

Técnicas tradicionais e emergentes de remoção de bário para o tratamento de água e efluentes

Traditional and emerging barium removal techniques for water and wastewater treatment

Técnicas tradicionales y emergentes de eliminación de bario para el tratamiento de agua y aguas residuales

Recebido: 16/01/2022 | Revisado: 23/01/2022 | Aceito: 31/01/2022 | Publicado: 01/02/2022

Joice Krominski Graça

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6321-6114>
Universidade Estadual de Maringá, Brasil
Instituto Federal do Paraná, Brasil
E-mail: joicekrominski@gmail.com

Laís Ayumi Hataishi

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5465-1085>
Universidade Estadual de Maringá, Brasil
Instituto Federal do Paraná, Brasil
E-mail: laishataishi@gmail.com

Josy Krominski Graça

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7998-7212>
Universidade Estadual de Maringá, Brasil
Instituto Federal do Paraná, Brasil
E-mail: josykrom@gmail.com

André Tessarotto

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0870-0728>
Universidade Estadual de Maringá, Brasil
Instituto Federal do Paraná, Brasil
E-mail: andretesoll@gmail.com

Vagner Roberto Batistela

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8151-8765>
Universidade Estadual de Maringá, Brasil
E-mail: vrbatistela@uem.br

Resumo

O bário em apenas pequenas concentrações é nocivo à saúde e meio ambiente, tornando-se um desafio para os processos de tratamento de águas e efluentes, devido à sua complexidade de remoção e potencial de contaminação. O objetivo deste trabalho consiste na realização de revisão bibliográfica descrevendo as características físico-químicas do bário, as tecnologias tradicionais e emergentes utilizadas para sua remoção em processos de tratamento de águas e efluentes. Para tanto, a metodologia utilizada foi a revisão sistemática da literatura disponível em quatro bases de dados: *Scielo*, *CAPES*, *Science Direct* e *Google Acadêmico*. Dentre as técnicas convencionais para o tratamento de metais pesados destacam-se a precipitação química, adsorção, troca iônica, coagulação, floculação e flotação. Em termos de tecnologias emergentes, estão o uso de produtos naturais e sintéticos como adsorventes. Com este trabalho, verificou-se a escassez de metodologias para remoção específica de bário e as perspectivas que se abrem para este campo de pesquisa.

Palavras-chave: Bário; Remoção; Metais pesados; Tratamento de água; Efluentes.

Abstract

Barium in only small concentrations is harmful to health and the environment, making it a challenge for water and effluent treatment processes, due to its complexity of removal and potential for contamination. The objective of this work is to carry out a literature review describing the physicochemical characteristics of barium, the traditional and emerging technologies used for its removal in water and effluent treatment processes. Therefore, the methodology used was a systematic review of the literature available in four databases: *Scielo*, *CAPES*, *Science Direct* and *Google Scholar*. Among the conventional techniques for the treatment of heavy metals, chemical precipitation, adsorption, ion exchange, coagulation, flocculation and flotation stand out. In terms of emerging technologies are the use of natural and synthetic products as adsorbents. With this work, it was verified the scarcity of methodologies for specific barium removal and the perspectives that open up for this field of research.

Keywords: Barium; Removal; Heavy metals; Water treatment; Effluents.

Resumen

El bario en pequeñas concentraciones es nocivo para la salud y el medio ambiente, lo que lo convierte en un desafío para los procesos de tratamiento de aguas y efluentes, debido a su complejidad de eliminación y potencial de contaminación. El objetivo de este trabajo es realizar una revisión bibliográfica que describa las características fisicoquímicas del bario, las tecnologías tradicionales y emergentes utilizadas para su remoción en procesos de tratamiento de aguas y efluentes. Por lo tanto, la metodología utilizada fue una revisión sistemática de la literatura disponible en cuatro bases de datos: Scielo, CAPES, Science Direct y Google Scholar. Entre las técnicas convencionales para el tratamiento de metales pesados destacan la precipitación química, la adsorción, el intercambio iónico, la coagulación, la floculación y la flotación. En cuanto a las tecnologías emergentes está el uso de productos naturales y sintéticos como adsorbentes. Con este trabajo se comprobó la escasez de metodologías para remoción específica de bario y las perspectivas que se abren para este campo de investigación.

Palabras clave: Bario; Remoción; Metales pesados; Tratamiento de aguas; Efluentes.

1. Introdução

A água é um recurso natural essencial à vida e à manutenção de ecossistemas e que possui suma importância em termos econômicos, estratégicos e sociais. Por isto, a garantia da qualidade da água envolve questões de saúde pública, preservação da biota aquática e também demanda de recursos financeiros (Tavares et al., 2015). Para fins de abastecimento público, a água é oriunda de corpos hídricos superficiais ou poços de água subterrânea e deve ter sua qualidade garantida por meio do atendimento dos requisitos do padrão de potabilidade, atualmente definido no Brasil pela Portaria GM/MS nº 888 de 04 de maio de 2021 (Portaria n. 888, 2021).

Anomalias na qualidade da água podem ocorrer de forma geogênica ou antropogênica (Tavares et al., 2015). Pelo aspecto geogênico, por exemplo, devido a processos de intemperismo sobre rochas e minerais, liberando íons metálicos potencialmente tóxicos. E, do ponto de vista antropogênico, podem ocorrer por meio de atividades agrícolas e do lançamento de efluentes domésticos e industriais, sem tratamento adequado, dispersando contaminantes e poluentes por meio do ar, solo e água (Gervasoni et al., 2018).

Importante classe de contaminantes em corpos d'água são os metais pesados. Essas espécies não são totalmente degradáveis em formas não tóxicas e comumente são encontradas na sua forma iônica em águas ou associadas ao solo e sedimentos (Baird & Cann, 2011). Exemplos desses elementos com interesse para qualidade de água são antimônio, arsênio, bário, cádmio, chumbo, cobre, cromo, mercúrio, níquel, selênio e urânio (Portaria n. 888, 2021). Alguns podem estar presentes em organismos vivos em pequenas quantidades, embora possam ser tóxicos em altas concentrações (Ribeiro, Magalhães, Horn, & Trindade, 2012). Além disso, metais pesados podem também trazer danos às estações de tratamento de água (ETAs) devido à formação de precipitações indesejáveis que danificam o sistema (Gervasoni et al., 2018).

Um dos metais pesados caracterizado como tóxico e complexo, pela sua composição e características, é o bário, pertencente à classe dos metais alcalinos terrosos. Este elemento não é considerado essencial aos seres vivos do ponto de vista biológico e é considerado muito tóxico quando presente no ambiente, mesmo em baixas concentrações, porque é acumulativo nos organismos dos homens e dos animais, estando incluído entre as substâncias mais perigosas listadas pela *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* (ATSDR, 2007). De acordo com a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2013), a principal fonte de bário na contaminação do meio ambiente é por meio da emissão industrial, principalmente da combustão de carvão, óleo diesel e incineração de resíduos. Seus efeitos sobre humanos envolvem vasoconstrição por sua estimulação direta do músculo arterial, peristaltismo como resultado da estimulação violenta do músculo liso, convulsões e paralisias após estimulação do sistema nervoso central e doenças cardiovasculares (WHO, 2016). Sua abundância natural faz com que seja o 14º elemento mais comum na crosta terrestre, e devido à sua alta reatividade química, não é encontrado como elemento livre, apenas na forma de sais como sulfatos e carbonatos (Peana et al., 2021).

O bário na sua forma oxidada de Ba²⁺ pode percorrer longas distâncias na extensão dos cursos hídricos devido à sua característica de solubilizar em água (Ghaemi et al., 2011). Em águas naturais, pode ser encontrado também como sólidos na

forma de hidróxidos, carbonatos ou sulfatos. O sulfato de bário (BaSO_4) é um dos sais com maior potencial incrustante, que apresentam altas resistências às práticas convencionais de limpeza (Tavares et al., 2015), ocasionando aumento dos custos nos processos de tratamento de água. A presença elevada de bário no meio ambiente também pode ocorrer pela disposição irregular de resíduos sólidos no solo, contaminando principalmente os aquíferos rasos (Tavares et al., 2015). O bário e seus derivados possuem diversas aplicações, sendo uma das principais a sua utilização como lamas de perfuração na indústria de petróleo e gás, lubrificando a perfuração ao longo da rocha (Verbruggen et al., 2020).

O fato do bário, em apenas pequenas concentrações, já ser nocivo à saúde e ao meio ambiente, torna-o um grande desafio para o processo de tratamento de água para abastecimento público, cuja atual portaria de potabilidade limita sua concentração máxima a 0,7 mg/L (Portaria n. 888, 2021). O tratamento convencional de águas contendo metais pesados comumente envolve processos físico-químicos de precipitação, troca iônica, adsorção, extração por solventes, entre outros (Ross & Possetti, 2018). Contudo, estas tecnologias podem ser pouco eficientes dependendo das condições de operação.

Neste contexto, considerando a alta solubilidade, toxicidade e dificuldades de remoção pelos processos de tratamento de água e efluentes, o objetivo deste artigo consiste na revisão bibliográfica sobre as características físico-químicas do bário e divulgação das tecnologias tradicionais e emergentes utilizadas para sua remoção, com destaque para a aplicação de produtos naturais e aspectos sustentáveis.

2. Metodologia

A metodologia consistiu na realização de levantamento bibliográfico e posterior discussão dos resultados encontrados, tratando-se de pesquisa bibliográfica sistemática de natureza qualitativa. Com isso, realizou-se pesquisas nas plataformas *Scielo*, *CAPE*s, Google Acadêmico e *Science Direct*, por meio das palavras-chaves: *barium public water supply*; *WHO barium*; *barium removal*; remoção de bário; adsorção de bário; remoção de metais pesados; química bário; tratamento de água remoção de bário; eletrocoagulação e adsorção; e demais termos a estes associados ou isolados, sendo o conteúdo pesquisado nos idiomas em inglês, português e espanhol. O material selecionado foi agrupado em três vertentes: química do bário, técnicas convencionais e técnicas emergentes de tratamento. Este estudo buscou responder questões objetivas e imparciais sobre as técnicas de remoção do bário no tratamento de água e efluentes. Segundo Pereira et al. (2018), para ocorrer o processo indutivo sobre um determinado estudo é fundamental a interpretação dos autores. Para alcançar o objetivo da pesquisa, foram selecionadas publicações de periódicos brasileiros e internacionais, e também não foi definido um corte temporal, não havendo restrições quanto ao ano em que as publicações foram realizadas, devido à relevância dos conhecimentos publicados sobre o tratamento de águas e efluentes.

3. Resultados e Discussão

O levantamento bibliográfico resultou em 46 referências entre, artigos, leis e sites especializados no tema, contemplando publicações de periódicos brasileiros e internacionais, os quais foram discutidos nos tópicos seguintes do presente estudo, tendo o ano de 2018 o maior número de publicações citadas na pesquisa.

3.1 Bário e seus valores limites em águas e solo

O bário é um metal alcalino terroso, com símbolo Ba (do grego *Barys* – pesado). O metal foi isolado pela primeira vez pelo químico britânico Sir Humphry Davy, em 1808, por meio do processo de eletrólise do sulfato de bário (BaSO_4), processo desenvolvido por ele mesmo pouco tempo antes e já aplicado em outros sais que continham metais (Vaitsman et al., 2001). Como características, este elemento possui número atômico 56 e massa atômica de 137,33 u. Em temperatura ambiente, o bário é encontrado no estado sólido, tem consistência macia, possui cor semelhante ao branco prateado e possui alta tendência a se

oxidar, além de altos pontos de fusão e de ebulição (1000 K e 2143 K, respectivamente). Os principais ânions associados a esse metal alcalino são o peróxido, o hidróxido, o nitrato, o carbonato, o clorato, bem como o cloreto e o sulfato. Dentre as principais utilizações na indústria estão a fabricação de plásticos, vidros, cerâmicas, têxteis, lubrificantes, ligas metálicas e borrachas (Baltar, Luz, & Neumann, 2003).

Este metal pesado consiste em um oligoelemento não essencial que possui ampla distribuição. Naturalmente, o bário ocorre como uma mistura de sete isótopos, existindo ainda mais vinte conhecidos, sendo em sua maioria radioativos e com meia-vida variando de milissegundos a minutos. Encontra-se este elemento na natureza em combustíveis fósseis, rochas ígneas, feldspato e micas, e possui cerca de 0,05% de presença na crosta terrestre (Verbruggen et al., 2020).

Como não é comum a ocorrência natural de bário, a contaminação da água por fontes naturais não é preocupante, contudo, é ameaçador quando trata-se da difusão deste elemento por meio das atividades antrópicas (Peana et al., 2021). Efeitos à saúde associados à exposição a diferentes compostos de bário dependem se os compostos são solúveis em água ou no estômago (ATSDR, 2007). A causa mais frequente de envenenamento por bário em humanos é a ingestão na forma de carbonato, pela sua fácil dissolução no ambiente ácido do estômago (Peana et al., 2021). A solubilidade do elemento é um fator de extrema importância, uma vez que compostos de bário solúveis em água, como o nitrato de bário, acetato de bário, cloreto de bário e hidróxido de bário se tornam nocivos à saúde, enquanto que o sulfato de bário não, por ser insolúvel, podendo até ser utilizado em contrastes radiológicos por exemplo (ATSDR, 2007). A contaminação por bário é uma grande inquietação ambiental e de saúde pública, devido seu contato ser prejudicial à saúde, causando sérios sintomas como: “náuseas, dor abdominal, vômitos e disenteria, até convulsões musculares, problemas cardiovasculares, grave inflamação do trato gastrointestinal e paralisia do sistema nervoso periférico” (Fontão et al., 2020).

O bário é um elemento químico encontrado naturalmente no meio ambiente somente na forma combinada, destacando as principais ocorrências a barita (sulfato de bário, BaSO_4) e a witherita (carbonato de bário, BaCO_3). Em rochas, o bário é encontrado predominantemente na forma de BaCO_3 que quando associado a carbonatos de outros elementos, formam soluções sólidas (Martins, 2009). No manto de intemperismo que recobre a rocha, onde é lavrado o minério, é encontrado predominantemente na forma de BaSO_4 , sendo a principal fonte de obtenção de bário metálico e de seus compostos.

A presença de bário também pode ocorrer naturalmente na maioria das águas superficiais e sua concentração depende do teor de bário lixiviado das rochas. Os valores limites para a concentração de bário em água potável, água subterrânea, águas doces, águas salinas, efluentes e solos estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores limites para a concentração de bário em água potável, água subterrânea, águas doces, águas salinas, efluentes e solos.

MEIO	CONCENTRAÇÃO	COMENTÁRIO	REFERÊNCIA
Água potável	0,7 mg/L	VMP (Padrão de Potabilidade)	Portaria GM/MS nº 888/2021
Águas doces	0,7 mg/L 1 mg/L	VM (classes 1 e 2) VM (classe 3)	CONAMA nº 357/2005
Águas salinas	1 mg/L	VM (classe 1 e 2)	CONAMA nº 357/2005
Água subterrânea	700 µg/L 1000 µg/L	VMP (consumo humano) VMP (recreação)	CONAMA nº 396/2008
Água subterrânea	700 µg/L	VI	Valores orientadores para solo e água subterrânea do Estado de São Paulo- CETESB- DD 256/2016/E
Efluentes	5,0 mg/L	VM (Padrão de lançamento)	CONAMA nº 430/2011
Solo	150 mg/kg* 300 mg/kg* 500 mg/kg* 750 mg/kg*	Valor de Prevenção VI cenário agrícola-APMax VI cenário residencial VI cenário industrial	CONAMA nº 420/2009
Solo	120 mg/kg* 500 mg/kg* 1300 mg/kg* 7300 mg/kg* 75 mg/kg*	Valor de Prevenção VI cenário agrícola VI cenário residencial VI cenário industrial VRQ	Valores orientadores para solo e água subterrânea do Estado de São Paulo- CETESB- DD 256/2016/E

* = peso seco; APMax = Área de Proteção Máxima; VI = Valor de Investigação (CONAMA)/ Valor de intervenção (CETESB); VMP = Valor Máximo Permitido; VM = Valor Máximo; VRQ = Valor de referência de qualidade. Fonte: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. (2017). *Ficha de informação toxicológica: Bário*. São Paulo: Autores.

Sabendo que as águas podem conter teores naturais de bário, oriundos da geologia de uma região, e ainda podem ser agravadas pelas ações antropogênicas, algumas portarias, normativas e resoluções passaram a determinar a concentração limite para a presença deste elemento para fins de potabilidade, emissão de efluentes e teores naturais. Segundo a Resolução CONAMA nº 357/2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, as águas são classificadas de acordo com a qualidade requerida para os seus usos, sendo que para as águas doces, o valor máximo para presença de bário total é de 0,7 mg/L (Resolução n. 357, 2005). Ainda, de acordo com a Resolução CONAMA nº 396/2008, que dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas, preconiza que para consumo humano, é permitida concentração de 0,7 mg/L e para recreação permite-se um valor de 1,0 mg/L (Resolução n. 396, 2008). Já a Resolução CONAMA nº 430/2011, que classifica o lançamento de efluentes líquidos preconiza que a presença de bário não pode ultrapassar os 5,0 mg/L (Resolução n. 430, 2011).

Constituinte de carbonatos, sulfatos e silicatos, ele ocorre como substituto isomórfico de elementos como Ca e K nos minerais. Quando disponível em elevados teores no solo, pode causar toxidez a plantas e invertebrados, além de interferir na disponibilidade de S, devido à formação de sulfatos de baixa solubilidade (Coscione & Berton, 2009). Nogueira et al. (2010), relata que em determinados casos, o acúmulo de Ba no solo pode causar contaminação da cadeia alimentar e consequentemente afetar a saúde humana. Plantas como leguminosas, plantas forrageiras, castanha-do-pará e cogumelos acumulam bário, entretanto, pouco se sabe sobre os efeitos dessa bioacumulação (IPCS, 1991).

Sabendo que o teor de bário nas fontes de água depende das condições geoquímicas regionais, e que estas podem ser agravadas devido a atividades antrópicas, que ocorrem principalmente a partir da mineração, refino e tratamento de minérios e da fabricação de produtos de bário, a água potável parece ser uma importante fonte de exposição humana ao bário (IPCS, 1990). Informações retiradas da *Agency for Toxic Substances Disease Registry* (2007), afirmam que efeitos à saúde associados à exposição a diferentes compostos de bário dependem se os compostos são solúveis em água ou no estômago. O sulfato de bário

e carbonato de bário são compostos mais comumente encontrados no solo e na água, e ambos não são solúveis em água, mas podem persistir por longo tempo no meio ambiente. Mesmo o carbonato de bário sendo insolúvel em água, tem-se que ele dissolve-se no estômago, sendo assim prejudicial à saúde. Já os compostos de bário solúveis em água como o acetato de bário, cloreto de bário, nitrato de bário e hidróxido de bário, apesar de não permanecerem muito tempo no meio ambiente, podem causar efeitos nocivos (ATSDR, 2007).

Portanto, visando impedir malefícios para a saúde dos seres humanos e proporcionar o acesso à água potável, os regulamentos governamentais relativos à descarga de águas residuárias para o meio ambiente se tornaram muito exigentes. Sendo assim, a procura por métodos de tratamentos eficazes e economicamente viáveis vem sendo estudados para este fim (Fontão, 2020).

3.2 Técnicas convencionais de remoção do Ba²⁺

O inevitável aumento do consumo de água como consequência da industrialização e do aumento populacional resulta em contaminação e poluição dos corpos hídricos. A contaminação da água por metais pesados e de espécies tóxicas é vista como importante problema ambiental por estar relacionada a questões de saúde pública. Nesse sentido, existem algumas técnicas convencionais aplicadas para a remoção de metais pesados: precipitação química, adsorção, coagulação, floculação, troca iônica e filtração (Ross & Possetti, 2018).

A técnica mais usual para a remoção de metais pesados é a precipitação química, que é realizada pela adição de uma base ao efluente, sendo geralmente hidróxido de cálcio, de maneira que aconteça a formação de produtos insolúveis sob a forma de hidróxidos e óxidos, processos são realizados posteriormente de filtração ou sedimentação para a recuperação da água tratada (Jimenez et al., 2004).

O processo de precipitação com adição de sulfato em excesso foi aplicado para reduzir a concentração de bário e esgotar a supersaturação de BaSO₄ (Ronquim et al., 2018). A precipitação de BaSO₄ foi avaliada por meio da determinação de concentração de bário na solução ao longo do tempo, realizando a análise quantitativa por espectrofotometria de plasma indutivamente acoplado. Os experimentos correram por precipitação semicontínua com concentrações de cloreto de bário e sódio semelhantes às comumente encontradas em efluentes aquosos de refinarias de petróleo. A concentração inicial de bário variou dentro da faixa de 300-400 µg/L e o eletrólito de fundo de cloreto de sódio com concentração de 584 mg/L.

Em outro processo, o abrandamento envolve a adição de água de cal (hidróxido de cálcio) para elevar o pH da água. Este processo é normalmente usado para remover dureza (associada ao cálcio dissolvido e magnésio) da água. Como o cálcio e o magnésio são precipitados como sólidos, o bário também é removido (Krause & Stover, 1982).

Outra importante técnica para o tratamento de águas é adsorção. Essa técnica consiste na transferência de massa, na qual um composto vai da fase líquida para a fase sólida. Utiliza materiais denominados adsorventes, que têm o potencial de adsorver as substâncias presentes na solução (Ross & Possetti, 2018). Em geral, os melhores adsorventes apresentam elevada área específica, alta porosidade e apresentam capacidade de regeneração (Nascimento et al., 2014).

Quando há a ocorrência de partículas finas (ou solúveis) os métodos físicos de separação podem não ser suficientes, sendo necessária a utilização de produtos químicos. A coagulação, é um processo realizado com a aplicação de um coagulante, geralmente sais de ferro, alumínio ou polímero sintéticos. Nesse processo, são desestabilizadas as partículas presentes no meio após a adição do coagulante e da agitação rápida, resultante da diminuição das forças de repulsão entre as partículas com cargas negativas (Schmidt et al., 2017), com a consequente formação de material sólido. A equação que mostra a atuação do cloreto férrico como agente coagulante está apresentada na Equação (1) (Martins, 2009):



A utilização do cloreto férrico em concentração de 50 mg L⁻¹, pH de entrada por volta de 10, razão de reciclo de 10% e dodecilsulfato de sódio na razão de um para três, resultou em remoção de até 97% de remoção de bário (Martins, 2009).

A floculação constitui na formação de flocos agregados por meio da junção de partículas já coaguladas para facilitar a remoção destas. A floculação sofre influência de fatores como pH, tipo de coagulante, temperatura, tempo de preparo da solução de coagulante, tempo e gradiente de velocidade da mistura rápida, concentração, especificações geométricas do equipamento de floculação e a qualidade da água bruta. Essa técnica é utilizada para a remoção de partículas no tratamento de água, por meio da sedimentação, flotação ou filtração rápida (Di Bernardo et al., 2005).

A troca iônica é um processo onde ocorre a troca entre os íons existentes em uma solução que é direcionada ao contato com o sólido, por íons unidos em um sólido poroso e insolúvel. Esse processo abrange várias aplicações: desde o amolecimento e deionização de água, como também na purificação de soluções e na separação de íons (Skoog et al., 2005). O bário é trocado juntamente com cálcio e magnésio com os íons sódio da resina. Posteriormente, o bário é removido da resina durante a regeneração, lavando-se com uma lavagem de salmoura. A regeneração é necessária quando a resina fica saturada com os elementos sendo removidos (Amore, 1977).

Para que ocorra um desempenho satisfatório na etapa da floculação é fundamental que o mesmo desempenho ocorra na etapa da coagulação (Santos et al., 2014), para então o material poder ser filtrado. A filtração ocorre quando um sólido suspenso é separado de forma mecânica, com auxílio de um material poroso. Existem três classificações no processo: a suspensão, o líquido filtrado e o resíduo ou torta. O primeiro é o material a ser filtrado, o segundo é o líquido que passa pelo filtrante e o terceiro é o material sólido remanescente (Queiroz et al., 2009).

A flotação é um método de separação de misturas heterogêneas, onde são inseridas bolhas de ar a uma suspensão de partículas, fazendo com que essas partículas agreguem às bolhas de ar. Os flocos formados tendem a flutuar até a superfície formando uma espuma, sendo possível ser removidos de forma eficiente (ENGENOVO, 2014). Remoção de partículas de sulfato de bário já foram removidas pela aplicação de surfactante aniônico (Kubota et al., 1990).

Foi demonstrada por flotação a viabilidade da remoção do bário de solo artificialmente contaminado, onde foram determinados três surfactantes (laurato de sódio, oleato de sódio e dodecilsulfonato de sódio) juntamente com suas dosagens, pH da polpa e medidas de carga superficial. Utilizando a flotação, mais de 85% de sulfato de bário, a eliminação pode ser atingida para a fração de solo de 80-100µm, utilizando ácido oleico como coletor em meio ácido pH = 4 ou meio alcalino pH = 9,5 e terpinol como espumante (Labidi, 2018)

Em áreas pequenas que tem grande volume de efluentes para o tratamento, a técnica de flotação iônica para a remoção de metais pesados está sendo utilizada em parceria com outros métodos de tratamento, como a coagulação. Para Pinheiro et al. (2011), a flotação iônica é um método utilizado para a remoção de íons no tratamento de água, realizado após a interação de moléculas de surfactantes, gerando unidades insolúveis de alta hidrofobicidade e flotabilidade, que aderem às micro-bolhas geradas por sistemas de flotação por ar dissolvidos.

A Flotação por Ar Dissolvido (FAD) é uma técnica descrita por bolhas de ar pequenas que se aderem às partículas suspensas encontradas na água; onde o intuito é formar aglomerados com densidade menor que a água, provocando a elevação do floco até a superfície. A redução da pressão de um fluxo de água saturada com o ar, faz com que as bolhas de gás sejam geradas. Esse processo é realizado por meio da produção de pequenas bolhas menores que 100 µm de diâmetro, da fase líquida para a gasosa (Lundh et al., 2002). A utilização da FAD tem acarretado vantagens à flotação convencional, possibilitando a utilização de menor concentração de coagulantes e floculantes devido ao menor tamanho das bolhas de gás após a

despressurização na célula de flotação (Martins, 2009). Nesse processo pode ser utilizado qualquer tipo de gás, mas no âmbito industrial geralmente é empregado ar por ter um custo menor.

3.3 Técnicas emergentes de remoção de Ba²⁺

A utilização de produtos naturais nos sistemas de tratamento baseados em matérias primas naturais biodegradáveis tem sido tratada como uma tecnologia ambiental que adota o conceito de *eco friendly* e os princípios da Química Verde (Lima & Abreu, 2018). O Relatório Mundial das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento dos Recursos Hídricos, apresentado no VIII Fórum Mundial da Água, sugere encontrar soluções baseadas na natureza (SbN) que usam ou simulam processos naturais como alternativas para a gestão global da água (EBC, 2018).

Por isso, no presente trabalho, a aplicação de produtos naturais no tratamento de água e efluentes é considerada uma categoria de técnica emergente ou não convencional. Dentre os métodos de tratamento de água para a remoção do bário é possível identificar a eficácia do uso de biossorventes (como por exemplo, a casca de laranja), eletrocoagulação e alga marinha marrom *Pelvetia canaliculata* como resina trocadora de íons, descritos a seguir.

Santos et al. (2016) estudaram a aplicação da casca de laranja como adsorvente para íons bário. A casca passou por lavagem, secagem e trituração, sendo utilizada para os testes iniciais sem tratamento químico e posteriormente com tratamento químico. O tratamento químico deu-se de duas formas, com modificações da superfície do adsorvente com ácido e com base (NaOH). A casca de laranja *in natura* apresentou capacidade máxima de adsorção em torno de 78±4%. A casca modificada com NaOH resultou em remoção maior que 98% (3,5 vezes a capacidade de adsorção dos íons bário). E, a casca modificada com ácido apresentou remoção máxima de 44%. Os equilíbrios foram alcançados em até 10 min.

A eletrocoagulação vem demonstrando resultados satisfatórios de tratabilidade da água para uma diversidade de poluentes e de baixa biodegradabilidade. A técnica opera com a utilização de bolhas ascendentes de gás formadas pelo processo de eletrólise da água, constituindo uma técnica de separação de partículas sólidas ou íons de uma fase líquida. O processo de eletrocoagulação consiste na geração de agentes coagulantes, *in situ*, por meio da dissolução elétrica de íons de alumínio ou de ferro por eletrodos de ferro ou alumínio, e quando uma corrente elétrica é submetida no meio a partir de uma fonte de alimentação, os íons metálicos se dissolvem do ânodo e são transferidos para a massa, onde se condensam e formam flocos, podendo ser facilmente removidos (Ross & Possetti, 2018).

O uso da eletrocoagulação apresentou resultados satisfatórios na remoção do bário de 66,67% em 20 min em concentração inicial de 15 mg/L, pH=10, na presença de dodecil sulfato de sódio na razão de três para um de metal, corrente de 1,4 A e força iônica de 3,2.10⁻³ M (Mota, 2011).

A casca de noz-pecã também já foi aplicada como carvão ativado no mecanismo de adsorção para remover bário e estrôncio, em águas residuais de fraturamento hidráulico, técnica utilizada para obtenção de gás natural muito importante nos Estados Unidos. Depois de lavadas e secas, as cascas foram moídas e misturadas com ácido (H₃PO₄ 85% e H₂SO₄ 95,0-98,0%) ou base (KOH) na proporção de 1:1,25 (m/m). O carvão ativado à base de noz-pecã consiste em um resíduo agrícola e mostrou-se eficaz na remoção destes metais pesados, apresentando capacidade adsorptiva máxima de 3,33 mg/g para o bário, e 8,8 mg/g para o estrôncio, sendo esta capacidade avaliada na faixa de 25 e 100 mg/L, temperatura de 30 °C e dose de adsorvente de 3 g/L (Kaveeshwar et al., 2018).

Nota-se que a aplicação de produtos naturais supracitados na remoção de metais pesados abrange o reaproveitamento de resíduos sólidos, diminuição na aplicação de produtos químicos, e conseqüentemente tem-se economia no sistema global, enfatizando a importância do apoio e desenvolvimento a tais técnicas inovadoras.

Outras técnicas avançadas tem sido aplicadas apresentando resultados eficientes e que merecem destaque, como a utilização de processos fotocatalíticos para redução de íons de bário, aplicando diferentes catalisadores no processo. A remoção

máxima de bário por fotocatalise foi alcançada por meio do catalisador TiO₂ (anatase) atingindo a remoção de 99% de bário na solução aquosa em 90 minutos (Fontana et al., 2018).

A classe de compostos inorgânicos bidimensionais MXene apresentou resultados extraordinários para a remoção de bário (Fard et al., 2017). O MXene foi utilizado como adsorvente pela primeira vez como nanofolhas de carbeto de titânio bidimensional (Ti₃C₂ - 2D), em água coproduzida de indústrias de petróleo e gás. A água residual apresentava outros metais na solução; contudo, o MXene mostrou-se seletivo para a remoção de bário quando comparado aos outros metais. O bário foi usado como uma solução padrão, sendo 1000 mg/L e o pH das soluções foi ajustado usando solução de HCl e solução de NaOH a 0,1 M. A capacidade máxima de adsorção foi de 9,3 mg/g para uma concentração inicial de bário de 55 ppm, notando-se que o processo de remoção ideal ocorre com pH entre 6 e 7.

Tabela 2. Apresentação de resumo das informações obtidas na revisão das técnicas emergentes.

TÉCNICA UTILIZADA	CONCENTRAÇÃO INICIAL	PORCENTAGEM DE REMOÇÃO	ÁGUA DE ESTUDO UTILIZADA
Adsorção por meio da aplicação de casca de laranja	500 mg/L	98% (casca com NaOH) 44% (casca com ácido)	Efluentes industriais
Eletrocoagulação	15 mg/L	66,67%	Solução aquosa preparada em laboratório
Adsorção utilizando casca de noz-pecã	55 g/L	(^a)	Efluentes sintéticos de fraturamento hidráulico
Processos fotocatalíticos com TiO ₂	10, 30 e 45 mg/L	> 99% (utilizando anatase como catalisador)	Água coproduzida de indústrias de petróleo e gás
Adsorção utilizando MXene	1000 mg/L	99%	Solução aquosa preparada em laboratório

Nota: (^a) Não houve descrição da remoção de bário em porcentagem na bibliografia. Fonte: Autores.

4. Conclusão

Por meio do presente trabalho, foi possível verificar que há diversas técnicas para o tratamento de água e para a remoção de metais pesados. Contudo, estudos que abordam a remoção de bário ainda são escassos, comparado aos efeitos adversos que este metal pode proporcionar ao meio ambiente e à saúde pública.

As técnicas para tratamento de água convencionais são a precipitação química, a adsorção, troca iônica, coagulação, floculação e flotação. No entanto, o surgimento de técnicas mais inovadoras tem conseguido melhores resultados no processo de tratamento de bário, trazendo entre os benefícios: eficiência, menores custos, facilidade de acesso e resultados mais rápidos.

Dentre as técnicas emergentes, ressalta-se os aspectos sustentáveis envolvidos na utilização de produtos naturais no processo de tratamento de água contendo bário, uma vez que comumente são resíduos renováveis, proporcionando o aproveitamento de resíduos sólidos.

Referências

- Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (2007). *Resumen de Salud Pública Bario*. Autor.
- Amore, F. (1977). *Removal of Water Supply Contaminants - Barium*. Technical Letter 21.
- Baird, C., & Cann, M. (2011). *Química Ambiental* (4a ed.). Bookman.
- Baltar, C. A. M., Luz, A. B., & Neumann, R. (2003). Caracterização e Beneficiamento da Barita de Miguel Calmon-BA. In: *Insumos Mineraiis para a Perfuração de Poços de Petróleo*, 3, 47-61.
- CETESB. Ficha de Informação Toxicológica: Bário. (2013). <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Bario.pdf>
- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. (2017). *Ficha de informação toxicológica: Bário*. Autor.
- Coscione, A. R., & Berton, R. S. (2009). Barium extraction potential by mustard, sunflower and castor bean. *Scientia Agricola*, 66(1), 59-63. <https://doi.org/10.1590/S0103-90162009000100008>

- Di Bernardo, L. D., Botari, A., & Paz, L. P. S. (2005). Uso de modelação matemática para projeto de câmaras mecanizadas de floculação em série em estações de tratamento de água. *Engenharia Sanitária Ambiental*, 10(1), 82-90. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522005000100010>
- EBC. Soluções Sustentáveis para o uso da Água. (2018). <https://www.ebc.com.br/especiais-agua/solucoes-hidricas/>
- ENGENOVO. *Flotação - Informações básicas*. (2014). <http://www.engenovo.com.br/infotec/Art%20Tec--Flotacao-Fundamentos%20Basicos--2014.pdf>
- Fard, A. K., McKay, G., Chamoun, R., Rhadfi, T., Preud'Homme, H., & Atieh, M. A. (2017). Barium removal from synthetic natural and produced water using MXene as two dimensional (2-D) nanosheet adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, 317, 331–342. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.090>
- Fontana, K. B., Chaves, E. S., Koserá, V. S., & Lenzi, G. G. (2018). Barium removal by photocatalytic process: An alternative for water treatment. *Journal of Water Process Engineering*, 22, 163–171. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.01.017>
- Fontão, N. C., Hackbarth, F. V., Mayer, D. A., Mazur, L. P., Souza, A. A. U., Vilar, V. J. P. & Souza, S. M. A. G. U. (2020). A step forward on mathematical modeling of barium removal from aqueous solutions using seaweeds as natural cation exchangers: Batch and fixed-bed systems. *Chemical Engineering Journal*, 401, 126019. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126019>
- Gervasoni, R., Schultz, N. O., & Melo, C. A. (2018). Comparativo entre métodos apresentados. Tecnologias Potenciais para o Saneamento. *Programa Paranaense de Pesquisa em Saneamento Ambiental*, 2, 353-363.
- Ghaemi, A., Torab-Mostaedi, M., & Ghannadi-Maragheh, M. (2011). Characterizations of strontium (II) and barium (II) adsorption from aqueous solutions using dolomite powder. *Nuclear Fuel Cycle Research School*, 190, 916-921. [10.1016/j.jhazmat.2011.04.006](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.006)
- International Programme on Chemical Safety. (1990). *Barium*. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc107.htm#SectionNumber:3.1>
- International Programme on Chemical Safety. (1991). *Barium and barium compounds*. <http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad33.htm>
- Jimenez, R. S., Bosco, S. M. D., & Carvalho, W. A. (2004). Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita – Influência da temperatura e do PH na adsorção em sistemas monoelementares. *Química Nova*, 27(5), 734-738. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500011>
- Kaveeshwar, A. R., Kumar, P. S., Revellame, E. D., Gang, D. D., Zappi, M. E., & Subramaniam, R. (2018). Adsorption properties and mechanism of barium (II) and strontium (II) removal from fracking wastewater using pecan shell based activated carbon. *Journal of Cleaner Production*, 193, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.041>
- Krause, L. T., & Stover, L. E. (1982). Evaluating water treatment techniques for barium removal. *Research And Technology Journal Awwa*, 478-485.
- Kubota, K., Harima, T., & Hayashi, S. (1990). Removal of fine particles from aqueous medium by flotation: Sodium dodecylbenzenesulfonate-barium sulfate system. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 68(4), 608-613. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450680411>
- Labidi, N. S. (2018). Flotation of barium sulfate contaminants soils. *Biodiversity International Journal*, 2, 91-93. [10.15406/bij.2018.02.00049](https://doi.org/10.15406/bij.2018.02.00049)
- Lima, R. N., & Abreu, F. O. M. S. (2018). Natural products used as coagulants and flocculants for public water supply: A review of benefits and potentialities. *Revista Virtual de Química*, 10(3), 709–735. [10.21577/1984-6835.20180052](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20180052)
- Lundh, M., Jonsson, L., & Dahlquist, J. (2002). The Influence of Contact Zone Configuration on the Flow Structure in a Dissolved Air Flotation Pilot Plant. *Water Research*, 36, 1585-1595. [10.1016/s0043-1354\(01\)00357-8](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(01)00357-8)
- Martins, A. L. S. (2009). *Remoção de Chumbo e Bário de um efluente aquoso via flotação por ar dissolvido* (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, Rio de Janeiro.
- Mota, I. O. (2011). *Remoção de Chumbo e bário de um efluente aquoso via eletroflotação e eletrocoagulação* (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, Rio de Janeiro. – RJ.
- Nascimento, A. R., Figueredo, G. P., Rodrigues, G., Melo, M. A. F., Souza, M. J. B., & Melo, M. F. (2014). Síntese e caracterização de materiais mesoporosos modificados com níquel para a captura de CO₂. *Cerâmica* 60, 482-489. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132014000400005>
- Nogueira, T. A. R., deMelo, W. J., Fonseca, I. M., Marques, M. O., & He, Z. (2010) Barium uptake by maize plants as affected by sewage sludge in a long-term field study. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1-3), 1148-1157. [10.1016/j.jhazmat.2010.05.138](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.138)
- Peana, M., Medici, S., Dadar, M., Zoroddu, M. A., Pelucelli, A., Chasapis, T. C. & Björklund, G. (2021). Environmental barium: potential exposure and health-hazards. *Archives of Toxicology*, 95, 2605-2612. [10.1007/s00204-021-03049-5](https://doi.org/10.1007/s00204-021-03049-5)
- Pereira, A. S., Shitsuka, D. M., Parreira, F. J., & Shitsuka, R. (2018). *Metodologia da pesquisa científica*. UFSM.
- Pinheiro, V. S., Baltar, C. A. M., & Leite, J. Y. P. (2011). Aplicação de flotação por ar dissolvido para tratamento de águas duras da região Seridó/RN. In *XXIV ENTMME*.
- Portaria n. 888, de 04 de maio de 2021. (2021). Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília, DF.
- Queiroz, N. R., Valenzuela, J., Marne, R., & Silva, L. B. D. (2009). *Sistema de filtração*. 2009. <https://tratamentodeagua.com.br/artigo/sistemas-de-filtracao/>
- Resolução n. 357, 17 de março de 2005. (2005). Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, DF.
- Resolução n. 396, 03 de abril de 2008. (2008). Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Brasília, DF.

- Resolução n. 430, de 13 de maio de 2011. (2011). Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Brasília, DF.
- Ribeiro, E. V., Magalhães, A. P., Jr., Horn, A. H., & Trindade, W. M. (2012). Metais pesados e qualidade da água do rio São Francisco no segmento entre Três Marias e Pirapora - MG: Índice de Contaminação. *Geonomos*, 20(1), 49-63.
- Ronquim, F. M., Cotrim, M. E. B., Guilhen, S. N., Bernardo, A., & Seckler, M. M. (2018). Improved barium removal and supersaturation depletion in wastewater by precipitation with excess sulfate. *Journal of Water Process Engineering*, 23, 265–276. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.04.007>
- Ross, B. Z. L., Possetti, G. R. C. (2018). *Tecnologias potenciais para o saneamento: remoção de metais de águas de abastecimento público*. Curitiba: Sanepar.
- Santos, F.S., Alsina, O. L. S., Lima, A. S., Cruz, W. R. S., & Mendonça, L. R. (2016, outubro). Adsorção de Bário (II) por casca de laranja oriundo da indústria de suco. In *Anais 18ª Semana de Pesquisa da Universidade Tiradentes*, Aracaju, SE.
- Santos, V. R. S., Botari, J. C., & Botari, A. (2014). Análise e modelação matemática do recrescimento de flocos em água com turbidez elevada. In *XIV Safety, Health and Environment World Congress*, Cubatão, SP.
- Schmidt, M. D., Botari, A., Vanalli, L., Kamitani, M. K., & Botari, J. C. (2017, julho). Modelação matemática de ressalto hidráulico em estação de tratamento de água na verificação das condições de mistura rápida. In *XVII Safety, Health and Environment World Congress*, Vila Real, PORTUGAL.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2005). *Fundamentos da química analítica*. (8a ed.). Editora Thomson.
- Tavares, T., Bertolo, R., Fiúme, B., Crespi, A., Martins, V., & Hirata, R. (2015). Hydrochemical investigation of barium in the public water supply wells of Sao Paulo state, southern Brazil. *Environmental Earth Sciences*, 74(9), 6599–6612. [10.1007/s12665-015-4661-7](https://doi.org/10.1007/s12665-015-4661-7)
- Vaitsman, D. S., Afonso, J. C., & Dutra, P. B. (2001). *Para que Servem os Elementos Químicos*. Interciência.
- Verbruggen, E. M. J., Smit, C. E., & Van Vlaardingen, P. L. A. (2020). Environmental quality standards for barium in surface water. *National Institute for Public Health and the Environment, RIVM*, 1-111.
- World Health Organization. (2016). *Barium in Drinking-water*. Autor.