

REMOÇÃO DE CÁDMIO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS: ESTUDO COMPARATIVO ENTRE OS PROCESSOS ELETROLÍTICOS E DE SEPARAÇÃO DE MEMBRANAS

 <https://doi.org/10.56238/sevened2024.037-093>

Fabio Merçon

E-mail: fmerçon@gmail.com

Fernando B. Mainier

E-mail: fmainier@uol.com.br

RESUMO

Como forma de minimizar os efeitos da poluição causada por metais tóxicos, às legislações ambientais dos vários países do mundo têm-se tornado cada vez mais restritivas no que diz respeito à emissão de resíduos industriais. Por outro lado, o desenvolvimento tecnológico tem impulsionado a criação de novos processos e técnicas extremamente eficientes na remoção de contaminantes de metais tóxicos de águas residuárias. Na revisão bibliográfica são avaliadas diversas técnicas de remoção de metais tóxicos como cádmio. O objetivo principal deste trabalho está centrado na realização de um estudo comparativo de laboratório entre as técnicas eletrolíticas e de separação com membranas (osmose inversa) para a remoção de íons cádmio (Cd^{2+}) de águas residuárias. O processo eletrolítico, por ser simples e não exigir aditivos químicos tem a vantagem de possibilitar a recuperação do cádmio na sua forma metálica e em altas concentrações presentes em águas residuárias. No entanto, em baixas concentrações de íons Cd^{2+} , o processo não é eficiente. Por fim, pode propor-se a utilização dos dois processos de forma complementar. Num primeiro momento, é aplicado o processo eletrolítico para a remoção da maior concentração de cádmio, seguido da osmose inversa para atingir valores aceitáveis pela legislação ambiental.

Palavras-chave: Cádmio. Eletrodeposição. Osmose reversa. Contaminação. Meio ambiente.



1 INTRODUÇÃO

A poluição dos corpos d'água é um problema crônico para a sociedade, que vem sendo progressivamente agravado pelo crescimento urbano, agrícola e industrial. Se por um lado há uma demanda crescente por água, por outro o aumento da carga poluidora descartada em rios, lagos e mares reduz sua qualidade, muitas vezes tornando-os indisponíveis aos usos mais nobres, reduzindo a oferta de água.

Como formas de minimizar os efeitos da poluição, as legislações ambientais das diversas nações têm se tornado cada vez mais restritivas no tocante ao lançamento de despejos. Em paralelo, o desenvolvimento tecnológico vem impulsionando o surgimento de novos processos e técnicas extremamente eficientes para a remoção de contaminantes das águas.

Dentre os principais contaminantes associados à poluição das águas naturais, destacam-se os metais tóxicos, uma classe de compostos de toxicidade elevada e que são bioacumulados nos organismos. Por não serem biodegradáveis, o processo tradicional de tratamento de biológico de águas residuárias (lodos ativados) não é eficiente na remoção destes contaminantes, o que demanda investimentos no desenvolvimento de processos físico-químicos, com destaque aos processos eletrolíticos e aos processos de separação com membranas.

Os processos eletrolíticos baseiam-se no emprego de energia elétrica para a ocorrência de reações químicas. Em se tratando de fase aquosa, os metais pesados encontram-se dissolvidos na forma de cátions. Ao se aplicar a corrente elétrica na fase aquosa, no catodo do reator eletrolítico, esses cátions irão reagir com elétrons, reduzindo-se a sua forma metálica. A forma metálica se deposita em fase sólida na superfície do catodo, sendo assim removida da fase aquosa.

O emprego de processos de separação com membranas vem demonstrando resultados extremamente satisfatórios na remoção de metais pesados de solução aquosa. A partir da segunda metade do século XX, o uso de membranas em processos de separação foi incorporado em diferentes áreas, que passam pela dessalinização de águas salobras e salgadas, hemodiálise e aplicações industriais diversas, como separação de gases e clarificação de bebidas. Recentemente, estes processos também passaram a ser empregados na área ambiental, propiciando a remoção de contaminantes de efluentes industriais, de forma a atender aos limites de descarte de efluentes impostos pela legislação ambiental e proporcionar o reúso de água.

O objetivo principal deste capítulo de livro consiste na realização de um estudo comparativo entre as técnicas eletrolíticas e as de separação com membranas para a remoção de íons cádmio de águas residuárias.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 DESCARTE DE METAIS PESADOS EM CORPOS D'ÁGUA

Os metais desempenham funções importantes no metabolismo dos seres vivos. Suas propriedades demonstram-se fundamentais na manutenção da estrutura tridimensional de biomoléculas. Alguns metais são necessários em quantidades mínimas para a manutenção do metabolismo celular, enquanto que outros não apresentam função biológica relevante, podendo causar danos ao metabolismo. Do ponto de vista fisiológico, os metais podem ser classificados em três categorias: essenciais (cálcio e magnésio), essenciais que podem se tornar nocivos em altas concentrações (ferro, manganês, zinco, cobre, cobalto, níquel e molibdênio) e os tóxicos (mercúrio, chumbo e cádmio). Entretanto, é importante destacar que as interações do organismo com o metal não dependem somente do elemento, mas de sua especiação química [1].

A forma mais tóxica de um metal não é a livre, mas quando este se encontra como cátion ou ligado em cadeias carbônicas. O principal mecanismo de ação tóxica destes elementos deriva de sua afinidade pelo enxofre. Assim, estes reagem com o radical sulfidril (-SH) presente em moléculas de proteínas, alterando suas propriedades, o que pode resultar em consequências danosas ao metabolismo dos seres vivos [2, 3].

Dentro deste contexto, um grupo de metais assumiu uma posição particular em relação aos seus impactos sobre no meio ambiente: os metais pesados. Segundo Hawkes [4], de um modo geral, a literatura classifica como metal tóxico aquele que apresentar a massa específica maior que 5 g/cm^3 . Entretanto, este autor destacou a importância de se definir estes elementos em relação a suas propriedades químicas e os cita como elementos que formam sulfetos e hidróxidos insolúveis, cujos sais formam soluções aquosas coloridas e originam complexos coloridos.

Todos os metais, em maior ou menor grau, sob a forma de sais ou hidróxidos solúveis solubilizam-se em água, podendo afetar os ecossistemas aquáticos de duas formas básicas: o metal pode ser tóxico ao organismo ou pode ser bioacumulado, tendo seu efeito potencializado ao longo da cadeia alimentar. Assim, mesmo em baixas concentrações, um despejo com metais tóxicos pode ser tornar perigoso.

Os metais tóxicos correspondem a uma classe de compostos comumente presente em despejos de diferentes tipos de indústrias, como mineradoras, galvanoplastia, curtumes e manufaturas de produtos eletrônicos. Na Tabela 1 são apresentados, para os principais metais tóxicos, os limites estabelecidos pela legislação brasileira para o lançamento de efluentes e a potabilidade de água.

Tabela 1 – Limites de lançamento de efluentes e de potabilidade de água.

Contaminantes inorgânicos	Lançamento de efluente, mg/L	Limites para potabilidade da água, mg/L
Arsênio, As ³⁺	0,5	0,01
Bário, Ba ²⁺	5,0	0,7
Cádmio, Cd ²⁺	0,2	0,005
Chumbo, Pb ²⁺	0,5	0,01
Cobre, Cu ²⁺	1,0	2,0
Mercúrio, Hg ²⁺	0,01	0,001
Manganês, Mn ²⁺	0,5	0,05
Níquel, Ni ²⁺	2,0	-
Zinco, Zn ²⁺	5,0	-

2.2 CÁDMIO

O cádmio foi descoberto em 1817 pelo químico Friedrich Strohmeyer, professor de química e farmácia da Universidade de Göttingen, Alemanha, ao trabalhar com carbonato de zinco (ZnCO₃), este cientista percebeu a presença de uma substância inesperada. Posteriormente, ele concluiu que se tratava de um novo elemento, ainda desconhecido. O elemento foi batizado como cádmio por ter sido extraído da cadmia, designação utilizada para o minério rico em carbonato de zinco [5, 6].

O cádmio é um metal de transição de coloração cinza claro. Seu íon mais estável é a espécie divalente. Este elemento ocupa o 67º lugar na ordem de abundância de elementos químicos que compõem a crosta terrestre, não possuindo função biológica e sendo altamente tóxico aos homens, plantas e animais, no entanto os níveis naturais de cádmio encontrados não causam toxicidade aguda.

O cádmio é um elemento raro e não ocorre na natureza na forma pura. A concentração comum deste elemento na crosta da terra é de aproximadamente 0,15 - 0,2 mg/kg. O principal mineral de cádmio é a greenoquita, o sulfeto de cádmio que se encontra em pequenas quantidades no solo, usualmente associada aos minérios de zinco, especialmente a esfalerita e galena [7, 8].

O cádmio é encontrado em minas de zinco (constituindo mais de 1% do conteúdo dos metais de tais minas), chumbo e cobre. A origem antropogênica da contaminação por cádmio é normalmente de 3 a 10 vezes superior à contaminação natural.

Em virtude do seu baixo ponto de ebulição e alta pressão de vapor em relação aos metais com os quais é encontrado, o cádmio se volatiliza durante a fusão e se condensa na forma de partículas finas que reagem imediatamente com o oxigênio, transformando-se em óxido de cádmio, forma inalável e extremamente tóxica. Este elemento emite vapores, mesmo quando em temperaturas inferiores ao seu ponto de ebulição. Em seu estado sólido é insolúvel na água e nos solventes orgânicos usuais, sofrendo oxidação na presença de ar e umidade [9].

O cádmio não está, normalmente, presente no ambiente como um metal puro, mas como um mineral combinado com outros elementos, como, com o oxigênio na forma de óxido, com o cloro sob a forma de cloretos e com enxofre na forma de sulfatos e sulfetos. Ele também se apresenta na forma

complexada, com óxidos, sulfetos e carbonatos de zinco, chumbo e cobre. As estruturas mais solúveis encontradas são sulfatos e cloretos [10].

Fontes naturais de contaminação desse elemento são constituídas pelas emissões de gases de atividades vulcânicas, queima de florestas e transporte pelo vento de partículas de fuligem e solo [11]. As principais fontes de contaminação se dão por atividades antrópicas, como: queima de carvão mineral, descarte inadequado de resíduos industriais e domésticos, processos de mineração e refino de metais. Outra fonte importante de contaminação dá-se pela incorporação de fertilizantes que contem o cádmio como impureza. Estudos sobre os rejeitos de cádmio mostram que cerca de 30 mil toneladas do elemento são lançadas por ano no meio ambiente [10].

O consumo de cádmio e o seu uso têm variado muito, principalmente nestes últimos anos. Seu uso em baterias tem superado os usos mais tradicionais, como pigmentos, estabilizadores e recobrimentos. Um dos principais usos industriais do cádmio deve-se ao seu baixo ponto de fusão (320,9 °C), sendo utilizado em ligas metálicas que requeiram essa característica, oferecendo baixo ponto de fusão, baixo coeficiente de fricção e alta resistência à fadiga. É utilizado também na galvanoplastia e construção de baterias, juntamente com o níquel. É no setor de baterias que é empregada a maior parte do cádmio utilizado na indústria. No entanto, mudanças estão sendo notadas neste ramo [11-13].

As baterias de níquel-cádmio (Ni/Cd) estão sendo gradativamente substituídas pelas baterias de níquel metal hidreto (NiHM), principalmente devido à alta toxicidade do cádmio e pelo risco apresentado no descarte final, que estando ao alcance da maioria da população acaba não tendo uma destinação adequada, sendo colocado na maioria das vezes no lixo doméstico [11-13].

Por ser considerado um elemento persistente, o cádmio pode acumular-se em plantas e animais, atingindo o homem e, à semelhança do que acontece na cadeia alimentar, acumular-se no organismo humano por longo tempo principalmente, nos rins e fígado, onde foi detectado que sua meia vida biológica é de aproximadamente 10 anos. Outros estudos mostram que a meia vida deste elemento pode variar ainda mais, chegando aos 40 anos nos organismos [14- 19].

2.3 REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

Por não serem biodegradáveis, os metais pesados não são removidos nos tratamentos biológicos convencionais, de forma que no tratamento de efluentes contendo esses contaminantes são utilizados processos físico-químicos, sendo os mais comuns são: precipitação química, coagulação-floculação, flotação, troca iônica, processos eletroquímicos e processos com membranas.

Os processos físico-químicos apresentam vantagens operacionais frente aos processos convencionais de tratamento de efluentes, tais como: baixo tempo de residência, facilidade de operação e controle, os sistemas são compactos, possibilidade de associação de duas ou mais técnicas e

capacidade de operação em diferentes faixas de temperatura. Todavia, ainda existem limitações, principalmente os elevados custos de operação decorrentes do uso de aditivos e do gasto energético e a necessidade de se dispor o lodo formado [20-22].

Além destes fatores, cada técnica apresenta suas particularidades, de forma que a escolha do processo a ser empregado depende de parâmetros operacionais (concentração do contaminante, eficiência de remoção desejada, pH, etc.) e econômicos. As principais técnicas para a remoção de metais pesados de águas residuárias são: precipitação química, coagulação-floculação, flotação, troca iônica, adsorção, biosorção, técnicas eletroquímicas e processos com membranas.

A precipitação química é uma técnica amplamente utilizada na remoção de metais pesados de efluentes industriais. O princípio desta técnica consiste na elevação do pH do meio, em torno de 11, o que acarreta a precipitação de hidróxidos metálicos. Esta técnica é adequada para a remoção de metais em concentrações na faixa entre 100 e 1000 mg/L. As principais vantagens proporcionadas são a simplicidade do processo e os baixos custos operacionais envolvidos. Entretanto, não se alcança a remoção total da espécie metálica dissolvida na fase aquosa. Conseqüentemente, em determinados casos, a concentração residual de metal pode ser superior aos limites impostos pela legislação ambiental, o que demandaria um tratamento complementar posterior [20].

Apesar de apresentarem princípios diferentes, por serem complementares, as técnicas de coagulação e floculação costumam ser abordadas em conjunto. A coagulação consiste na desestabilização de partículas coloidais carregadas, por meio do uso de agentes coagulantes, acarretando sua coalescência e formação de flocos. Por sua vez, na floculação, com o auxílio de agentes floculantes, tem-se o crescimento destes flocos e sua conseqüente sedimentação. Em função do sistema, pode-se empregar um único composto que desempenhará o papel de coagulante e floculante, ou compostos distintos para cada uma das etapas.

Em comparação com a precipitação química, a coagulação-floculação permite a remoção de metais em concentrações inferiores a 100 mg/L ou superiores a 1000mg/L. Além disso, têm-se melhores estabilidade e decantabilidade do material particulado, com a formação de lodo com menor teor de água. Porém, a coagulação-floculação apresenta desvantagens, como os custos operacionais mais elevados, em função do uso de aditivos químicos [20].

Em função das características do efluente, a flotação pode ser empregada após o processo de coagulação-floculação, de forma que, em contato com o ar, os flocos formados ascendam para a superfície do líquido. Outra possibilidade consiste no uso de materiais adsorventes, sobre a superfície dos quais ocorre à adsorção dos metais. Dentre os adsorventes utilizados, tem-se zeólitas, biosurfactantes e carvão ativo. As principais vantagens do emprego da flotação são: baixo custo do material adsorvente, grande eficiência de remoção em efluentes com concentrações iniciais de metais

na faixa entre 50 e 500 mg/L, possibilidade de separação em pH inferior ao da precipitação química, baixo tempo de retenção hidráulica e baixo custo operacional [20-22].

No processo de troca iônica tem-se uma troca reversível de íons entre uma fase sólida e uma fase líquida. Desta forma, à medida que os íons de metais pesados são removidos para a fase sólida, outros cátions, como H^+ e Na^+ são transferidos para o efluente [23]. Em geral, a troca iônica é eficiente na remoção de metais em concentrações inferiores a 10 mg/L, podendo estender esta eficiência a concentrações superiores a 100 mg/L.

Ao se comparar com as demais técnicas de remoção de metais pesados, a troca iônica apresenta as seguintes vantagens: não há produção de lodo (resíduo sólido), menores tempos de operação e os sistemas são compactos. Entretanto, este processo apresenta algumas limitações, tais como: a importância de um pré-tratamento eficiente do efluente para remoção de material particulado e os altos custos das resinas e operacionais. Tendo em vista os altos custos das resinas de troca iônica, uma alternativa reside no emprego de trocadores de íons naturais, de baixo custo e alta disponibilidade [23, 24].

A adsorção é um processo de transferência de massa no qual a espécie a ser removida é transferida da fase líquida (efluente) para a superfície de um sólido, ao qual se liga por interações físicas e/ou químicas. Em função de sua elevada área superficial e alta capacidade de adsorção, o carvão ativo é o adsorvente mais empregado na remoção de metais pesados. Todavia, o carvão ativo consiste em um material de custo relativamente alto, principalmente os tipos de melhor qualidade, uma característica que não o torna atrativo para uso industrial. Além disto, as técnicas de regeneração do carvão ativo (química e térmica) são onerosas, acarretam uma perda considerável de capacidade adsorvente e geram efluentes [20, 25, 26].

Com o intuito do desenvolvimento de processos com alta eficiência e de baixo custo, na remoção de metais pesados já foram reportados o emprego de rejeitos agrícolas (cascas de laranja, avelã e soja), subprodutos industriais (borras, lodos e escória de fornos) e argilas. Apesar de apresentarem um futuro promissor, os adsorventes de baixo custo, geralmente, apresentam baixa capacidade de adsorção, de forma que grandes quantidades destes são necessárias no tratamento de efluentes [20, 25, 26].

A biosorção consiste na adsorção em biomassa (viva ou morta) e emprega desde microrganismos até plantas aquáticas. De uma forma genérica, o termo biosorção engloba diferentes processos metabólicos independentes, que ocorrem na parede celular, tais como: adsorção física e química, interações eletrostáticas, troca iônica, complexação, quelação e microprecipitação. Assim, estes processos diferem do metabolismo oxidativo (biodegradação). As principais vantagens da biosorção são as altas seletividade e eficiência e o baixo custo [26].

As técnicas eletroquímicas, como eletrólise e precipitação eletroquímica, também merecem a atenção dos pesquisadores. Apesar dos altos custos energéticos envolvidos, essas técnicas despontam como alternativas para a remoção de metais pesados, principalmente frente ao grande volume de lodo gerado com uma carga tóxica significativa nos processos de precipitação química e coagulação-floculação. A eletrólise é um processo que emprega corrente elétrica para a ocorrência de reações de oxidação-redução, de forma que na região catódica tem-se a redução dos íons metálicos em solução. Apesar do gasto energético, uma vantagem deste processo está na possibilidade de remoção de metais em uma grande faixa de concentração, de valores inferiores a 10 mg/L a concentrações maiores que 2000 mg/L [27-29].

A eletrofloculação combina a aplicação de potencial elétrico e a precipitação química. A vantagem deste processo reside no fato que os metais pesados são removidos através de reações de oxidação-redução em uma célula eletroquímica sem a necessidade de adição contínua de reagentes químicos, minimizando os custos com reagentes. Dependendo das características dos eletrodos, a precipitação eletroquímica pode ser realizada em meio ácido ou em meio básico [30-32].

2.4 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS NA REMOÇÃO DE CÁDMIO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

Uma membrana pode ser definida como uma barreira seletiva, sólida ou líquida, que separa duas fases e restringe o transporte de uma ou várias espécies químicas de uma maneira específica. Este transporte tanto pode ocorrer por difusão ou convecção, induzido por um gradiente de pressão, concentração, temperatura ou potencial elétrico [33].

Segundo Lonsdale [34] os primeiros estudos empregando membranas datam de 1748, tendo sido realizados por Nollet e Dutrochet. Desde então vários outros pesquisadores contribuíram para o desenvolvimento destes processos. Em decorrência, no início do século XX teve início a produção de membranas microporosas de nitrato de celulose em escala comercial, porém com uso inicial limitado a aplicações de laboratório.

As principais vantagens associadas a estes processos são: baixo consumo energético, ausência de aditivos químicos, os sistemas são compactos, fácil ampliação de escala, emprego em sistemas contínuos ou em bateladas e possibilidade de combinação com outros processos. Entretanto, esta tecnologia ainda apresenta alguns inconvenientes a serem contornados, tais como: baixo fluxo permeado, curta vida útil da membrana e baixa seletividade para determinadas separações. Nesse sentido, verifica-se um grande investimento em pesquisa e desenvolvimento de novos materiais formadores de membranas.

Em escala comercial, as membranas mais utilizadas são constituídas por polímeros sintéticos, sendo denominadas membranas poliméricas. Estas podem ser classificadas de inúmeras formas, sendo

que a classificação de acordo com sua estrutura (morfologia) é a mais empregada, visto que o mecanismo de separação e, conseqüentemente, sua aplicação são função da morfologia. De acordo com esta classificação, as membranas são subdivididas em: porosas e densas. Nas membranas porosas, o transporte de substâncias ocorre através dos poros. Estas podem ser classificadas em simétricas e assimétricas. As membranas simétricas não apresentam variação significativa de tamanho de poro ao longo da espessura da membrana. Por sua vez, as membranas assimétricas apresentam um gradiente de porosidade ao longo de sua espessura.

As membranas densas não apresentam poros. O transporte de substâncias através da matriz polimérica é feito por um mecanismo de sorção-difusão, sendo sua seletividade função da mobilidade dos permeantes e de sua afinidade química com o material formador da membrana. Estas podem ser classificadas em: homogêneas (a membrana é constituída por um mesmo material), integral (uma fina camada densa que é responsável pela seletividade suportada sobre a estrutura porosa que confere resistência mecânica à membrana) e composta (formada por uma membrana porosa recoberta por um filme denso de outro polímero).

Na Tabela 2, são apresentados os principais processos com membranas, as respectivas estruturas morfológicas das membranas empregadas e os mecanismos básicos de separação. Desses processos, três são empregados na remoção de metais pesados de águas residuárias: eletrodialise, nanofiltração e osmose inversa.

Tabela 2 - Características dos principais processos de separação com membranas.

Processo	Estrutura da membrana	Força-motriz	Fator de separação
Microfiltração	Porosa	Diferença de pressão (0,5 – 2 atm)	Retenção por tamanho
Ultrafiltração	Porosa	Diferença de pressão (1 – 7 atm)	Retenção por tamanho
Nanofiltração	Porosa	Diferença de pressão (5 – 25 atm)	Retenção por tamanho
Osmose inversa	Densa	Diferença de pressão (15 - 80 atm)	Sorção-difusão
Diálise	Porosa	Diferença de concentração	Difusão nos poros
Eletrodialise	Porosa	Diferença de potencial elétrico	Carga elétrica
Permeação de gases	Densa	Diferença de pressão parcial	Sorção-difusão
Pervaporação	Densa	Diferença de pressão parcial	Sorção-difusão

A eletrodialise é uma técnica com membranas na qual espécies ionizadas em solução permeiam por membranas trocadoras de íons (catiônicas e aniônicas) sob a ação de um campo elétrico. A principal vantagem deste processo reside na produção de uma corrente aquosa praticamente isenta de metais pesados e uma corrente de descarte extremamente concentrada. Porém, esta técnica apresenta

limitações, como a necessidade de uma corrente de alimentação sem a presença de material particulado, custos de equipamentos e operacional e a baixa eficiência para soluções com concentrações superiores a 100 mg/L [35].

A nanofiltração é um processo que emprega membranas porosas, nas quais a separação ocorre basicamente pela rejeição do cátion de metal pesado em função de seu tamanho. O diâmetro do íon é maior que o diâmetro médio dos poros. Já na osmose inversa, a separação ocorre por um mecanismo de sorção-difusão do solvente através da membrana e rejeição do cátion metálico. Operacionalmente, a única diferença entre esses processos está na faixa de pressão aplicada. De acordo com Qdais e Moussa [36] pesquisas têm indicado que a aplicação da osmose inversa e da nanofiltração no tratamento de efluentes demonstra-se extremamente promissora no sentido de redução dos custos operacionais, conservação de recursos naturais e aumento na eficiência de remoção de poluentes.

Além disto, cabe destacar que os processos osmose inversa e a nanofiltração não requerem o uso de aditivos químicos, que acabam por se tornar uma fonte de contaminantes secundários [37]. Da mesma forma, o lodo gerado, em processos como a precipitação química, a demanda investimento de recursos para seu tratamento e a disposição final. Outra vantagem associada à nanofiltração e a osmose inversa é a possibilidade de se recuperar os metais ao final do processo.

Qdais & Moussa [36] realizaram um estudo comparativo com soluções de sulfato de cádmio, sulfato de cobre e a mistura sulfato de cádmio e sulfato de cobre, utilizando membranas de osmose inversa e de nanofiltração. Os resultados mostraram que ambas as membranas foram eficientes na remoção de cádmio e cobre. A média do percentual de remoção de cobre foi em torno de 97% no sistema de osmose inversa e a rejeição no sistema de nanofiltração de 84% e 96%.

Zuo *et al.* [38] estudaram processos múltiplos com membranas combinados ao pré-tratamento físico-químico na indústria de galvanização com o objetivo de separar seletivamente os metais pesados presentes no efluente e reduzir custos, além de diminuir os efeitos ocasionados pela presença desses contaminantes no ambiente. Os processos foram divididos em três etapas: os processos de microfiltração e ultrafiltração foram aplicados para separar possíveis suspensões orgânicas, depois o processo de eletrodialise foi utilizado para remover os sais, e por último os processos de nanofiltração e osmose inversa, realizados separadamente para aumentar a taxa de recuperação da água. A eletrodialise demonstrou um excelente desempenho, alcançando-se rejeições acima de 97%. O permeado obtido da eletrodialise foi utilizado como alimentação nos processos de nanofiltração e osmose inversa. Os resultados mostraram que a nanofiltração foi mais efetiva quanto à separação seletiva entre os íons univalentes e bivalentes, sendo obtido maior fluxo em pressões mais baixas. De um modo geral, a osmose inversa apresentou melhor desempenho sobre a rejeição de sais.

Na Tabela 3, a seguir, são apresentadas mais pesquisas relacionando a remoção de alguns metais tóxicos de águas residuárias em relação aos processos citados anteriormente.

Tabela 3 – Remoção de metais tóxicos empregando processos com membranas

Autores referenciados	Processos	Metais removidos
Lohokare <i>et al.</i> , 2008 [39]	Ultrafiltração	As ³⁺
Huang <i>et al.</i> , 2019 [40]	Ultrafiltração	Cd ²⁺
Garba <i>et al.</i> , 2019 [41]	Ultrafiltração	Cd ²⁺ , Cu ²⁺
Koli & Singh, 2023 [42]	Ultrafiltração/nanofiltração	Cd ²⁺ , Cu ²⁺
Wang <i>et al.</i> , 2020 [43].	Nanofiltração	Cu ²⁺
Trus <i>et al.</i> , 2020 [44]	Nanofiltração	Cu ²⁺ ,
Pezeshki <i>et al.</i> , 2023 [45]	Nanofiltração/Osmose inversa	As ³⁺
Caprarescu <i>et al.</i> , 2014 [46]	Eletrodialise	Cu ²⁺
Omran <i>et al.</i> , 2024 [47]	Eletrodialise	Cu ²⁺
Nthwane <i>et al.</i> , 2024 [48]	Osmose inversa	Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺
Kheriji <i>et al.</i> , 2015 [49]	Osmose inversa	Cd ²⁺
Sahebjamee <i>et al.</i> 2019 [50]	Osmose inversa	Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺
Momtazan <i>et al.</i> , 2018 [51]	Osmose inversa	Cd ²⁺
Lumani Kaepula <i>et al.</i> , 2022 [52]	Osmose inversa	Cr ³⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , As ³⁺ Ni ²⁺ , Sb ⁺³

2.5 PROCESSOS ELETROLÍTICOS NA REMOÇÃO DE CÁDMIO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

Uma célula eletroquímica é um dispositivo que utiliza reações de óxido-redução para produzir a interconversão de energia química e elétrica. É chamada célula eletrolítica quando energia elétrica proveniente de uma fonte externa é empregada para produzir reações químicas. Processos eletroquímicos são largamente utilizados para a remoção de metais. A célula eletroquímica é a base do processo, consistindo em um anodo e um catodo, imersos em uma solução. Quando a corrente é aplicada sobre a célula, os metais vão se depositando sobre o catodo, obtendo assim a separação. A recuperação eletroquímica de metais envolve basicamente duas etapas: a eletrodeposição do metal, seguido por alguma forma de reextração para removê-los do catodo. O processo de reextração pode ser efetuado por dissolução química ou eletroquímica, por eletrólise extrativa ou reversão da polaridade do eletrodo [53].

Dutra *et al.* [54] utilizaram um catodo de carbono vítreo reticulado em fluxo para o tratamento de soluções aquosas contendo cádmio na concentração usual encontrada em efluentes de indústrias metalúrgicas (15 a 100 ppm). Foi possível o tratamento de 2 litros de solução com uma concentração inicial de 210 mg/L chegando a uma concentração final de 0,1 mg/L. Elsherief [28] descreve a remoção de cádmio de resíduos líquidos sintéticos por eletrodeposição do cádmio em eletrodos tridimensionais de aço em espiral. Neste trabalho foi alcançada uma remoção de cádmio de 30% de uma solução diluída ácida.

Grau e Bisang [55] realizaram um estudo sobre a remoção de cádmio em soluções aquosas diluídas. Os autores citam três fatores para a eficiência da remoção do metal: boa condição de transferência de massa do eletrodo de cilindro rotativo; grande área superficial das estruturas expandidas; promoção de turbulência, entretanto, como desvantagem do processo é citada o alto consumo de energia.

3 MATERIAIS E METÓDOS

3.1 MATERIAL

Os efluentes sintéticos avaliados consistiram de soluções aquosas de cloreto de cádmio (CdCl_2) para os ensaios de eletrodeposição e de sulfato de cádmio (CdSO_4) para os ensaios de osmose inversa.

3.2 SISTEMA DE FILTRAÇÃO TANGENCIAL

A membrana comercial empregada é composta de poliamida, modelo 4040-X201-TSA, fabricada por TriSep Corporation. As condições operacionais recomendadas pelo fabricante são: pressão de operação de 7 a 21 bar, temperatura de operação de 2 a 45 °C e pH de operação de 2 a 11. Na Figura 1 é apresentado o sistema de filtração tangencial utilizado nos experimentos. O sistema apresenta um módulo de filtração tangencial para membrana plana, sendo que a área efetiva de permeação é de 77,2 cm².

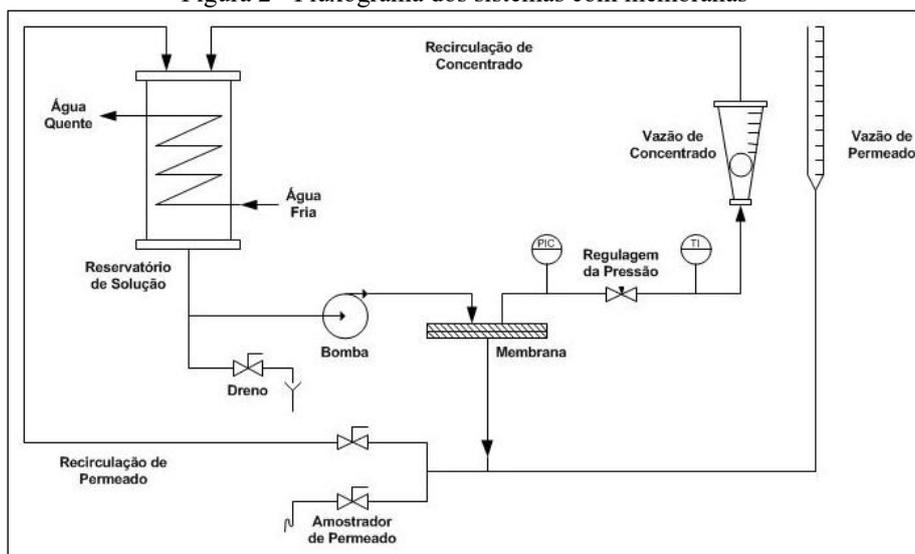
Figura 1 – Sistema de filtração tangencial utilizado



Na Figura 2 é apresentado o fluxograma de operação do sistema de filtração, que é formado por um tanque de alimentação (capacidade de cinco litros), retificador de corrente, rotâmetro, manômetro, termômetro, indicador de vazão de permeado e bomba centrífuga.

Durante a operação do sistema realiza-se a pressurização do sistema de forma gradativa. A velocidade de rotação da bomba é ajustada pelo retificador de corrente. Com o auxílio de uma válvula contrapressão faz-se a regulagem de pressão no sistema. A partir do controle do retificador de corrente e da válvula de contrapressão é possível regular a vazão de alimentação e a pressão de operação.

Figura 2 - Fluxograma dos sistemas com membranas



A manutenção da temperatura do sistema era feita através de circulação de água e durante a operação, procurou-se controlar o aumento de temperatura, que ocorre devido ao bombeamento e atrito, assim há um resfriamento com fluxo de água em uma serpentina de inox no tanque de alimentação, evitando assim que oscilações de temperatura interfiram no processo de separação. O sistema permite a operação em batelada (com recirculação da corrente de concentrado) e contínuo (com descarte da corrente de concentrado). Na operação do sistema é possível recolher uma amostra de permeado e medir sua vazão.

Os métodos analíticos para determinação das concentrações de metais tanto na alimentação como no permeado e concentrado foram medições de condutividades, pH e análises de absorção atômica e cromatografia de íons.

A forma de avaliação do efeito do desempenho da membrana foi realizada através dos cálculos de rejeição do metal e da determinação do fluxo permeado. A rejeição foi calculada segundo a equação a seguir, a qual indica o percentual de soluto retido pela membrana.

$$R(\%) = \left[1 - \frac{C_p}{C_f} \right] \cdot 100$$

Onde:

$R(\%)$ = rejeição percentual do soluto (%),

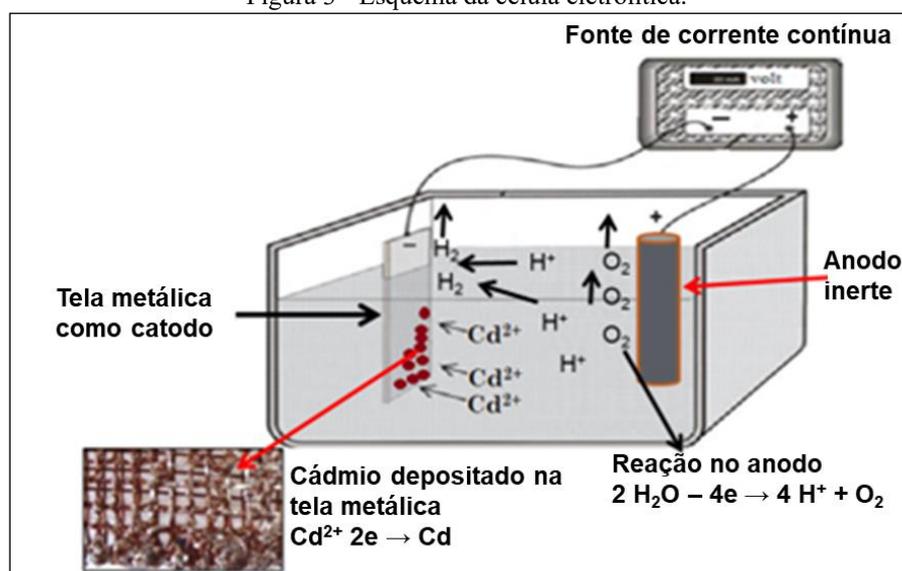
C_f = concentração de soluto na alimentação (mg/L),

C_p = a concentração de soluto no permeado (mg/L).

3.3 SISTEMA ELETROLÍTICO

A célula eletrolítica montada neste estudo é formada por um anodo de platina e um catodo de aço-carbono sob a forma de tela metálica. Agitação foi empregada neste processo, para isso utilizou-se de um agitador magnético. Para a aplicação da tensão na célula, fez-se o uso de uma fonte de alimentação de corrente contínua. O procedimento foi realizado a temperatura e pressão ambiente e não foi feito controle de temperatura nem de pH das soluções durante o processo de remoção. O recipiente onde ocorreu o processo eletroquímico possui volume de 280 mL, sendo que os volumes de solução empregada foram de 250 mL. O esquema da célula é apresentado na Figura 3.

Figura 3 - Esquema da célula eletrolítica.



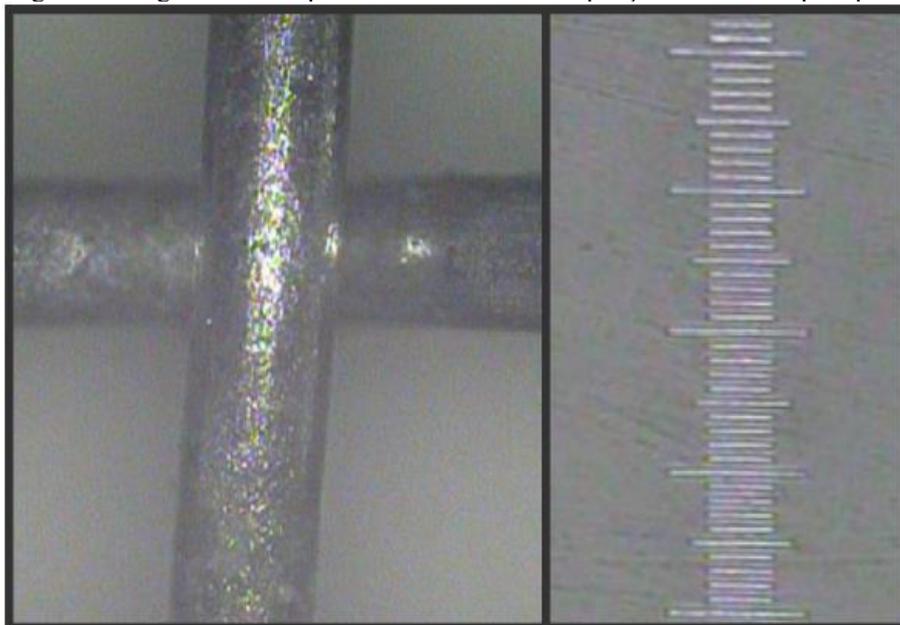
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 REMOÇÃO DE CÁDMIO POR ELETRODEPOSIÇÃO

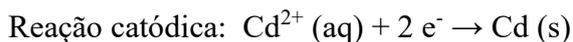
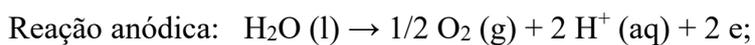
Nos experimentos de eletrodeposição foram testadas as soluções com volume de 250 mL e com concentrações de cádmio iguais a 500, 250 e 50 mg/L. Os resultados experimentais utilizados nesse item foram obtidos através de um estudo prévio realizado por Fernandes [6, 56].

O sistema eletrolítico empregou como anodo uma placa de platina com área superficial de 7 cm². Como catodos foram empregados eletrodos de aço-carbono que corresponderam às telas com fios trançados, cujos diâmetros variaram entre 0,10 e 0,15 mm. A Figura 4 apresenta a imagem dos fios que compõe a tela com ampliação microscópica. Em todos os experimentos, a diferença de potencial aplicada foi de 20 V.

Figura 4- Imagem dos fios que formam a tela com ampliação ao microscópio óptico.

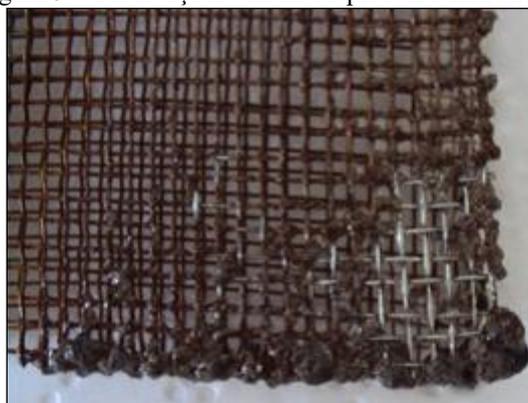


As principais reações eletroquímicas envolvidas na eletrodeposição são:

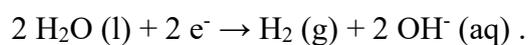


Na Figura 5 é possível observar os resultados do processo eletroquímico a deposição de cádmio no catodo.

Figura 5 - Observações visuais do processo eletrolítico.

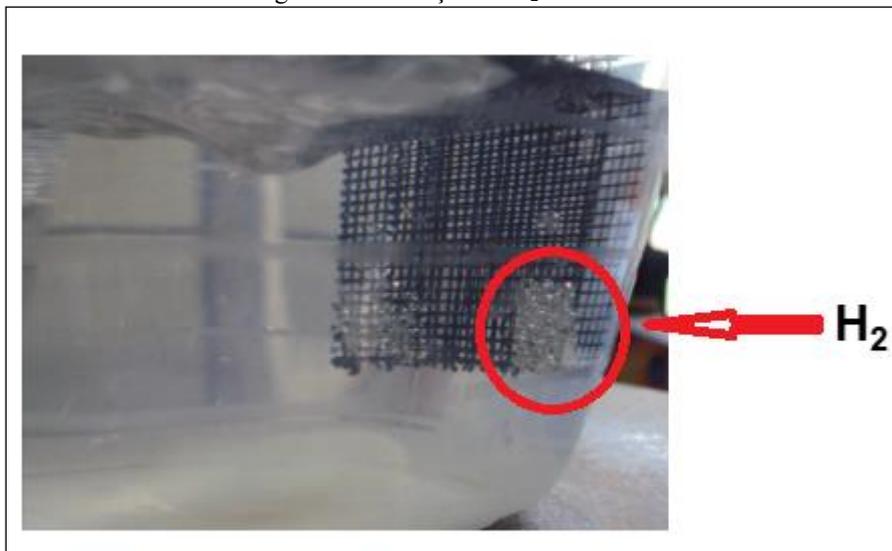


Além das reações principais, durante o processo eletrolítico também se observa a formação de gás hidrogênio no catodo, de acordo com a reação química:



Essa reação apesar de secundária ocorreu devido à baixa concentração de íons em solução, o que acarretou uma baixa velocidade de eletrodeposição, permitindo assim a eletrodeposição do metal. Na Figura 6, pode-se observar a formação de gás hidrogênio no catodo.

Figura 6 - Formação de H_2 no catodo.



Nos experimentos, fixou-se a diferença de potencial aplicado (20 V). Assim, em função das concentrações das soluções, observa-se formação de diferentes valores de intensidade de corrente elétrica. Esse fato decorreu da presença de íons em solução, pois a intensidade de corrente elétrica é função da condutividade elétrica do meio. Os experimentos visaram analisar as influências da intensidade de corrente aplicada, do tempo de eletrodeposição e da área de catodo para as diferentes soluções de íons cádmio.

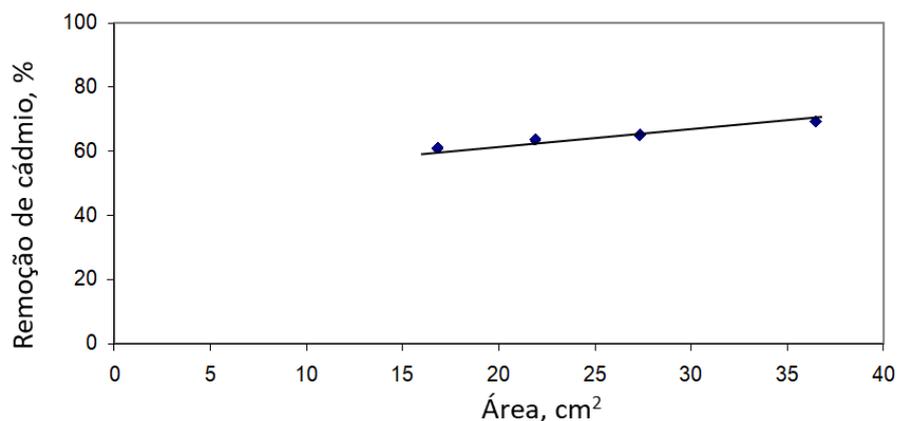
Na Tabela 4 são apresentados os resultados obtidos para a solução de concentração inicial de 500 mg/L. Ao se comparar os resultados obtidos nos experimentos de 1 a 4, observa-se que o aumento da área superficial de catodo acarretou um aumento da deposição de cádmio, mantidos constantes os demais parâmetros. Esses resultados podem ser visualizados no gráfico da Figura 7.

Ao se comparar os resultados obtidos entre os pares de experimentos 1-5 e 2-6, verifica-se que o aumento da intensidade de corrente elétrica aplicada acarretou o aumento da remoção percentual de cádmio. Da mesma forma, ao se comparar os resultados obtidos entre os experimentos 5 e 7, observou-se que o aumento do tempo de deposição acarretou uma maior deposição de cádmio. Os resultados da influência do tempo e da intensidade de corrente elétrica aplicada estão de acordo com os previstos pela Lei de Faraday, a partir da qual a massa de metal depositado é diretamente proporcional à corrente aplicada e ao tempo de eletrodeposição.

Tabela 4 - Resultados obtidos para a concentração inicial de Cd^{2+} igual a 500 mg/L.

Ensaio	Área, cm^2	Tempo, min	Tensão, V	Corrente, A	Concentração final, mg/L	Remoção, %
1	36,44	90	20	0,08	159,83	69,1
2	27,33	90	20	0,08	180,15	65,1
3	21,86	90	20	0,08	184,29	63,5
4	16,78	90	20	0,08	197,47	60,9
5	36,44	95	30	0,15	16,52	96,7
6	27,33	95	30	0,15	67,05	86,5
7	36,44	120	30	0,15	10,03	98,0

Figura 7 - Influência da área de catodo sobre a remoção percentual de íons cádmio em solução.



Na Tabela 5 são apresentados os resultados obtidos para a solução de concentração inicial de 250 mg/L. Ao se comparar os resultados obtidos nos pares de experimentos 1-2 e 3-4, observa-se que o aumento na área de catodo acarretou uma maior eletrodeposição do cádmio, mantidos constantes o tempo e a intensidade de corrente. A influência do tempo pode ser vista ao se comparar os experimentos 3 e 5, nos quais o aumento do tempo acarretou a maior formação de cádmio metálico.

Tabela 5 - Resultados obtidos para a concentração inicial de Cd^{2+} igual a 250mg/L.

Ensaio	Área, cm^2	Tempo, min	Tensão, V	Corrente, A	Concentração final, mg/L	Remoção, %
1	36,44	90	20	0,06	45,00	82,5
2	27,33	90	20	0,06	65,27	74,6
3	36,44	80	30	0,09	69,26	71,1
4	27,33	80	30	0,09	74,96	68,7
5	36,44	120	30	0,09	48,15	79,9

Na Tabela 6 são apresentados os resultados obtidos para a solução de concentração inicial de 50 mg/L. Ao se comparar os resultados obtidos, observa-se que o aumento na área de catodo acarretou uma maior eletrodeposição do cádmio, mantidos constantes o tempo e a intensidade de corrente.

Tabela 6 - Resultados obtidos para a concentração inicial de Cd^{2+} igual a 50mg/L.

Ensaio	Área, cm^2	Tempo, min	Tensão, V	Corrente, A	Concentração final, mg/L	Remoção, %
1	36,44	90	20	0,04	15,57	66,3
2	27,33	90	20	0,04	20,73	55,1

Em função das limitações do aparato experimental empregado e da concentração da solução, observa-se que à medida que se reduz a concentração de cádmio em solução, há uma redução da remoção alcançada. Desta forma, o sistema eletrolítico possibilitou melhores resultados para os ensaios com concentração de 500 mg/L, nos quais foi possível alcançar os maiores valores de intensidade de corrente (0,15 A) e de remoção, chegando-se a 98%. Já o experimento com concentração de 50 mg/L, levou aos menores valores de intensidade de corrente aplicada (0,04 A) e uma remoção máxima de 66,3%.

4.2 REMOÇÃO DE CÁDMIO POR OSMOSE INVERSA

Os experimentos de osmose inversa foram realizados no sistema de filtração tangencial. Nesse sistema, três litros da solução de alimentação foram processados em batelada, com reciclo do concentrado e recolhimento do permeado. Buscou-se avaliar uma faixa de concentrações iniciais de 5 a 1500 mg/L. Em todos os experimentos, o sistema foi operado com vazão de alimentação de 1 L/min e a pressão de 10 bar.

Na Tabela 7 são apresentados os resultados de concentração da corrente permeado e de rejeição (remoção) para as diferentes concentrações iniciais avaliadas.

Tabela 7 - Resultados obtidos nos experimentos de osmose inversa.

Concentração inicial (mg/L)	Concentração do permeado (mg/L)	Rejeição (%)
4,49	0,17	96,1
15,77	0,39	97,5
153,6	0,70	99,5
490	1,43	99,7
680	2,25	99,6
1430	5,30	99,7

Nos gráficos das Figuras 8 e 9 são observados os perfis de concentração do permeado e da rejeição em função da concentração inicial. Das análises desses gráficos pode-se constatar que a concentração do permeado aumenta em função do aumento da concentração de alimentação. Entretanto, ao se observar o perfil da rejeição, verifica-se que para concentrações de alimentação inferiores a 100 mg/L, a rejeição aumenta em função da concentração de alimentação. A partir de 100 mg/L, a rejeição mantém-se praticamente constante, variando entre 99,5 e 99,7.

Figura 8 - Concentração do permeado em função da concentração de alimentação.

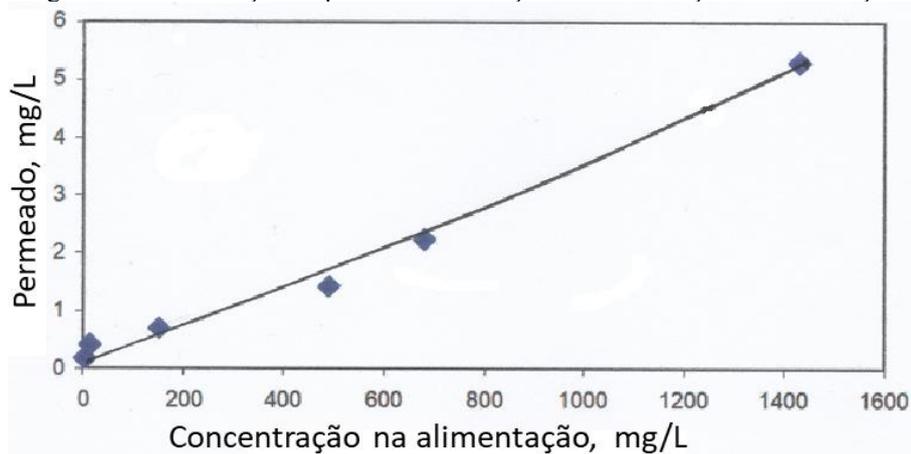
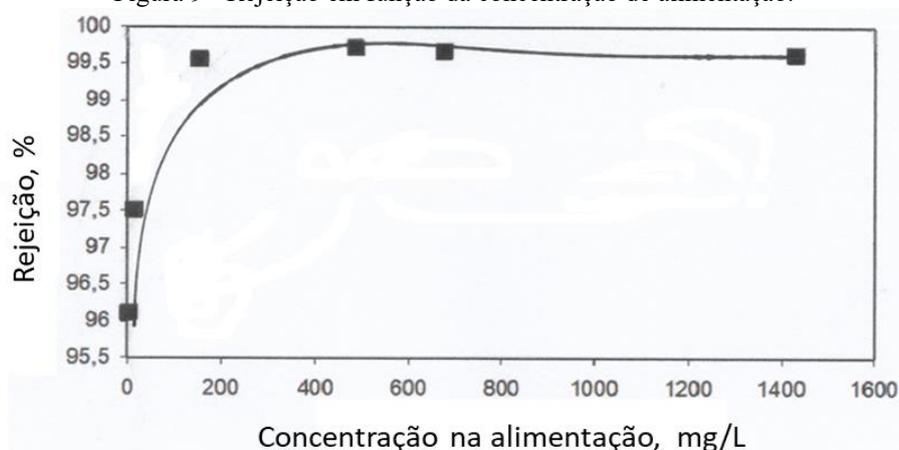


Figura 9 - Rejeição em função da concentração de alimentação.



5 CONCLUSÕES

Da análise dos resultados obtidos, pode-se constatar que o processo eletrolítico possibilitou elevados valores de remoção de cádmio para concentrações da ordem de 500 mg/L. Esse processo além de ser simples e não demandar o uso de aditivos químicos, tem a vantagem de possibilitar a recuperação do cádmio em sua forma metálica. O maior inconveniente é que sua eficiência é diretamente proporcional à condutividade elétrica do meio e para soluções de baixas concentrações de metais, a reduzida condutividade se demonstra um impedimento.

O processo de osmose inversa demonstrou ser extremamente eficiente para baixas concentrações de cádmio em solução, atingindo-se remoções acima de 96% para concentrações da ordem de 5 mg/L. A principal vantagem desse processo é a obtenção de uma corrente tratada com concentrações inferiores a 0,2 mg/L adequando-se assim aos limites de descarte exigidos pela legislação ambiental.

Ao se analisar os dois processos, pode-se propor seu uso de forma complementar. Em uma primeira etapa o processo eletrolítico para a retirada da maior concentração de cádmio, seguido da osmose inversa para atingir valores aceitáveis pela legislação.



REFERÊNCIAS

1. Valls, M., & Lorenzo, V. (2002). Exploiting the genetic and biochemical capacities of bacteria for the remediation of heavy metal pollution. *FEMS microbiology Reviews*, 26(4), 327-338.
2. Baird, C. (2002). *Química Ambiental*. Tradução: Receio, MAL & Carrera, LCM, 2 Edição.
3. Ahmad, S., Khan, H., Shahab, U., Rehman, S., Rafi, Z., Khan, M. Y., & Uddin, M. (2017). Protein oxidation: an overview of metabolism of sulphur containing amino acid, cysteine *Front Biosci (Schol Ed)*, 9(1), 71-87.
4. Hawkes, S. J. (1997). What is a “heavy metal”? *Journal of Chemical Education*, 74, 11, 137419.
5. Mentch, R. L., & Lansche, A. M. (1958). *Cadmium: a materials survey*, Vol. 7881. US Government Printing Office, USA.
6. Mainier, F. B., Mainier, R. J., Oliveira, M. A. M., Fernandes, H. L. (2024). The use of cadmium in industrial segments leaves a trail of contaminations, *BI International*, Edition 1, 2 October, 1-43. <https://doi.org/10.9734/bpi/mono/978-93-48119-41-4>.
7. Sharma, H., Rawal, N., & Mathew, B. B. (2015). The characteristics, toxicity and effects of cadmium. *International journal of nanotechnology and nanoscience*, 3(10), 1-9.
8. Chuanwei, Z. H. U., Hanjie, W. E. N., Yuxu, Z. H. A. N. G., Yizhang, L. I. U., & Rongfei, W. E. I. (2015). Isotopic geochemistry of cadmium: a review. *Acta Geologica Sinica-English Edition*, 89(6), 2048-2057. <https://doi.org/10.1111/1755-6724.12616>.
9. Pallu, A. P. S. (2006). *Biossorção de cádmio por linhagens de Aspergillus sp*. Dissertação de Mestrado. Instituto de Agronomia, Universidade de São Paulo, Piracicaba.
10. Azevedo, B. S. M., Rizzo, A. C. L., Ferreira L. S. G., Sobral, L. G. S., Reichwald, D., Walchan G. M. (2008). Utilização da fibra da casca de coco verde como suporte para a formação de biofilme visando o tratamento de efluentes. *Série Tecnologia Ambiental*. 140 p. CETEM/MCT, Rio de Janeiro.
11. Guimarães, M. A., Santana, T. A., Silva, E. V., Zenzen, I. L., Loureiro, M. E. (2008). Toxicidade e tolerância ao cádmio em plantas. *Revista Trópica, Ciências Agrárias e Biológicas*, v. 2, p. 58-68.
12. ICdA. (2021). *Worldwide production, trade and consumption of cadmium*. International Cadmium Association, <https://www.cadmium.org/>.
13. Mines IB.(2020). *Indian Minerals, Yearbook 2019*, 58 th. Edition, Cadmium (Advance Release), Government of India, Ministry of Mines, Indian Bureau of Mines. <https://ibm.gov.in/writereaddata/files/08012020124215Cadmium2019>.
14. USGS (2024). *Mineral Commodity Sumaries 2024*, U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2024/mcs2024.pdf>.
15. Cullen, J. T., & Maldonado, M. T. (2012). Biogeochemistry of cadmium and its release to the environment. *Cadmium: from toxicity to essentiality*, 31-62. https://doi.org/10.1007/978-94-007-5179-8_2



16. Choppala, G., Saifullah, Bolan, N., Bibi, S., Iqbal, M., Rengel, Z. & Ok, Y. S. (2014). Cellular mechanisms in higher plants governing tolerance to cadmium toxicity. *Critical reviews in plant sciences*, 33(5), 374-391. <https://doi.org/10.1080/07352689.2014.903747>
17. Satarug, S. (2018). Dietary cadmium intake and its effects on kidneys. *Toxics*, 6(1), 15. <https://doi.org/10.3390/toxics6010015>.
18. Andjelkovic, M., Buha Djordjevic, A., Antonijevec, E., Antonijevec, B., Stanic, M., Kotur-Stevuljevic, J., & Bulat, Z. (2019). Toxic effect of acute cadmium and lead exposure in rat blood, liver, and kidney. *International journal of environmental research and public health*, 16(2), 274. <https://doi.org/10.3390/ijerph16020274>.
19. Kim, D. G., Kim, M., Shin, J. Y., & Son, S. W. (2016). Cadmium and lead in animal tissue (muscle, liver and kidney), cow milk and dairy products in Korea. *Food Additives & Contaminants: Part B*, 9(1), 33-37. <https://doi.org/10.1080/19393210.2015.1114032>.
20. Kurniawan, T. A., Chan, G. Y., Lo, W. H., & Babel, S. (2006). Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical engineering journal*, 118(1-2), 83-98. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.01.015>.
21. Tran, T. K., Chiu, K. F., Lin, C. Y., & Leu, H. J. (2017). Electrochemical treatment of wastewater: Selectivity of the heavy metals removal process. *International Journal of hydrogen energy*, 42(45), 27741-27748. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.156>.
22. Zhao, M., Xu, Y., Zhang, C., Rong, H., & Zeng, G. (2016). New trends in removing heavy metals from wastewater. *Applied microbiology and biotechnology*, 100, 6509-6518. <https://doi.org/10.1007/s00253-016-7646-x>.
23. Hubicki, Z., & Kołodyńska, D. (2012). Selective removal of heavy metal ions from waters and waste waters using ion exchange methods. *Ion exchange technologies*, 7, 193-240. <https://doi.org/10.5772/51040>.
24. Dabrowski, A., Hubicki, Z., Podkościelny, P., & Robens, E. (2004). Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere*, 56(2), 91-106. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.03.006>.
25. Babel, S., & Kurniawan, T. A. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of hazardous materials*, 97(1-3), 219-243. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00263-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00263-7).
26. Aksu, Z. (2005). Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process biochemistry*, 40(3-4), 997-1026. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.04.008>.
27. Chen, G. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and purification Technology*, 38(1), 11-41. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.10.006>.
28. Elsherief, A.E. (2003). Removal of cadmium from simulated wastewaters by electrodeposition on spiral wound steel electrode. *Electrochim Acta*, 48(18), 2667-2673. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(03\)00314-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00314-1).
29. Abbas, N.Z., & Abbar, A.H. (2020). Removal of cadmium from simulated wastewater using rotating tubular packed bed electrochemical reactor: optimization through response surface

- methodology. *Al-Qadisiyah Journal for Engineering Sciences*, 13(2), 91-98. <https://doi.org/10.30772/qjes.v13i2.651>.
30. Cerqueira, A., Russo, C., & Marques, M. R. C. (2009). Electroflocculation for textile wastewater treatment. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 26, 659-668. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322009000400004>.
31. Mainier, F. B., Leite, P. P. B., Reis, M. F., & Silva, T. T. (2016). Chromate and the environment: removal and utilization of industrial waste. *J. Chem*, 10, 147-152. <https://doi.org/10.17265/1934-7375/2016.03.006>.
32. Brahmi, K., Bouguerra, W., Harbi, S., Elaloui, E., Loungou, M., & Hamrouni, B. (2018). Treatment of heavy metal polluted industrial wastewater by a new water treatment process: ballasted electroflocculation. *Journal of hazardous materials*, 344, 968-980. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.11.051>.
33. Mulder, M. (2012). *Basic principles of membrane technology*. Springer science & business media. Kluwer academic Publishers, <https://doi.org/10.1007/978-94-009-1766-8>.
34. Lonsdale, H. K. (1982). The growth of membrane technology. *Journal of membrane science*, 10(2-3), 81-181. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)81408-8](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)81408-8).
35. Marder, L., Bernardes, A. M., & Ferreira, J. Z. (2004). Cadmium electroplating wastewater treatment using a laboratory-scale electro dialysis system. *Separation and Purification Technology*, 37(3), 247-255. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.10.011>.
36. Qdais, H. A., & Moussa, H. (2004). Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: a comparative study. *Desalination*, 164(2), 105-110. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(04\)00169-9](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(04)00169-9).
37. Alpatova, A., Verbych, S., Bryk, M., Nigmatullin, R., & Hilal, N. (2004). Ultrafiltration of water containing natural organic matter: heavy metal removing in the hybrid complexation-ultrafiltration process. *Separation and Purification Technology*, 40(2), 155-162. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2004.02.003>.
38. Zuo, W., Zhang, G., Meng, Q., & Zhang, H. (2008). Characteristics and application of multiple membrane process in plating wastewater reutilization. *Desalination*, 222(1-3), 187-196. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.149>.
39. Lohokare, H. R., Muthu, M. R., Agarwal, G. P., & Kharul, U. K. (2008). Effective arsenic removal using polyacrylonitrile-based ultrafiltration (UF) membrane. *Journal of Membrane Science*, 320(1-2), 159-166. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.03.068>.
40. Huang, J., Shi, L., Zeng, G., Li, H., Huang, H., Gu, Y., & Li, X. (2019). Removal of Cd (II) by micellar enhanced ultrafiltration: Role of SDS behaviors on membrane with low concentration. *Journal of cleaner production*, 209, 53-61. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.247>.
41. Garba, M. D., Usman, M., Mazumder, M. A. J., Al-Ahmed, A., & Inamuddin. (2019). Complexing agents for metal removal using ultrafiltration membranes: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 17, 1195-1208. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00861-5>.
42. Koli, M. M., & Singh, S. P. (2023). Surface-modified ultrafiltration and nanofiltration membranes for the selective removal of heavy metals and inorganic groundwater contaminants: a

- review. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 9(11), 2803-2829. <https://doi.org/10.1039/D3EW00266G>.
43. Wang, J., Yu, W., Graham, N. J., & Jiang, L. (2020). Evaluation of a novel polyamide-polyethylenimine nanofiltration membrane for wastewater treatment: Removal of Cu^{2+} ions. *Chemical Engineering Journal*, 392, 123769. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123769>.
44. Trus, I. M., Gomelya, M. D., Makarenko, I. M., Khomenko, A. S., & Trokhymenko, G. G. (2020). The study of the particular aspects of water purification from the heavy metal ions using the method of nanofiltration. *Natsional'nyi Hirnychiy Universytet. Naukovyi Visnyk*, (4), 117-123. <https://doi.org/10.33271/j.nyngu/2020-4/117>.
45. Pezeshki, H., Hashemi, M., & Rajabi, S. (2023). Removal of arsenic as a potentially toxic element from drinking water by filtration: a mini review of nanofiltration and reverse osmosis techniques. *Heliyon*, 9(3).
46. Caprarescu, S., Purcar, V., Sarbu, A., Radu, A. L., Ghiurea, M., & Maior, I. (2014). The use of electro dialysis for Cu^{2+} removal from wastewater. *Rev Roum Chim*, 59, 639-644.
47. Omran, K. A., Goher, M. E., & El-Shamy, A. S. (2023). Factors Affecting Electrodialysis Unit Performance in the Removal of Copper from Wastewaters and Aquatic Environment Treatment. *Egyptian Journal of Aquatic Biology & Fisheries*, 27(3). <https://doi.org/10.21608/ejabf.2023.298889>.
48. Nthwane, Y. B., Fouda-Mbanga, B. G., Thwala, M., & Pillay, K. (2024). A comprehensive review of heavy metals (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+}) removal from wastewater using low-cost adsorbents and possible revalorisation of spent adsorbents in blood fingerprint application. *Environmental Technology*, 1-17. <https://doi.org/10.1080/09593330.2024.2358450>.
49. Kheriji, J., Tabassi, D., & Hamrouni, B. (2015). Removal of Cd (II) ions from aqueous solution and industrial effluent using reverse osmosis and nanofiltration membranes. *Water Science and Technology*, 72(7), 1206-1216. <https://doi.org/10.2166/wst.2015.326>.
50. Sahebamee, N., Soltanieh, M., Mousavi, S. M., & Heydarinasab, A. (2019). Removal of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} ions from aqueous solution using a novel chitosan/polyvinyl alcohol adsorptive membrane. *Carbohydrate polymers*, 210, 264-273. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.074>
51. Momtazan, M., Moazed, H., & Pourreza, N. (2015). Removal of cadmium from drinking water using reverse osmosis process. *Irrigation Sciences and Engineering*, 37(4), 87-96.
52. Lumami Kapepula, V., García Alvarez, M., Sang Sefidi, V., Buleng Njoyim Tamungang, E., Ndikumana, T., Musibono, D. D., & Luis, P. (2022). Evaluation of commercial reverse osmosis and nanofiltration membranes for the removal of heavy metals from surface water in the Democratic Republic of Congo. *Clean Technologies*, 4(4), 1300-1316. <https://doi.org/10.3390/cleantechnol4040080>.
53. Santos, I. C., Santos, I. O., Pontual, L.V., Monteiro, L. P., and Mainier, F. B. Electrolytic removal of cadmium, lead and copper from wastewater. *J Environ Prot*, 2016, 7(5), 699-704 <https://doi.org/10.4236/jep.2016.75062>.
54. Dutra, A. J. B., Espinola, A., and Borges, P.P. (2000). Cadmium removal from diluted aqueous solutions by electrowinning in a flow-by cell. *Miner Eng*, 13(10-11), 1139-1148. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00097-2](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00097-2).



55. Grau, J. M., & Bisang, J. M. (2009). Effluent treatment using a bipolar electrochemical reactor with rotating cylinder electrodes of woven wire meshes. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 84(7), 1084-1089. <https://doi.org/10.1002/jctb.2199>.
56. Fernandes, L. H. (2010). Estudo do elemento cádmio e remoção dos seus íons de efluentes. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Fluminense, Niterói.