de banana, indicando uma interação química no

processo de adsorção. Para o carvão ativado, ocorreu a precipitação superficial com o aumento da concentração de adsorvato em solução.

- A interação entre a casca de banana e o $\text{Hg}(\text{CN})_2$ foi avaliada como ocorrendo através do cianeto do complexo. A análise de FTIR-ATR indicou a interação superficial do cianeto com os grupos funcionais da lignina, pectina e celulose.

- Considerando as condições da água residual obtida da mineração artesanal do ouro, seriam necessários 480mL de hipoclorito de sódio para o pré-tratamento de cada litro da solução. Esse volume quebraria os complexos fracos e oxidaria o CN^- . Para a adsorção, seria necessário a adição de 4,22g de casca de banana seca a 100°C e moída para cada litro de solução. Esse valor considera a capacidade de adsorção da casca de banana para a remoção de todo $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABAS, S. N. A.; ISMAIL, M. H. S.; KAMAL, M. L.; IZHAR, S. Adsorption process of heavy metals by low-cost adsorbent: A review. **World Applied Sciences Journal**, v. 28, n. 11, p. 1518–1530, 2013.
- ABDOLALI, A.; GUO, W. S.; NGO, H. H.; CHEN, S. S.; NGUYEN, N. C.; TUNG, K. L. Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 57–66, 2014.
- ABDOLALI, A.; NGO, H. H.; GUO, W.; LU, S.; CHEN, S. S.; NGUYEN, N. C.; ZHANG, X.; WANG, J.; WU, Y. A breakthrough biosorbent in removing heavy metals: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism analyses in a lab-scale study. **Science of the Total Environment**, v. 542, p. 603–611, 2016.
- ABEDI, S.; ZAVVAR MOUSAVI, H.; ASGHARI, A. Investigation of heavy metal ions adsorption by magnetically modified aloe vera leaves ash based on equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 29, p. 13747–13759, 2016.
- ABRÃO, A. **Operações de Troca Iônica**. 2. ed. São Paulo: IPEN-CNEN/SP, 2014. 189 p.
- ABUKHADRA, M. R.; EL-MELIGY, M. A.; EL-SHERBEENY, A. M. Evaluation and characterization of Egyptian ferruginous kaolinite as adsorbent and heterogeneous catalyst for effective removal of safranin-O cationic dye from water. **Arabian Journal of Geosciences**, v. 13, n. 4, p. 169, 2020.
- ACHAK, M.; HAFIDI, A.; OUZZANI, N.; SAYADI, S.; MANDI, L. Low cost biosorbent “banana peel” for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: Kinetic and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 1, p. 117–125, 2009.
- ADAMS, M. D. The mechanisms of adsorption of $\text{Hg}(\text{CN})_2$ and HgCl_2 on to activated carbon. **Hydrometallurgy**, v. 26, p. 201–210, 1991.
- ADAMS, M. D.; MCDOUGALL, G. J.; HANCOCK, R. D. Models for the adsorption of aurocyanide onto activated carbon. Part III: Comparison between the extraction of aurocyanide by activated carbon, polymeric adsorbents and 1-pentanol. **Hydrometallurgy**, v. 19, n. 1, p. 95–115, 1987.
- AGUAYO-VILLARREAL, I. A.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; HERNÁNDEZ-MONTOYA, V.; MONTES-MORÁN, M. A.; REYNEL-AVILA, H. E. Batch and column studies of Zn^{2+} removal from aqueous solution using chicken feathers as sorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 167, p. 67–76, 2011.
- AHERN, N. Mercury in Gold Processing. In: ADAMS, M. D. (org.). **Gold Ore Processing**. 2. ed: Amsterdam: Elsevier, 2016. cap.42, p. 753–766.
- AHMAD, T.; DANISH, M. Prospects of banana waste utilization in wastewater treatment: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 206, p. 330–348, 2018.

AKAGI, H.; MALM, O.; KINJO, Y.; HARADA, M.; BRANCHES, F. J. P.; PFEIFFER, W. C.; KATO, H. Methylmercury pollution in the Amazon, Brazil. **The Science of The Total Environment**, v. 175, p. 85–95, 1995.

AL-ASHEH, S.; BANAT, F.; AL-ROUSAN, D. Beneficial reuse of chicken feathers in removal of heavy metals from wastewater. **Journal of Cleaner Production**, v. 11, n. 3, p. 321–326, 2003.

AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, n. jan., p. 122383, 2020.

ALI, A. Removal of Mn(II) from water using chemically modified banana peels as efficient adsorbent. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 7, p. 57–63, 2017.

ALI, A.; SAEED, K. Decontamination of Cr(VI) and Mn(II) from aqueous media by untreated and chemically treated banana peel: a comparative study. **Desalination and Water Treatment**, v. 53, n. 13, p. 3586–3591, 2015.

ANNADURAI, G.; JUANG, R.; LEE, D. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 92, n. 3, p. 263–274, 2002.

ANOOP KRISHNAN, K.; ANIRUDHAN, T. S. Removal of mercury(II) from aqueous solutions and chlor-alkali industry effluent by steam activated and sulphurised activated carbons prepared from bagasse pith: kinetics and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. B92, p. 161–183, 2002.

ARÉVALO, A. T. V. **Biological degradation of cyanide using native bacteria isolated from a cassava-processing effluent**. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

ARSHADI, M.; AMIRI, M. J.; MOUSAVI, S. Kinetic, equilibrium and thermodynamic investigations of Ni(II), Cd(II), Cu(II) and Co(II) adsorption on barley straw ash. **Water Resources and Industry**, v. 6, p. 1–17, 2014.

ASASIAN, N.; KAGHAZCHI, T.; SOLEIMANI, M. Elimination of mercury by adsorption onto activated carbon prepared from the biomass material. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, n. 1, p. 283–289, 2012.

ASTM. **D4607-94: Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon**, ASTM International, 2006. DOI: 10.1520/D4607-94R11. Disponível em: <https://www.astm.org/Standards/D4607.htm>. Acesso em: 18 abr. 2020.

BAIG, K. S.; DOAN, H. D.; WU, J. Multicomponent isotherms for biosorption of Ni²⁺ and Zn²⁺. **Desalination**, v. 249, n. 1, p. 429–439, 2009.

BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A.; SILVA, E. A. General Aspects of Aqueous Sorption Process in Fixed Beds. In: NAKAJIMA, H. (org.). **Mass Transfer - Advances in Sustainable Energy and Environment Oriented Numerical Modeling**. [S. l.]: InTech, 2013. v. 1, cap. 14, p. 361–386. DOI: 10.5772/51954. Disponível em:

<https://www.intechopen.com/books/mass-transfer-advances-in-sustainable-energy-and-environment-oriented-numerical-modeling>. Acesso em: 14 out. 2018.

BEN-ALI, S.; JAOUALI, I.; SOUISSI-NAJAR, S.; OUEDERNI, A. Characterization and adsorption capacity of raw pomegranate peel biosorbent for copper removal. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 3809–3821, 2017.

BENVENUTI, J.; GIRALDI FISCH, A.; SANTOS, J. H. Z.; GUTTERRES, M. Hybrid sol-gel silica adsorbent material based on grape stalk applied to cationic dye removal. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 39, n. 4, p. 1–10, 2020.

BERENGUER, R.; QUIJADA, C.; LA ROSA-TORO, A.; MORALLÓN, E. Electro-oxidation of cyanide on active and non-active anodes: Designing the electrocatalytic response of cobalt spinels. **Separation and Purification Technology**, v. 208, p. 42–50, 2019.

BIASETTO, D. Garimpo ignora pandemia e avança 30% na Terra Indígena Yanomami em 2020. **O Globo**, [S.l.], 25 mar. 2021. Disponível em: <https://oglobo.globo.com/brasil/um-so-planeta/garimpo-ignora-pandemia-avanca-30-na-terra-indigena-yanomami-em-2020-24939963>. Acesso em: 07 jul. 2021.

BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-ÁVILA, H. E. **Adsorption processes for water treatment and purification**. Cham, Suíça: Springer, 2017. 256 p.

BORGES, A. Nas margens do Rio Tapajós, indígenas sofrem com exploração de garimpos, desmatamento e covid. **O Estado de São Paulo**, [S.l.], 15 mai. 2021. Disponível em: <https://brasil.estadao.com.br/noticias/geral,nas-margens-do-rio-tapajos-indigenas-sofrem-com-explosao-de-garimpos-desmatamento-e-covid,70003715714>. Acesso em: 07 jul. 2021

BOSE-O'REILLY, S.; LETTMEIER, B.; MATTEUCCI GOTHE, R.; BEINHOFF, C.; SIEBERT, U.; DRASCH, G. Mercury as a serious health hazard for children in gold mining areas. **Environmental Research**, v. 107, n. 1, p. 89–97, 2008.

BRASIL, Lei nº 97.507, de 13 de fevereiro de 1989. Dispõe sobre licenciamento de atividade mineral, o uso do mercúrio metálico e do cianeto em áreas de extração de ouro, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, 14 de fevereiro de 1987. Disponível em: <
http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/1980-989/d97507.htm#:~:text=D97507&text=DECRETO%20No%2097.507%2C%20DE,ouro%2C%20e%20d%C3%A1%20outras%20provid%C3%A2ncias. Acesso em: 29 jul. 2021.

BRASIL, Lei nº 11.685, de 02 de junho de 2008. Institui o Estatuto do Garimpeiro e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, 03 de junho de 2008. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2008/lei/111685.htm. Acesso em: 29 jul. 2021.

- BRITO, S. M. O.; CORDEIRO, J. L. C.; RAMALHO, L. C.; OLIVEIRA, J. F. R. O. Eriochrome black adsorption on yellow passion fruit peel (*Passiflora edulis* f. *Flavicarpa*) treated with sodium hydroxide and nitric acid: study of adsorption isotherms, kinetic models and thermodynamic parameters. **SN Applied Sciences**, v. 1, n. 10, p. 1226, 2019.
- BRON, M.; HOLZE, R. Cyanate and thiocyanate adsorption at copper and gold electrodes as probed by in situ infrared and surface-enhanced Raman spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 385, n. 1, p. 105–113, 1995.
- CARVALHO, J.; ARAUJO, J.; CASTRO, F. Alternative low-cost adsorbent for water and wastewater decontamination derived from eggshell waste: An overview. **Waste and Biomass Valorization**, v. 2, n. 2, p. 157–167, 2011.
- CASTRO, R. S. D.; CAETANO, L.; FERREIRA, G.; PADILHA, P. M.; SAEKI, M. J.; ZARA, L. F.; MARTINES, M. A. U.; CASTRO, G. R. Banana Peel applied to the solid phase extraction of copper and lead from river water: Preconcentration of metal ions with a fruit waste. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 6, p. 3446–3451, 2011.
- CHAI, L.; WANG, Q.; WANG, Y.; LI, Q.; YANG, Z.; SHU, Y. Thermodynamic study on reaction path of Hg(II) with S(II) in solution. **Journal of Central South University of Technology**, v. 17, n. 2, p. 289–294, 2010.
- CHAN, L. S.; CHEUNG, W. H.; ALLEN, S. J.; MCKAY, G. Error Analysis of Adsorption Isotherm Models for Acid Dyes onto Bamboo Derived Activated Carbon. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 20, n. 3, p. 535–542, 2012.
- CHAN, O. S.; CHEUNG, W. H.; MCKAY, G. Single and multicomponent acid dye adsorption equilibrium studies on tyre demineralised activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 191, p. 162–170, 2012.
- CHANG, Z.; LI, F.; QI, X.; JIANG, B.; KOU, J.; SUN, C. Selective and efficient adsorption of Au (III) in aqueous solution by Zr-based metal-organic frameworks (MOFs): An unconventional way for gold recycling. **Journal of Hazardous Materials**, v. 391, n. dez. 2019, p. 122175, 2020.
- CHEN, C.; KANG, J.; SHEN, J.; ZHAO, S.; WANG, B.; CHEN, Z.; CHEN, Q. Selective and efficient removal of Hg (II) from aqueous media by a low-cost dendrimer-grafted polyacrylonitrile fiber: Performance and mechanism. **Chemosphere**, v. 262, p. 127836, 2021.
- CHEN, H.; LI, W.; WANG, J.; XU, H.; LIU, Y.; ZHANG, Z.; LI, Y.; ZHANG, Y. Adsorption of cadmium and lead ions by phosphoric acid-modified biochar generated from chicken feather: Selective adsorption and influence of dissolved organic matter. **Bioresource Technology**, v. 292, n. 483, p. 121948, 2019.
- CHEUNG, W. H.; SZETO, Y. S.; MCKAY, G. Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 15, p. 2897–2904, 2007.
- CHIARETTI, D. Ferramenta calcula impacto de garimpo. **Valor Econômico**, São Paulo, 10 jun. 2021. Disponível em: <https://valor.globo.com/brasil/noticia/2021/06/10/ferramenta-calcula-impacto-de-garimpo.ghtml>. Acesso em: 07 jul. 2021.

CHOWDHURY, S.; CHAKRABORTY, S.; SAHA, P. Das. Removal of crystal violet from aqueous solution by adsorption onto eggshells: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and artificial neural network modeling. **Waste and Biomass Valorization**, v. 4, n. 3, p. 655–664, 2013.

CHOY, K. K. H.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Langmuir isotherm models applied to the multicomponent sorption of acid dyes from effluent onto activated carbon. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 45, n. 4, p. 575–584, 2000.

CHOY, K. K. H.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Intraparticle diffusion in single and multicomponent acid dye adsorption from wastewater onto carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 103, n. 1–3, p. 133–145, 2004.

CHUBAR, N.; CARVALHO, J. R.; CORREIA, M. J. N. Heavy metals biosorption on cork biomass: effect of the pre-treatment. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 238, n. 1–3, p. 51–58, 2004.

CIMINELLI, V. S. T.; GOMES, A. D. Princípios da cianetação. In: TRINDADE, R. B. E.; BARBOSA FILHO, O. (eds). **Extração de Ouro - Princípios, Tecnologia e Meio Ambiente**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, cap. 3, p. 59–94, 2002.

CONAMA. Resolução no. 430, de 13 de maio de 2011. **Diário Oficial da União**, Brasília, n. 92 de 16/05/2011, p. 89–96, 2011. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 01 nov. 2018.

COSTA, A. C. A. **Degradação de Cianetos por Hipoclorito de Sódio**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, Série Tecn n. 60, 36 p. 1991.

COX, M.; EL-SHAFFEY, E. I.; PICHUGIN, A. A.; APPLETON, Q. Removal of mercury(II) from aqueous solution on a carbonaceous sorbent prepared from flax shive. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 75, n. 6, p. 427–435, 2000.

CRINI, G.; LICHTFOUSE, E. **Green adsorbents for pollutant removal: fundamentals and design**. Cham, Suíça: Springer, 1.ed., 390 p. 2018.

CSF. Calculadora impactos do garimpo ilegal de ouro. – . Disponível em: <http://calculadora.conservation-strategy.org/#/>. Acesso em: 08 jul. 2021.

CZARNA, D.; BARAN, P.; KUNECKI, P.; PANEK, R.; ŻMUDA, R.; WADOWIN, M. Synthetic zeolites as potential sorbents of mercury from wastewater occurring during wet FGD processes of flue gas. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 2636–2645, 2016.

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

DADA, A. O.; OLALEKAN, A. P.; OLATUNYA, A. M.; DADA, O. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ unto phosphoric acid modified rice husk. **IOSR Journal of Applied Chemistry**, v. 3, n. 1, p. 38–45, 2012.

- DANESHVAR, E.; VAZIRZADEH, A.; NIAZI, A.; KOUSHA, M.; NAUSHAD, M.; BHATNAGAR, A. Desorption of Methylene blue dye from brown macroalga: Effects of operating parameters, isotherm study and kinetic modeling. **Journal of Cleaner Production**, v. 152, p. 443–453, 2017.
- DAVID, D. M. Geometallurgy. In.: DUNNE, R. C.; KAWATRA, S. K.; YOUNG, C. A.(org.) **SME Mineral Processing and Extractive Metallurgy Handbook**. Englewood: SME, cap. 1.10, p. 173–184, 2019.
- DE ANGELIS, G.; MEDEGHINI, L.; CONTE, A. M.; MIGNARDI, S. Recycling of eggshell waste into low-cost adsorbent for Ni removal from wastewater. **Journal of Cleaner Production**, v. 164, p. 1497–1506, 2017.
- DI NATALE, F.; ERTO, A.; LANCIA, A.; MUSMARRA, D. Mercury adsorption on granular activated carbon in aqueous solutions containing nitrates and chlorides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n. 3, p. 1842–1850, 2011.
- DI NATALE, F.; LANCIA, A.; MOLINO, A.; DI NATALE, M.; KARATZA, D.; MUSMARRA, D. Capture of mercury ions by natural and industrial materials. **Journal of Hazardous Materials**, v. 132, n. 2–3, p. 220–225, 2006.
- DRACE, K.; KIEFER, A. M.; VEIGA, M. M.; WILLIAMS, M. K.; ASCARI, B.; KNAPPER, K. A.; LOGAN, K. M.; BRESLIN, V. M.; SKIDMORE, A.; BOLD, D. A.; GEIST, G.; REIDY, L.; CIZDZIEL, J. V. Mercury-free, small-scale artisanal gold mining in Mozambique: Utilization of magnets to isolate gold at clean tech mine. **Journal of Cleaner Production**, v. 32, p. 88–95, 2012.
- DRACE, K.; KIEFER, A. M.; VEIGA, M. M. Cyanidation of Mercury-Contaminated Tailings: Potential Health Effects and Environmental Justice. **Current Environmental Health Reports**, v. 3, n. 4, p. 443–449, 2016.
- DZOMBAK, D. A.; GHOSH, R. S.; YOUNG, T. C. Physical-Chemical Properties and Reactivity of Cyanide in Water and Soil. In: DZOMBAK, D. A.; GHOSH, R. S.; WONG-CHONG, G. M. (org.). **Cyanide in Water and Soil: Chemistry, Risk and Management**. Boca Raton: CRC Press, cap. 5, p. 57–92, 2005.
- EL-BAHY, S. M.; EL-BAHY, Z. M. Synthesis and characterization of a new iminodiacetate chelating resin for removal of toxic heavy metal ions from aqueous solution by batch and fixed bed column methods. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 33, n. 8, p. 2492–2501, 2016.
- ESDAILE, L. J.; CHALKER, J. M. The Mercury Problem in Artisanal and Small-Scale Gold Mining. **Chemistry - A European Journal**, v. 24, n. 27, p. 6905–6916, 2018.
- ESMAEILI, A.; SAREMNIA, B.; KALANTARI, M. Removal of mercury(II) from aqueous solutions by biosorption on the biomass of *Sargassum glaucescens* and *Gracilaria corticata*. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 8, n. 4, p. 506–511, 2015.

ESTUDO Analisa a contaminação por mercúrio entre o povo indígena Munduruku. **Fiocruz**, [S.l.], 26 nov. 2020. Disponível em: <https://portal.fiocruz.br/noticia/estudo-analisa-contaminacao-por-mercuro-entre-o-povo-indigena-munduruku>. Acesso em: 05 jul. 2021.

FABRE, E.; LOPES, C. B.; VALE, C.; PEREIRA, E.; SILVA, C. M. Valuation of banana peels as an effective biosorbent for mercury removal under low environmental concentrations. **Science of the Total Environment**, v. 709, p. 135883, 2020.

FAUST, S. D.; ALY, O. M. **Adsorption Processes for Water Treatment** Stoneham, EUA: Butterworth, 1.ed., 522 p. 1987.

FERREIRA, M. P. S.; SANTOS, P. S. M.; CALDEIRA, M. T.; ESTRADA, A. C.; DA COSTA, J. P.; ROCHA-SANTOS, T.; DUARTE, A. C. White bean (*Phaseolus vulgaris* L.) as a sorbent for the removal of zinc from rainwater. **Water Research**, v. 162, p. 170–179, 2019.

FIGUEIRA, P.; LOPES, C. B.; DANIEL-DA-SILVA, A. L.; PEREIRA, E.; DUARTE, A. C.; TRINDADE, T. Removal of mercury (II) by dithiocarbamate surface functionalized magnetite particles: Application to synthetic and natural spiked waters. **Water Research**, v. 45, n. 17, p. 5773–5784, 2011.

FIGUEIREDO, S. A.; LOUREIRO, J. M.; BOAVENTURA, R. A. Natural waste materials containing chitin as adsorbents for textile dyestuffs: Batch and continuous studies. **Water Research**, v. 39, n. 17, p. 4142–4152, 2005.

FOMINA, M.; GADD, G. M. Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 3–14, 2014.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010.

FOUREST, E.; ROUX, J. C. Heavy metal biosorption by fungal mycelial by-products: mechanisms and influence of pH. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 37, n. 3, p. 399–403, 1992.

FOX, M. ‘Mining kills’: A gold rush in Brazil threatens the Yanomami Indigenous people. **The World**, [S.l.], 25 mai. 2021. Disponível em: <https://www.pri.org/stories/2021-05-25/mining-kills-gold-rush-brazil-threatens-yanomami-indigenous-community>. Acesso em: 05 jul. 2021.

FREITAS, F. B. A.; CÂMARA, M. Y. F.; MARTINS, D. F. F. Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas. In: ERQ - 5o ENCONTRO REGIONAL DE QUÍMICA & 4o ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA 2015, **Anais [...]**. Mossoró: Blucher Chemistry Proceedings. p. 610–618, 2015.

GAIL, E.; GOS, S.; KULZER, R.; LORÖSCH, J.; RUBO, A.; SAUER, M.; KELLENS, R.; REDDY, J.; STEIER, N.; HASENPUSCH, W. Cyano Compounds, Inorganic. In: WILEY-VCH (ed.) **Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. v. 10, p. 673–710, 2011.

GAO, P.; LIU, Z.; WU, X.; CAO, Z.; ZHUANG, Y.; SUN, W.; XUE, G.; ZHOU, M. Biosorption of Chromium(VI) Ions by Deposits Produced from Chicken Feathers after Soluble Keratin Extraction. **CLEAN - Soil, Air, Water**, v. 42, n. 11, p. 1558–1566, 2014.

GARCÍA, O.; VEIGA, M. M.; CORDY, P.; SUESCÚN, O. E.; MOLINA, J. M.; ROESER, M. Artisanal gold mining in Antioquia, Colombia: a successful case of mercury reduction. **Journal of Cleaner Production**, v. 90, p. 244–252, 2015.

GEROLA, G. P.; BOAS, N. V.; CAETANO, J.; TARLEY, C. R. T.; GONÇALVES, A. C.; DRAGUNSKI, D. C. Utilization of Passion Fruit Skin By-Product as Lead(II) Ion Biosorbent. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 224, n. 2, p. 1446, 2013.

GETACHEW, T.; HUSSEN, A.; RAO, V. M. Defluoridation of water by activated carbon prepared from banana (*Musa paradisiaca*) peel and coffee (*Coffea arabica*) husk. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, n. 6, p. 1857–1866, 2015.

GHASEMI, S. S.; HADAVIFAR, M.; MALEKI, B.; MOHAMMADNIA, E. Adsorption of mercury ions from synthetic aqueous solution using polydopamine decorated SWCNTs. **Journal of Water Process Engineering**, v. 32, n. mai., p. 100965, 2019.

GOLD rush in the Peruvian Amazon. NASA, [S.l.], 07 fev. 2021. Disponível em: <https://earthobservatory.nasa.gov/images/147891/gold-rush-in-the-peruvian-amazon>. Acesso em: 05 jul. 2021.

GOMEZ-SERRANO, V.; MACIAS-GARCIA, A.; ESPINOSA-MANSILLA, A.; VALENZUELA-CALAHORRO, C. Adsorption of mercury, cadmium and lead from aqueous solution on heat-treated and sulphurized activated carbon. **Water Research**, v. 32, n. 1, p. 1–4, 1998.

GRANDJEAN, P.; WHITE, R. F.; NIELSEN, A.; CLEARY, D.; DE OLIVEIRA SANTOS, E. C. Methylmercury neurotoxicity in Amazonian children downstream from gold mining. **Environmental Health Perspectives**, v. 107, n. 7, p. 587–591, 1999.

GUIMARÃES, J. L.; FROLLINI, E.; DA SILVA, C. G.; WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. G. Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil. **Industrial Crops and Products**, v. 30, n. 3, p. 407–415, 2009.

GUNSON, A. J.; VEIGA, M. M. Mercury and artisanal mining in China. **Environmental Practice**, v. 6, n. 2, p. 109–120, 2004.

GUPTA, C. K. **Chemical Metallurgy principles and practice**. 1. ed. Mumbai: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 831 p. 2003.

GUPTA, N.; BALOMAJUMDER, C.; AGARWAL, V. K. Adsorptive treatment of cyanide-bearing wastewater: a prospect for sugar industry waste. **Chemical Engineering Communications**, v. 200, n. 7, p. 993–1007, 2013.

GUPTA, V. K.; RASTOGI, A. Biosorption of hexavalent chromium by raw and acid-treated green alga *Oedogonium hatei* from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 1, p. 396–402, 2009.

GÜRIŞİK, E.; ARICA, M. Y.; BEKTAŞ, S.; GENÇ, Ö. Comparison of the heavy metal biosorption capacity of active, heat-inactivated and NaOH-treated *phanerochaete chrysosporium* biosorbents. **Engineering in Life Sciences**, v. 4, n. 1, p. 86–89, 2004.

HADAVIFAR, M.; BAHRAMIFAR, N.; YOUNESI, H.; LI, Q. Adsorption of mercury ions from synthetic and real wastewater aqueous solution by functionalized multi-walled carbon nanotube with both amino and thiolated groups. **Chemical Engineering Journal**, v. 237, p. 217–228, 2014.

HADI, P.; TO, M.; HUI, C.; LIN, C. S. K.; MCKAY, G. Aqueous mercury adsorption by activated carbons. **Water Research**, v. 73, p. 37–55, 2015.

HAJATI, S.; GHAEDI, M.; KARIMI, F.; BARAZESH, B.; SAHRAEI, R.; DANESHFAR, A. Competitive adsorption of Direct Yellow 12 and Reactive Orange 12 on ZnS:Mn nanoparticles loaded on activated carbon as novel adsorbent. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 2, p. 564–571, 2014.

HAN, F.; ZONG, Y.; JASSBY, D.; WANG, J.; TIAN, J. The interactions and adsorption mechanisms of ternary heavy metals on boron nitride. **Environmental Research**, v. 183, n. fev., p. 109240, 2020.

HASANAHI, A. N.; RIZKIANA, F.; RAHAYU, D. Banana peels and stem (*Musa × paradisiaca* Linn.) As biosorbent of copper in textile industry wastewater. **Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences**, v. 3, n. 3, p. 1171–1178, 2012.

HE, F.; GAO, J.; PIERCE, E.; STRONG, P. J.; WANG, H.; LIANG, L. In situ remediation technologies for mercury-contaminated soil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 11, p. 8124–8147, 2015.

HILTON, D. F.; HADDAD, P. R. Determination of metal-cyano complexes by reversed-phase ion-interaction high-performance liquid chromatography and its application to the analysis of precious metals in gold processing solutions. **Journal of Chromatography**, v. 361, p. 141–150, 1986.

HINTON, J.; VEIGA, M. M. Mercury Contaminated Sites: A Review of Remedial Solutions. In: Proc. NIMD (National Institute for Minamata Disease) FORUM 2001, Minamata. **Anais [...]**. Minamata, Japão, 2001.

HO, Y.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

HOSSAIN, M. A.; HAO NGO, H.; GUO, W. S.; NGUYEN, T. V. Removal of Copper from Water by Adsorption onto Banana Peel as Bioadsorbent. **International Journal of GEOMATE**, v. 2, n. 2, p. 227–234, 2012.

HUANG, Y.; GONG, Y.; TANG, J.; XIA, S. Effective removal of inorganic mercury and methylmercury from aqueous solution using novel thiol-functionalized graphene oxide/Fe-Mn composite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 366, n. jul. 2018, p. 130–139, 2019.

JACQUES, R. A.; LIMA, E. C.; DIAS, S. L. P.; MAZZOCATO, A. C.; PAVAN, F. A. Yellow passion-fruit shell as biosorbent to remove Cr(III) and Pb(II) from aqueous solution. **Separation and Purification Technology**, v. 57, n. 1, p. 193–198, 2007.

JEPPU, G. P.; CLEMENT, T. P. A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 129–130, p. 46–53, 2012.

JIANG, F.; DINH, D. M.; HSIEH, Y. L. Adsorption and desorption of cationic malachite green dye on cellulose nanofibril aerogels. **Carbohydrate Polymers**, v. 173, p. 286–294, 2017.

JOHNSON, C. A. The fate of cyanide in leach wastes at gold mines: An environmental perspective. **Applied Geochemistry**, v. 57, p. 194–205, 2015.

JORGETTO, A. D O.; DA SILVA, A. C. P.; WONDRACEK, M. H. P.; SILVA, R. I. V.; VELINI, E. D.; SAEKI, M. J.; PEDROSA, V. A.; CASTRO, G. R. Multilayer adsorption of Cu(II) and Cd(II) over Brazilian Orchid Tree (Pata-de-vaca) and its adsorptive properties. **Applied Surface Science**, v. 345, p. 81–89, 2015.

KAMSONLIAN, S.; SURESH, S.; MAJUMDER, C. B.; CHAND, S. Characterization of Banana and Orange Peels: Biosorption Mechanism. **International Journal of Science Technology & Management**, v. 2, n. 4, p. 1–7, 2011.

KANYAL, M.; BHATT, A. A. Removal of Heavy Metals from Water (Cu and Pb) Using Household Waste as an Adsorbent. **Journal of Bioremediation & Biodegradation**, v. 6, n. 1, p. 1–6, 2015.

KAUSHAL, A.; SINGH, S. K. Critical analysis of adsorption data statistically. **Applied Water Science**, v. 7, n. 6, p. 3191–3196, 2017.

KENTISH, S. E. Innovations in separations technology for the recycling and re-use of liquid waste streams. **Chemical Engineering Journal**, v. 84, n. 2, p. 149–159, 2001.

KETTUM, W.; TRAN, T. T. V.; KONGPARAKUL, S.; REUBROYCHAROEN, P.; GUAN, G.; CHANLEK, N.; SAMART, C. Heavy metal sequestration with a boronic acid-functionalized carbon-based adsorbent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 1147–1154, 2018.

KHAN, M. N.; SARWAR, A. Determination pf points of zero charge of natural and treated adsorbents. **Surface Review and Letters**, v. 14, n. 3, p. 461–469, 2007.

KHORAMZADEH, E.; NASERNEJAD, B.; HALLADJ, R. Mercury biosorption from aqueous solutions by Sugarcane Bagasse. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, p. 266–269, 2013.

KITIS, M.; AKCIL, A.; KARAKAYA, E.; YIGIT, N. O. Destruction of cyanide by hydrogen peroxide in tailings slurries from low bearing sulphidic gold ores. **Minerals Engineering**, v. 18, n. 3, p. 353–362, 2005.

KOZIN, L. F.; HANSE, S. **Mercury Handbook: Chemistry, Applications and Environmental Impact**. Cambridge: RSC Publishing, 321 p., 2013.

KUMAR, M.; SINGH, A. K.; SIKANDAR, M. Biosorption of Hg (II) from aqueous solution using algal biomass: kinetics and isotherm studies. **Heliyon**, v. 6, n. 1, 2020.

KUYUCAK, N.; AKCIL, A. Cyanide and removal options from effluents in gold mining and metallurgical processes. **Minerals Engineering**, v. 50–51, p. 13–29, 2013.

LARGITTE, L.; GERVELAS, S.; TANT, T.; DUMESNIL, P. Couespel; HIGHTOWER, A.; YASAMI, R.; BERCIÓN, Y.; LODEWYCKX, P. Removal of lead from aqueous solutions by adsorption with surface precipitation. **Adsorption**, v. 20, n. 5–6, p. 689–700, 2014.

LI, X.; ZHANG, D.; SHENG, F.; QING, H. Adsorption characteristics of Copper (II), Zinc (II) and Mercury (II) by four kinds of immobilized fungi residues. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 147, n. set. 2017, p. 357–366, 2018.

LIU, Y.; LIU, Y. J. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. **Separation and Purification Technology**, v. 61, n. 3, p. 229–242, 2008.

LV, C. C.; DING, J.; QIAN, P.; LI, Q. C.; YE, S. F.; CHEN, Y. F. Comprehensive recovery of metals from cyanidation tailing. **Minerals Engineering**, v. 70, p. 141–147, 2015.

MARSDEN, J. O.; HOUSE, I. **The Chemistry of Gold Extraction**. 2 ed. Littleton, Colorado: SME, 651 p., 2006.

MARSDEN, J. O. Gold and Silver. In: DUNNE, R. C.; KAWATRA, S. K.; YOUNG, C. A. (org.). **SME Mineral Processing and Extractive Metallurgy Handbook**. Englewood: SME, cap. 97, p. 1689–1728, 2019.

MARSDEN, J. O.; SASS, S. A. Innovations in Gold and Silver Extraction and Recovery. In: ANDERSON, C. G.; DUNNE, R. C.; UHRIE, J. L. (org.). **Mineral Processing and Extractive Metallurgy: 100 Years of Innovation**. Englewood: SME. p. 361–387, 2014.

MARSHALL, B. G.; VEIGA, M. M.; DA SILVA, H. A. M.; GUIMARÃES, J. R. D. Cyanide Contamination of the Puyango-Tumbes River Caused by Artisanal Gold Mining in Portovelo-Zaruma, Ecuador. **Current Environmental Health Reports**, v. 7, n. 3, p. 303–310, 2020.

MARSHALL, B. G.; VEIGA, M. M.; KAPLAN, R. J.; ADLER MISERENDINO, R.; SCHUDEL, G.; BERGQUIST, B. A.; GUIMARÃES, J. R. D.; SOBRAL, L. G. S.; GONZALEZ-MUELLER, C. Evidence of transboundary mercury and other pollutants in the Puyango-Tumbes River basin, Ecuador-Peru. **Environmental Science: Processes and Impacts**, v. 20, n. 4, p. 632–641, 2018.

MARTÍN-LARA, M. A.; BLÁZQUEZ, G.; RONDA, A.; PÉREZ, A.; CALERO, M. Development and Characterization of Biosorbents To Remove Heavy Metals from Aqueous Solutions by Chemical Treatment of Olive Stone. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 31, p. 10809–10819, 2013.

MATLOCK, M. M.; HOWERTON, B. S.; VAN AELSTYN, M. A.; NORDSTROM, F. L.; ATWOOD, D. A. Advanced mercury removal from gold leachate solutions prior to gold and silver extraction: A field study from an active gold mine in Peru. **Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 7, p. 1636–1639, 2002.

MATSUMOTO, M.; LIU, H. Mercury speciation and remediation strategies at a historically elemental mercury spilled site. **Journal of Hazardous Materials**, v. 384, n. May 2019, 2020.

MCAULIFFE, C. A. **The Chemistry of Mercury**. Londres: The MacMillan Press, 288 p., 1977.

MCKAY, G.; AL DURI, B. Simplified model for the equilibrium adsorption of dyes from mixtures using activated carbon. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 22, n. 3, p. 145–156, 1987.

MERCÚRIO – O veneno do ouro: atividade garimpeira ameaça indígenas e ribeirinhos. **R7**, [S.l.], 12 set. 2019. Disponível em: <https://noticias.r7.com/jr-na-tv/series/videos/mercurio-o-veneno-do-ouro-atividade-garimpeira-ameaca-indigenas-e-ribeirinhos-12092019>. Acesso em: 08 jul. 2021.

MIANOWSKI, A.; OWCZAREK, M.; MARECKA, A. Surface area of activated carbon determined by the iodine adsorption number. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects**, v. 29, n. 9, p. 839–850, 2007.

MILLER, J. D.; ALFARO, E.; MISRA, M.; LORENZO, J. Mercury Control in the cyanidation of Gold Ores. **Pollution Prevention for Process Engineering**, p. 151–164, 1996.

MISRA, M.; LORENZO, J.; NANOR, J. B.; BUCKNAM, C. H. Removal of mercury cyanide species from solutions using dimethyl dithiocarbamates. **Mining, Metallurgy & Exploration**, v. 15, n. 4, p. 60–64, 1998.

MODELLI, L. Mineração na Amazônia bate recordes de desmate nos últimos dois anos e avança sobre áreas de conservação. **G1**, [S.l.], 06 dez. 2020. Disponível em: <https://g1.globo.com/natureza/noticia/2020/12/06/mineracao-na-amazonia-bate-recordes-de-desmate-nos-ultimos-dois-anos-e-avanca-sobre-areas-de-conservacao.ghtml>. Acesso em: 08 jul. 2021.

MOHAI, B.; PORZSOLT, É. Cs.; BECK, M. T. Thermal decomposition of potassium salts of cyano-halogeno complexes of mercury(II). **Journal of Thermal Analysis**, v. 6, n. 3, p. 299–304, 1974.

MOHAMMED, M.; AZIZ, A.; RAMAN, A.; ASGHAR, A. Activated carbon as carrier in fluidized bed reactor for Fenton oxidation of recalcitrant dye : Oxidation-adsorption synergy and surface interaction. **Journal of Water Process Engineering**, v. 33, n. out. 2019, p. 101001, 2020.

MOHAN, D.; GUPTA, V. K.; SRIVASTAVA, S. K.; CHANDER, S. Kinetics of mercury adsorption from wastewater using activated carbon derived from fertilizer waste. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 177, n. 2–3, p. 169–181, 2001.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. **Energy and Fuels**, v. 20, n. 3, p. 848–889, 2006.

MULLASSERY, M. D.; FERNANDEZ, N. B.; ANIRUDHAN, T. S. Removal of Mercury(II) Ions from Aqueous Solutions using Chemically Modified Banana Stem: Kinetic and Equilibrium Modeling. **Separation Science and Technology**, v. 49, n. 8, p. 1259–1269, 2014.

MUSHTAQ, M.; TAN, I. M.; ISMAIL, L.; NADEEM, M.; SAGIR, M.; AZAM, R.; HASHMET, R. Influence of PZC (Point of Zero Charge) on the Static Adsorption of Anionic Surfactants on a Malaysian Sandstone. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 35, n. 3, p. 343–349, 2014.

NAKAGAWARA, S.; GOTO, T.; NARA, M.; OZAWA, Y.; HOTTA, K.; ARATA, Y. Spectroscopic Characterization and the pH Dependence of Bactericidal Activity of the Aqueous Chlorine Solution. **Analytical Sciences**, v. 14, n. 4, p. 691–698, 1998.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 256 p., 2014.

NIANE, B.; DEVARAJAN, N.; POTÉ, J.; MORITZ, R. Quantification and characterization of mercury resistant bacteria in sediments contaminated by artisanal small-scale gold mining activities, Kedougou region, Senegal. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 205, n. ago., p. 106353, 2019.

NIESENBAUM, R. A. Artisanal Gold mining in Las juntas de Abangares, Costa Rica: Approaches and barriers to achieving sustainability objectives. **Environmental Science and Policy**, v. 114, n. dez., p. 470–477, 2020.

NOCQUET, P. A.; HENRION, S.; MACÉ, A.; CARBONI, B.; VILLALGORDO, J. M.; CARREAUX, F. The Allyl Cyanate/Isocyanate Rearrangement: An Efficient Tool for the Stereocontrolled Formation of Allylic C–N Bonds. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2017, n. 10, p. 1295–1307, 2017.

NONOMURA, M. Indirect determination of cyanide compounds by ion chromatography with conductivity measurement. **Analytical Chemistry**, v. 59, n. 17, p. 2073–2076, 1987.

NOROOZI, B.; SORIAL, G. A. Applicable models for multi-component adsorption of dyes: A review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n. 3, p. 419–429, 2013.

O POVO Yanomami está contaminado por mercúrio do garimpo. **Instituto Socioambiental**, [S.l.], 23 mar. 2016. Disponível em: <https://www.socioambiental.org/pt-br/noticias-socioambientais/o-povo-yanomami-esta-contaminado-por-mercúrio-do-garimpo>. Acesso em 06 jul. 2021.

O'NEILL, J. D.; TELMER, K. **Estimating Mercury Use and Documenting Practices in Artisanal and Small-scale Gold Mining(ASGM)**. Genebra, Suíça: UN Environment, 196 p., 2017.

OFOMAJA, A. E. Intraparticle diffusion process for lead(II) biosorption onto mansonia wood sawdust. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 15, p. 5868–5876, 2010.

OKE, I. A.; OLARINOYE, N. O.; ADEWUSI, S. R. A. Adsorption kinetics for arsenic removal from aqueous solutions by untreated powdered eggshell. **Adsorption**, v. 14, n. 1, p. 73–83, 2008.

OLAOYE, R.; AFOLAYAN, O.; MUSTAPHA, O.; ADELEKE, H. The Efficacy of Banana Peel Activated Carbon in the Removal of Cyanide and Selected Metals from Cassava Processing Wastewater. **Advances in Research**, v. 16, n. 1, p. 1–12, 2018.

ONU. **Nações Unidas - Brasil**. 2021. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br>. Acesso em: 16 fev. 2021.

OYEWO, O. A.; ONYANGO, M. S.; WOLKERSDORFER, C. Application of banana peels nanosorbent for the removal of radioactive minerals from real mine water. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 164, p. 369–376, 2016.

PALMA, C.; CONTRERAS, E.; URRRA, J.; MARTÍNEZ, M. J. Eco-friendly technologies based on banana peel use for the decolourization of the dyeing process wastewater. **Waste and Biomass Valorization**, v. 2, n. 1, p. 77–86, 2011.

PARK, D.; YUN, Y.; PARK, J. M. The past, present, and future trends of biosorption. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 15, n. 1, p. 86–102, 2010.

PATHAK, P. D.; MANDAVGANE, S. A. Preparation and characterization of raw and carbon from banana peel by microwave activation: Application in citric acid adsorption. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 4, p. 2435–2447, 2015.

PATHAK, P. D.; MANDAVGANE, S. A.; KULKARNI, B. D. Fruit peel waste as a novel low-cost bio adsorbent. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 31, n. 4, p. 361–381, 2015.

PATHAK, P. D.; MANDAVGANE, S. A.; KULKARNI, B. D. Utilization of banana peel for the removal of benzoic and salicylic acid from aqueous solutions and its potential reuse. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 27, p. 12717–12729, 2016.

PAVAN, F. A.; MAZZOCATO, A. C.; GUSHIKEM, Y. Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption using yellow passion fruit peel as adsorbent. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 8, p. 3162–3165, 2008.

PERASSI, I.; BORGNINO, L. Adsorption and surface precipitation of phosphate onto CaCO₃–montmorillonite: effect of pH, ionic strength and competition with humic acid. **Geoderma**, v. 232–234, p. 600–608, 2014.

PÉREZ, T.; LÓPEZ, R. L.; NAVA, J. L.; LÁZARO, I.; VELASCO, G.; CRUZ, R.; RODRÍGUEZ, I. Electrochemical oxidation of cyanide on 3D Ti-RuO₂ anode using a filter-press electrolyzer. **Chemosphere**, v. 177, p. 1–6, 2017.

PLAZINSKI, W. Applicability of the film-diffusion model for description of the adsorption kinetics at the solid/solution interfaces. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 17, p. 5157–5163, 2010.

PLAZINSKI, W.; DZIUBA, J.; RUDZINSKI, W. Modeling of sorption kinetics: the pseudo-second order equation and the sorbate intraparticle diffusivity. **Adsorption**, v. 19, n. 5, p. 1055–1064, 2013.

PRADHAN, P.; BAJPAI, A. Preparation and characterization of films from Chicken feathers for dye adsorption. **Materials Today: Proceedings**, v. 29, p. 1204–1212, 2020.

RAMOS, B. de P.; PEREZ, I. D.; WESSLING, M.; BOINA, R. F. Metal Recovery from multi-elementary electroplating wastewater using passion fruit powder. **Journal of Sustainable Metallurgy**, n. 0123456789, 2021.

RAMOS, S. N. do C.; XAVIER, A. L. P.; TEODORO, F. S.; ELIAS, M. M. C.; GONÇALVES, F. J.; GIL, L. F.; DE FREITAS, R. P.; GURGEL, L. V. A. Modeling mono- and multi-component adsorption of cobalt(II), copper(II), and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto a new carboxylated sugarcane bagasse. Part I: Batch adsorption study. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 357–371, 2015.

RANASINGHE, S. H.; NAVARATNE, A. N.; PRIYANTHA, N. Enhancement of adsorption characteristics of Cr(III) and Ni(II) by surface modification of jackfruit peel biosorbent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 5, p. 5670–5682, 2018.

RIZZUTI, A. M.; ELLIS, F. L.; COSME, L. W. Biosorption of mercury from dilute aqueous solutions using soybean hulls and rice hulls. **Waste and Biomass Valorization**, v. 6, n. 4, p. 561–568, 2015.

ROCHA, C. G.; ZAIA, D. A. M.; ALFAYA, R. V. da S.; ALFAYA, A. A. da S. Use of rice straw as biosorbent for removal of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) ions in industrial effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 1, p. 383–388, 2009.

ROSARIO, C. G. A. **Avaliação da degradação bacteriana de cianeto usando microorganismos isolados de rejeito de mineração**. 2017. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

RUMAYOR, M.; DIAZ-SOMOANO, M.; LOPEZ-ANTON, M. A.; MARTINEZ-TARAZONA, M. R. Mercury compounds characterization by thermal desorption. **Talanta**, v. 114, p. 318–322, 2013.

SAIKAEW, W.; KAEWSARN, P. Cadmium ion removal using biosorbents derived from fruit peel wastes. **Songklanakarin Journal of Science and Technology**, v. 31, n. 5, p. 547–554, 2009.

SAKA, C. BET, TG-DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl_2 . **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 95, p. 21–24, 2012.

SALAMUN, N.; TRIWAHYONO, S.; JALIL, A. A.; MATSUURA, T.; SALLEH, N. F. M. Acid-vacuo heat treated low cost banana stems fiber for efficient biosorption of Hg(II) . **RSC Advances**, v. 5, n. 19, p. 14129–14137, 2015.

SAMAD, K. A.; SALLEH, I. S. M.; ZAHARI, M. A. K. M.; YUSSOF, H. W. Batch study on the removal of mercury (II) ion from industrial wastewater using activated palm oil fuel ash. **Materials Today: Proceedings**, v. 17, p. 1126–1132, 2019.

SÁNCHEZ-RIVERA, M. M.; GARCÍA-SUÁREZ, F. J. L.; VELÁZQUEZ DEL VALLE, M.; GUTIERREZ-MERAZ, F.; BELLO-PÉREZ, L. A. Partial characterization of banana starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. **Carbohydrate Polymers**, v. 62, n. 1, p. 50–56, 2005.

SANDBERG, R. G.; SIMPSON, W. W.; STAKER, W. L. Calcium Sulfide Precipitation of Mercury During Cyanide Leaching of Gold Ores. **Bureau of Mines Report of investigations**. EUA: Bureau of Mines, n. 8907, 13 p., 1984.

SANGSEETHONG, K.; TERMVEJSAYANON, N.; SRIROTH, K. Characterization of physicochemical properties of hypochlorite- and peroxide-oxidized cassava starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 2, p. 446–453, 2010.

SANTANA, A. J.; DOS SANTOS, W. N. L.; SILVA, L. O. B.; DAS VIRGENS, C. F. Removal of mercury(II) ions in aqueous solution using the peel biomass of *Pachira aquatica* Aubl: kinetics and adsorption equilibrium studies. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 188, n. 5, p. 293, 2016.

SARKER, T. C.; AZAM, S. M. G. G.; EL-GAWAD, A. M. A.; GAGLIONE, S. A.; BONANOMI, G. Sugarcane bagasse: a potential low-cost biosorbent for the removal of hazardous materials. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 19, n. 10, p. 2343–2362, 2017.

SAYĞILI, H.; AKKAYA SAYĞILI, G.; GÜZEL, F. Surface modification of black tea waste using bleaching technique for enhanced biosorption of Methylene blue in aqueous environment. **Separation Science and Technology**, v. 53, n. 18, p. 2882–2895, 2018.

SCHÄFER, S.; BONN, B. Hydrolysis of HCN as an important step in nitrogen oxide formation in fluidised combustion. Part 1. Homogeneous reactions. **Fuel**, v. 79, n. 10, p. 1239–1246, 2000.

SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO, J.; SMITH, R. W. Biosorption of metals onto plant biomass: exchange adsorption or surface precipitation? **International Journal of Mineral Processing**, v. 62, n. 1–4, p. 111–120, 2001.

SENEY, C. S.; ALJIC, S.; KIEFER, A. M. Determination of mercury solvation during cyanidation of artisanal & small-scale gold mining tailings via inductively coupled plasma optical emission spectroscopy in comparison to direct mercury analysis. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 7319, 2019.

SHAHBAZI, A.; MARNANI, N. N.; SALAHSHOOR, Z. Synergistic and antagonistic effects in simultaneous adsorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solutions onto chitosan functionalized EDTA-silane/mGO. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 22, n. jul., p. 101398, 2019.

SHAHWAN, T. Sorption kinetics: Obtaining a pseudo-second order rate equation based on a mass balance approach. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 2, p. 1001–1006, 2014.

SHAR, Z. H.; FLETCHER, M. T.; SUMBAL, G. A.; SHERAZI, S. T. H.; GILES, C.; BHANGER, M. I.; NIZAMANI, S. M. Banana peel: an effective biosorbent for aflatoxins. **Food Additives & Contaminants: Part A**, v. 33, n. 5, p. 849–860, 2016.

SHARIPOVA, A. A.; AIDAROVA, S. B.; BEKTURGANOVA, N. Y.; TLEUOVA, A.; KERIMKULOVA, M.; YESSIMOVA, O.; KAIRALIYEVA, T.; LYGINA, O.; LYUBCHIK, S.; MILLER, R. Triclosan adsorption from model system by mineral sorbent diatomite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 532, n. abr., p. 97–101, 2017.

SHARMA, S.; GUPTA, A.; SAUFI, S. M.; KEE, C. Y. Gek; PODDER, P. K.; SUBRAMANIAM, M.; THURASINGAM, J. Study of different treatment methods on chicken feather biomass. **IIUM Engineering Journal**, v. 18, n. 2, p. 47–55, 2017.

SHEK, T.; MA, A.; LEE, V.; MCKAY, G. Kinetics of zinc ions removal from effluents using ion exchange resin. **Chemical Engineering Journal**, v. 146, n. 1, p. 63–70, 2009.

SIMONIN, J. P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 300, p. 254–263, 2016.

SINGH, D. Studies of the Adsorption Thermodynamics of Oxamyl on Fly Ash. **Adsorption Science & Technology**, v. 18, n. 8, p. 741–748, 2000.

SINGH, N. B.; NAGPAL, G.; AGRAWAL, S.; RACHNA. Water purification by using Adsorbents: A Review. **Environmental Technology & Innovation**, v. 11, p. 187–240, 2018.

SIQUEIRA-GAY, J.; SÁNCHEZ, L. E. The outbreak of illegal gold mining in the Brazilian Amazon boosts deforestation. **Regional Environmental Change**, v. 21, n. 2, p. 28, 2021.

ŠOŠTARIĆ, T. D.; PETROVIĆ, M. S.; PASTOR, F. T.; LONČAREVIĆ, D. R.; PETROVIĆ, J. T.; MILOJKOVIĆ, J. V.; STOJANOVIĆ, M. D. Study of heavy metals biosorption on native and alkali-treated apricot shells and its application in wastewater treatment. **Journal of Molecular Liquids**, v. 259, p. 340–349, 2018.

SOUSA, R. N.; VEIGA, M. M.; KLEIN, B.; TELMER, K.; GUNSON, A. J.; BERNAUDAT, L. Strategies for reducing the environmental impact of reprocessing mercury-contaminated tailings in the artisanal and small-scale gold mining sector: insights from Tapajos River Basin, Brazil. **Journal of Cleaner Production**, v. 18, n. 16–17, p. 1757–1766, 2010.

STATISTA. **Mining in Brazil**. 2019a. Disponível em: <https://www.statista.com/study/66940/mining-in-brazil/>. Acesso em: 21 jul. 2020.

STATISTA. **Banana industry in Latin America**. 2019b. Disponível em: <https://www.statista.com/study/62251/banana-industry-in-latin-america/>. Acesso em: 21 jul. 2020.

STATISTA. **Gold**, 2020. Disponível em: <https://www.statista.com/study/12567/gold-statista-dossier/>. Acesso em: 21 jul. 2020.

STATISTA. **Chicken meat production worldwide in 2020 and 2021, by country**, 2021a. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/237597/leading-10-countries-worldwide-in-poultry-meat-production-in-2007/>. Acesso em: 14 set. 2021.

STATISTA. **Leading egg producing countries worldwide in 2019**, 2021b. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/263971/top-10-countries-worldwide-in-egg-production/>. Acesso em: 14 set. 2021.

STEVENS, J. G. Selective Removal of Mercury from Gold Bearing Streams. **Johnson Matthey Technology Review**, v. 59, n. 4, p. 322–330, 2015.

STEWART, J.; KERR, G.; PRIOR, D.; HALFPENNY, A.; PEARCE, M.; HOUGH, R.; CRAW, D. Low temperature recrystallisation of alluvial gold in paleoplacer deposits. **Ore Geology Reviews**, v. 88, p. 43–56, 2017.

SU, W.; YANG, Y.; DAI, H.; JIANG, L. Biosorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution on Chinese Fir Bark Modified by Sodium Hypochlorite. **BioResources**, v. 10, n. 4, p. 6993–7008, 2015.

SUN, P.; ZHU, G.; LI, T.; LI, X.; SHI, Q.; XUE, M.; LI, B. Acidification Chicken Feather as Sorbent for Selectively Achicken feather as sorbent for selectively adsorbing of Cr(VI) ions in aqueous solution. **Materials Today Communications**, v. 24, n. jun., p. 101358, 2020.

SUZAKI, P. Y. R.; MUNARO, M. T.; TRIQUES, C. C.; KLEINÜBING, S. J.; KLEN, M. R. F.; DE MATOS JORGE, L. M.; BERGAMASCO, R. Biosorption of binary heavy metal systems: Phenomenological mathematical modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 313, p. 364–373, 2017.

TAHIR, M. H.; ZHAO, Z.; REN, J.; RASOOL, T.; NAQVI, S. R. Thermo-kinetics and gaseous product analysis of banana peel pyrolysis for its bioenergy potential. **Biomass and Bioenergy**, v. 122, n. jan., p. 193–201, 2019.

TAN, K. L.; HAMEED, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 74, p. 25–48, 2017.

TASSEL, F.; RUBIO, J.; MISRA, M.; JENA, B. C. Removal of mercury from gold cyanide solution by dissolved air flotation. **Minerals Engineering**, v. 10, n. 8, p. 803–811, 1997.

TEO, W. K.; TAN, T. C. Hypochlorite oxidation of cyanate under mildly alkaline conditions. **Water Research**, v. 21, n. 6, p. 677–682, 1987.

TESFAYE, T.; SITHOLE, B.; RAMJUGERNATH, D.; CHUNILALL, V. Valorisation of chicken feathers: Characterisation of physical properties and morphological structure. **Journal of Cleaner Production**, v. 149, p. 349–365, 2017.

TOMAZELA, J. M. Roraima libera garimpo com uso de mercúrio; Justiça vai analisar se regra é constitucional. **O Estado de São Paulo**, [S.l.], 10 fev. 2021. Disponível em: <https://sustentabilidade.estadao.com.br/noticias/geral,roraima-libera-garimpo-com-uso-de-mercúrio-justica-vai-analisar-se-regra-e-constitucional,70003612452>. Acesso em: 08 jul. 2021.

TOVAR-GÓMEZ, R.; MORENO-VIRGEN, M. del R.; MORENO-PÉREZ, J.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; HERNÁNDEZ-MONTOYA, V.; DURÁN-VALLE, C. J. Analysis of synergistic and antagonistic adsorption of heavy metals and acid blue 25 on activated carbon from ternary systems. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 93, n. jul., p. 755–772, 2015.

TRAN, H. N.; YOU, S. J.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; CHAO, H. P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88–116, 2017.

TSAI, W. T.; YANG, J. M.; LAI, C. W.; CHENG, Y. H.; LIN, C. C.; YEH, C. W. Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 3, p. 488–493, 2006.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral Commodity Summaries 2020**. [S. l.]: Geological Survey, 200 p., 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3133/mcs2020>. Acesso em: 08 set. 2020.

UNEP. **Reducing Mercury Use in Artisanal and Small-Scale Gold Mining: a Practical Guide**. [S. l.]: United Nations Environmental Programme, 75 p., 2012. Disponível em: <https://wedocs.unep.org/handle/20.500.11822/11524>. Acesso em: 07 abr. 2020.

UNEP. **Minamata convention on mercury: text and annexes**. [S. l.]: United Nations Environmental Programme, 68 p., 2013. Disponível em: <https://wedocs.unep.org/handle/20.500.11822/8541>. Acesso em: 30 set. 2018.

UNEP. **Practical Sourcebook on Mercury Waste Storage and Disposal**. [S. l.]: United Nations Environmental Programme, 87 p., 2015. Disponível em: <https://www.unep.org/resources/report/practical-sourcebook-mercury-waste-storage-and-disposal-2015>. Acesso em: 19 ago. 2020.

VEIGA, M. M.; ANGELOCI-SANTOS, G.; MEECH, J. A. Review of barriers to reduce mercury use in artisanal gold mining. **Extractive Industries and Society**, v. 1, n. 2, p. 351–361, 2014.

VEIGA, M. M.; ANGELOCI, G.; HITCH, M.; COLON VELASQUEZ-LOPEZ, P. Processing centres in artisanal gold mining. **Journal of Cleaner Production**, v. 64, p. 535–544, 2014.

VEIGA, M. M.; FADINA, O. A review of the failed attempts to curb mercury use at artisanal gold mines and a proposed solution. **The Extractive Industries and Society**, v. 7, n. 3, p. 1135–1146, 2020.

VEIGA, M. M.; HINTON, J. J. Abandoned artisanal gold mines in the Brazilian Amazon: A legacy of mercury pollution. **Natural Resources Forum**, v. 26, n. 1, p. 15–26, 2002.

VEIGA, M. M.; MEECH, J. A. Gold Mining Activities in the Amazon: Clean-up Techniques and Remedial Procedures for Mercury Pollution. **Ambio**, v. 24, n. 6, p. 371–375, 1995.

VEIGA, M. M.; NUNES, D.; KLEIN, B.; SHANDRO, J. A.; VELASQUEZ, P. C.; SOUSA, R. N. Mill leaching: a viable substitute for mercury amalgamation in the artisanal gold mining sector? **Journal of Cleaner Production**, v. 17, n. 15, p. 1373–1381, 2009.

VEIGA, M. M.; SILVA, A. R. B.; HINTON, J. J. O garimpo de ouro na Amazônia: aspectos tecnológicos, ambientais e sociais. In: TRINDADE, R. B. E.; BARBOSA FILHO, O. (org.). **Extração de ouro: princípios, tecnologia e meio ambiente**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 1a. ed., cap. 11p., 267–295, 2002.

VELÁSQUEZ-LÓPEZ, P. C.; VEIGA, M. M.; HALL, K. Mercury balance in amalgamation in artisanal and small-scale gold mining: identifying strategies for reducing environmental pollution in Portovelo-Zaruma, Ecuador. **Journal of Cleaner Production**, v. 18, n. 3, p. 226–232, 2010.

VELÁSQUEZ-LÓPEZ, P. C.; VEIGA, M. M.; KLEIN, B.; SHANDRO, J. A.; HALL, K. Cyanidation of mercury-rich tailings in artisanal and small-scale gold mining: Identifying strategies to manage environmental risks in Southern Ecuador. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, n. 9–10, p. 1125–1133, 2011.

VILARDI, G.; DI PALMA, L.; VERDONE, N. Heavy metals adsorption by banana peels micro-powder: Equilibrium modeling by non-linear models. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 3, p. 455–464, 2018.

WANG, X. J.; XU, X. M.; LIANG, X.; WANG, Y.; LIU, M.; WANG, X.; XIA, S. Q.; ZHAO, J. F.; YIN, D. Q.; ZHANG, Y. L. Adsorption of copper(II) onto sewage sludge-derived materials via microwave irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, p. 1226–1233, 2011.

WANG, Y. Physicochemical properties of common and waxy corn starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. **Carbohydrate Polymers**, v. 52, n. 3, p. 207–217, 2003.

WORCH, E. **Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling**. Berlin: Walter de Gruyter, 330 p., 2012.

XU, J.; BRAVO, A. G.; LAGERKVIST, A.; BERTILSSON, S.; SJÖBLOM, R.; KUMPIENE, J. Sources and remediation techniques for mercury contaminated soil. **Environment International**, v. 74, p. 42–53, 2015.

ZABIHI, M.; HAGHIGHI ASL, A.; AHMADPOUR, A. Studies on adsorption of mercury from aqueous solution on activated carbons prepared from walnut shell. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1–3, p. 251–256, 2010.

ZARUR, C. Em dois anos, garimpo aumenta em 363% a degradação da Terra Indígena Munduruku. **O Globo**, [S.l.], 30 mai. 2021. Disponível em: <https://oglobo.globo.com/brasil/um-so-planeta/em-dois-anos-garimpo-aumenta-em-363-degradacao-da-terra-indigena-munduruku-25040162>. Acesso em: 05 jul. 2021.

ZHANG, F.; NRIAGU, J. O.; ITOH, H. Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge. **Water Research**, v. 39, p. 389–395, 2005.

ZHANG, Q.; BOLISSETTY, S.; CAO, Y.; HANDSCHIN, S.; ADAMCIK, J.; PENG, Q.; MEZZENGA, R. Selective and Efficient Removal of Fluoride from Water: In Situ Engineered Amyloid Fibril/ZrO₂ Hybrid Membranes. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 58, n. 18, p. 6012–6016, 2019.

ZHOU, Y.; LU, J.; ZHOU, Y.; LIU, Y. Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review. **Environmental Pollution**, v. 252, p. 352–365, 2019.

ZHU, L.; ZHU, P.; YOU, L.; LI, S. Bamboo shoot skin: turning waste to a valuable adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solution. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 21, n. 1, p. 81–92, 2019.

APÊNDICE A – Recortes da problemática

Considerando o contexto atual do estudo, foi feito um levantamento de algumas reportagens e divulgações de acesso público sobre o tema da mineração artesanal do ouro. O objetivo foi mostrar uma visão não acadêmica sobre o assunto, já que o garimpo vem sendo alvo constante de reportagens e divulgações por meio das mais diversas mídias, nacionais e internacionais.

Buscou-se fazer uma amostragem, promovendo uma perspectiva da abordagem da divulgação para a sociedade em geral nos últimos tempos. Focou-se, principalmente, no Brasil e nos outros países da América Latina que exploram o ouro via garimpo.

Vale lembrar que essa mineração é considerada ilegal pelo método de exploração e uso de mercúrio, substância proibida para a utilização em atividades de exploração do ouro. No que tange aos impactos, a mineração artesanal de ouro, ou garimpo, acaba envolvendo as esferas ambiental, social e econômica.

O primeiro recorte mostra uma tentativa de infringir a proibição legal em vigor para o uso de mercúrio. Em 10 de fevereiro de 2021, o estado de Roraima liberou o uso de mercúrio para a atividade garimpeira (Figura 54). Essa medida acabou sendo revogada pela justiça alguns dias depois.

Figura 54: Reportagem divulgada no site do jornal Estadão em 10 de fevereiro de 2021 em que publica a permissão do uso de mercúrio em atividades de exploração do ouro no estado de Roraima (TOMAZELA, 2021).

Em dezembro de 2020, foi divulgado que a mineração em áreas protegidas vem crescendo dentro da floresta Amazônica, principalmente nos últimos dois anos (Figura 55). Além de proibida, há a ameaça de espécies e ecossistemas, somado ao impacto sobre os povos indígenas

locais. A reportagem ainda evidencia que, junto com o garimpo, são consequências a exploração madeireira, invasões de terras e a pecuária nas bordas.

G1

NATUREZA

Mineração na Amazônia bate recordes de desmate nos últimos dois anos e avança sobre áreas de conservação

Série histórica do Deter/Inpe iniciada em 2015 mostra que índices mais altos foram registrados ao longo dos últimos dois anos. Desmate por mineração em Unidades de Conservação cresceu 80,62% no primeiro trimestre em comparação com o mesmo período de 2019.

Por Laís Modelli, G1

06/12/2020 05h00 · Atualizado há 6 meses

Figura 55: Reportagem divulgada no site de notícias G1 em 06 de dezembro de 2020 evidenciando o desmatamento da Amazônia provocado pelo garimpo nos últimos anos (MODELLI, 2020).

Além de questões ambientais, as comunidades ribeirinhas e, principalmente, indígenas, sofrem com a exploração garimpeira. Em 2019, o Jornal da Record fez uma série com reportagens mostrando como o mercúrio, proveniente da extração do ouro, afeta as comunidades próximas aos garimpos (Figura 56). Em 2021, o site do jornal Estadão mostrou como as questões da exploração garimpeira geram desmatamento da floresta e levam doenças para os índios das regiões, incluindo a contaminação por mercúrio (Figura 57).

Mercúrio - O Veneno do Ouro: atividade garimpeira ameaça indígenas e ribeirinhos

SÉRIES
12/09/2019 - 23H23

COMPARTILHE:

Figura 56: Série produzida pelo Jornal da Record em setembro de 2019 mostrando as consequências do mercúrio para as comunidades que moram próximas aos garimpos (MERCÚRIO, 2019).

Figura 57: Reportagem divulgada no site do jornal Estadão em 15 de maio de 2021 divulgando o impacto para os índios provocados pelo garimpo na região (BORGES, 2021).

Complementar a essas notícias, em março e maio de 2021, o site de notícias O Globo divulgou dados do impacto da exploração do garimpo para os dois grupos indígenas mais afetados pelo garimpo. Mesmo com a pandemia do Covid-19, a invasão e exploração em terras indígenas dos Yanomamis, localizadas nos estados do Amazonas e Roraima, foi superior a 500 hectares, considerando apenas o ano de 2020 (Figura 58). Como consequência, ocorreu a contaminação dos rios por mercúrio e das comunidades que vivem na região. Em 2016, a Fundação Osvaldo Cruz (Fiocruz) e o Instituto Socioambiental (ISA) divulgaram dados sobre o levantamento feito como os povos Yanomamis quanto a contaminação por mercúrio. Em algumas aldeias a contaminação chegou a 92% das pessoas examinadas (Figura 59).

Figura 58: Reportagem divulgada no site do jornal O Globo em 25 de março de 2021 relatando o avanço do garimpo em terras protegidas dos Yanomamis (BIASETTO, 2021).

Figura 59: Reportagem divulgada no site do Instituto Socioambiental em 23 de março de 2016 comprovando a contaminação dos indígenas Yanomamis por mercúrio (O POVO, 2016).

No Pará, os índios Mundurukus são os mais afetados pela exploração garimpeira. Segundo a reportagem divulgada em 30 de maio de 2021 (Figura 60), em dois anos a área invadida e afetada pela atividade chega a 2274,8 hectares. Assim como os povos Yanomamis, os indígenas da tribo Mundurukus sofrem com a contaminação de mercúrio. A Fiocruz também realizou estudos de contaminação pelo metal em 2020 e constatou que 57,9% das pessoas avaliadas apresentaram nível de mercúrio acima do limite máximo estabelecido (6µg/g) (Figura 61).

SOCIEDADE • UM SÓ PLANETA

Em dois anos, garimpo aumenta em 363% a degradação da Terra Indígena Munduruku

Área no extremo Sudoeste do Pará é considerada epicentro dos conflitos com garimpeiros

Camila Zarur

30/05/2021 - 04:30 / Atualizado em 31/05/2021 - 18:13

Figura 60: Reportagem divulgada no site do jornal O Globo em 30 de maio de 2021 mostrando a invasão e destruição das terras indígenas dos Mundurukus (ZARUR, 2021).

Figura 61: Estudo divulgado no site da Fundação Oswaldo Cruz em 26 de novembro de 2020 mostrando o estudo que avaliou a contaminação por mercúrio dos índios Mundurukus (ESTUDO, 2020).

Sites de agências internacionais também divulgaram reportagens mostrando o impacto do garimpo. No final de 2020, o site da NASA, *Earth Observatory*, divulgou uma foto feita por um astronauta a bordo da Estação Espacial Internacional mostrando a degradação ambiental causada pelo garimpo na região da Amazônia peruana (Figura 62). Pela imagem, é possível ver os poços de prospecção do ouro e a proximidade com os rios da região.

Figura 62: Foto divulgada por uma agência ligada a NASA em 7 de fevereiro de 2021 mostrando os poços de prospecção dos garimpos em terras da Amazônia peruana (GOLD, 2021).

No site de notícias The World (Figura 63), o destaque é para a violência gerada por conta da invasão dos garimpeiros em terras indígenas. Pela reportagem, os indígenas estão reagindo à presença dos garimpeiros em resposta aos avanços de doenças e destruição das áreas de reservas, principalmente dos índios Yanomamis. Como consequência, mortes e ataques acabam sendo frequentes entre índios e garimpeiros na região amazônica.

Figura 63: Reportagem divulgada pelo site de notícias The World em 25 de maio de 2021 mostrando a violência causada nas regiões de garimpos entre índios e garimpeiros na disputa de terras (FOX, 2021).

Por fim, além de questões sociais e de meio ambiente, o site de notícias Valor Econômico divulgou em 10 de junho de 2021 (Figura 64) uma ferramenta para calcular os impactos do garimpo em valores monetários. A calculadora foi desenvolvida pela Conservação Estratégica (CSF), uma organização com fundos destinados para a conservação ambiental, em parceria com o Ministério Público Federal. Pela calculadora, foi estimado que o impacto do garimpo ultrapassa o valor de R\$ 1,9 milhão, divididos nas categorias desmatamento, assoreamento dos rios e contaminação por mercúrio (Figura 65a). Ao avaliar apenas o montante monetário, o impacto do mercúrio ultrapassa R\$ 1,4 milhão, com destaque para as doenças cardiovasculares causadas pela contaminação do metal (Figura 65b).

🔍 Buscar

Valor FINANCEIRO | Brasil

Ferramenta calcula impacto de garimpo

Extração de um quilo de ouro por aluvião pode render perda de R\$ 1,9 milhão

Por Daniela Chiaretti — De São Paulo

10/06/2021 05h01 - Atualizado há uma semana

Figura 64: Ferramenta de cálculo do impacto do garimpo divulgada no site Valor Financeiro em 10 de junho de 2021 (CHIARETTI, 2021).

- > [Desmatamento](#)
- > [Assoreamento de rios](#)
- > [Contaminação por mercúrio](#)
- > **[Impactos Monetários](#)**

Impactos monetários

Valor total monetário

R\$ 1.946.184,30

por 1000 gramas de ouro

a)

b)

Figura 65: Ferramenta desenvolvida em parceria da CSF com o Ministério Público Federal para avaliar o valor monetário do impacto do garimpo (CSF, -).

APÊNDICE B – Estudo preliminar da adsorção de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ em amostra real

Após a avaliação da composição das águas residuais, no item 5.4, a solução com maior concentração de mercúrio foi selecionada para a avaliação preliminar da adsorção utilizando casca de banana. Esse estudo preliminar foi realizado com o intuito de avaliar as possíveis interações que o efluente apresenta e que devem ser consideradas para a utilização da casca de banana como bioissorvente. Como já foi discutido anteriormente (item 5.4 – Tópico II), a composição e as concentrações dos componentes presentes nas águas residuais são variadas. Assim, deve-se avaliar previamente algumas características da solução para que possa ser aplicada a bioissorção na casca de banana.

Inicialmente, foi adicionado hipoclorito de sódio em excesso à água residual, considerando a quantidade de cianeto livre e ciano-complexos do tipo fraco entre os metais em solução, como o cianeto de cobre, o cianeto de manganês, o cianeto de níquel e o cianeto de zinco, que são suscetíveis à dissociação na presença da solução oxidante. Em teoria, os demais complexos são do tipo forte e não dissociariam na presença do hipoclorito (COSTA, 1991; JOHNSON, 2015; MARSDEN; HOUSE, 2006).

Para isso, 60mL da água residual proveniente do *Entable* Andres foram colocados sob agitação por 60 minutos contados a partir da adição de 15mL de hipoclorito de sódio, o equivalente a 200% do necessário predeterminado teoricamente para oxidar o CN^- e dissociar os complexos fracos. Em seguida, a solução após oxidação foi separada em volumes de 15mL e foram colocados em contato com 0,4g de casca de banana seca a 100°C em frascos erlenmeyer de 25mL. A adsorção foi realizada sob agitação no agitador horizontal a 25°C e 200rpm.

A água residual foi caracterizada antes e após a adsorção por meio do analisador de mercúrio, do ICP-OES para os demais metais presentes e do analisador voltamétrico, para quantificar o cianeto livre. Foi calculada a capacidade de adsorção do bioissorvente para o mercúrio e avaliado o comportamento dos demais metais contidos na solução.

A primeira consideração desse estudo preliminar foi a importância de conhecer a solução gerada a ser tratada. Isso porque a adição do hipoclorito de sódio, além de promover a dissociação de alguns complexos, promoveu a precipitação desses metais agora não mais associados ao cianeto. A Tabela 18 mostra a porcentagem dos metais que foram precipitados pela adição de hipoclorito de sódio e a porcentagem de adsorção na casca de banana após a oxidação do CN^- .

Tabela 18: Avaliação da precipitação dos metais complexados pela adição de hipoclorito de sódio comercial. Posterior avaliação da capacidade de adsorção e porcentagem de adsorção dos metais remanescentes na casca de banana.

Metais (na forma de complexo)	% precipitação com hipoclorito	q (mg/g) na casca de banana	% adsorção na casca de banana
Ag	2,7	–	0
Au	10,7	0,003	7,2
Ca	86,4	–	0
Co	10,3	0,002	1,5
Cu	73,7	–	0
Fe	100	–	–
Hg	3,8	0,053	12
Mn	100	–	–
Ni	22,7	0,003	12
Zn	99,4	–	0

Segundo Marsden e House (2006), a precipitação do cianeto de zinco e o cianeto de cobre segue as Equações 36 e 37, respectivamente. O mesmo se espera para o complexo de manganês.

Sabe-se que o cianeto de cálcio se decompõe em solução (MARSDEN; HOUSE, 2006). Portanto, a presença do hipoclorito não foi responsável pela dissociação, e sim pela precipitação do íon na forma de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. O inesperado nesse processo foi a dissociação do cianeto de ferro e, por consequência, a precipitação do metal. O cianeto de ferro é considerado estável e do tipo forte. No entanto, pelo diagrama de Pourbaix Fe–CN–H₂O no sistema a 25°C (Figura 66), a alteração da oxidação pode proporcionar a precipitação do ferro na forma de FeOOH (goethita), para os valores de pH acima de 10.

Figura 66: Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-CN-H₂O a 25°C (Adaptado de (MARSDEN; HOUSE, 2006).

Mesmo adicionando hipoclorito de sódio em excesso e considerando a quebra dos complexos fracos, devido à dissociação dos complexos, a quantidade de CN⁻ não foi oxidada por completo. A quantidade de CN⁻ remanescente foi de 400mg/L. A partir disso, constatou-se que a adição de hipoclorito de sódio precisa ser avaliada não apenas em função do cianeto livre, mas dos complexos possíveis de serem dissociados. Considerando a caracterização do *Entable Andres* (Tabela 9 no 5.4.1), calculou-se que a quantidade de cianeto complexado foi de 0,95g/L, que somado com o CN⁻ equivale a, aproximadamente, 2g/L de cianeto total a ser oxidado com hipoclorito de sódio.

A partir da água residual pós-oxidação, foi avaliada a adsorção em casca de banana. A maior capacidade de adsorção foi para o Hg(CN)₂ 0,053mg/g, representando 12% de adsorção. A oxidação parcial do CN⁻ comprometeu a adsorção do Hg(CN)₂ na casca de banana. Isso reforça o conhecimento da composição do efluente como fundamental para determinação dos meios de tratamento a serem utilizados.

Pela avaliação preliminar da água residual e pelos resultados mostrados na Tabela 18, verificou-se que não houve a dissociação completa dos complexos, como para o Cu(CN)₃²⁻ e Ni(CN)₄²⁻. Além disso, em solução restou 40% do CN⁻ inicial não oxidado. Assim, para que houvesse a dissociação e oxidação total do cianeto, a quantidade de hipoclorito de sódio necessária, considerando os 70% em excesso, seria de 480mL para cada litro de solução a ser tratada. Isso corresponde a 352% do valor estequiométrico.