

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Centro de Engenharias
Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais



Dissertação

**Bioespuma poliuretano incorporada com dregs de licor verde para remoção
de SARS-CoV-2 e Cr(III) de águas contaminadas**

Guilherme Pereira Schoeler

Pelotas, 2021

Guilherme Pereira Schoeler

**Bioespuma poliuretano incorporada com dregs de licor verde para remoção
de SARS-CoV-2 e Cr(III) de águas contaminadas**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais do Centro de Engenharias da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais.

Orientador: Prof. Dr. Robson Andreazza

Coorientador: Prof. Dr. Rafael de Avila Delucis

Pelotas, 2021

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

S364b Schoeler, Guilherme Pereira

Bioespuma poliuretano incorporada com dregs de licor verde para remoção de SARS-CoV-2 e Cr(III) de águas contaminadas / Guilherme Pereira Schoeler ; Robson Andreazza, orientador ; Rafael de Avila Delucis, coorientador. — Pelotas, 2021.

108 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Centro de Engenharias, Universidade Federal de Pelotas, 2021.

1. Espuma de poliuretano expandido. 2. Resíduos industriais. 3. Águas contaminadas. 4. Valorização. I. Andreazza, Robson, orient. II. Delucis, Rafael de Avila, coorient. III. Título.

CDD : 628

Guilherme Pereira Schoeler

Bioespuma poliuretano incorporada com dregs de licor verde para remoção de
SARS-CoV-2 e Cr(III) de águas contaminadas

Dissertação aprovada, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências Ambientais, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais do Centro de Engenharias da Universidade Federal de Pelotas.

Data da defesa: 22 de junho de 2021.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Robson Andreazza (Orientador)

Doutor em Ciência do Solo pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof. Dr. Rafael de Avila Delucis (Coorientador)

Doutor em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold

Doutor em Chemie und Pharmazie pela Johannes Gutenberg Universität Mainz.

Prof. Dr. Cicero Coelho de Escobar

Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof^a. Dr^a. Janice Luehring Giongo

Doutora em Ciências Farmacêuticas pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Agradecimentos

Ao universo, por me guiar e possibilitar o constante aprendizado e mudança.

A minha família e amigos que estiveram presentes em todos os momentos, me escutando e aconselhando durante esta etapa.

A todas instituições públicas de ensino que garantem para milhares de pessoas educação como peça fundamental no desenvolvimento da sociedade.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e todas instituições que financiam o ensino, pesquisa e extensão.

Aos meus orientadores, Prof. Robson e Prof. Rafael, por sua orientação e reconhecimento para desenvolvimento deste trabalho.

Aos laboratórios parceiros pelo apoio e estrutura para realização da pesquisa.

Aos colegas de mestrado, em especial a Thays e Carol, que formaram uma rede de suporte para execução deste trabalho.

Aos educadores e todos aqueles que acreditam no poder transformador do conhecimento.

Resumo

SCHOELER, Guilherme Pereira. **Bioespuma poliuretano incorporada com dregs de licor verde para remoção de SARS-CoV-2 e Cr(III) de águas contaminadas**. Orientador: Robson Andreazza. 2021. 108f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Centro de Engenharias, Universidade Federal de Pelotas, 2021.

Contaminantes em águas provocam o desequilíbrio da biota, redução da qualidade hídrica e danos à saúde pública. A presença de Cr(III) em águas decorre do alto volume de uso desse metal pesado em indústrias e à baixa eficiência de remoção desse contaminante a partir dos tratamentos convencionais. Além disso, a atual pandemia da COVID-19 causou diversos impactos negativos à saúde pública e na economia global. Uma bioespuma de poliuretano enxertada com resíduo da indústria de papel e celulose (o dregs do licor verde) é proposta como um novo filtro para remoção de Cr(III) e SARS-CoV-2 de águas residuais. A bioespuma (compósito polimérico) produzida pelo método da expansão livre e incorporada com 5% de dregs foi comparada nos testes de remoção às fases isoladas. O percentual e a capacidade de remoção de Cr(III) para a bioespuma foram de 36,15% e 58,50 mg·g⁻¹, para espuma pura foram de 36,15% e 57,56 mg·g⁻¹ e para as partículas de dregs 81,93% e 135,45 mg·g⁻¹, respectivamente. Em relação à remoção do SARS-CoV-2, os resultados mostraram potencial de remoção de 99,03% para o dregs, 91,55% para a bioespuma compósita de dregs, 99,96% para a espuma pura, 99,64% para o carvão ativado comercial, e 99,30% para a espuma compósita de carvão ativado comercial. Para o Cr (III), a ocorrência de um mecanismo híbrido de precipitação e adsorção sugere uma alta capacidade de remoção associada ao dregs. O potencial da espuma pode ser maximizado com o aumento do teor de dregs para a remoção e o emprego em colunas de remoção de contaminantes em situações de desastres ambientais, tendo um alto potencial para a utilização como filtros.

Palavras-Chave: Espuma de poliuretano expandido. Resíduos industriais. Águas contaminadas. Valorização.

Abstract

SCHOELER, Guilherme Pereira. **Polyurethane bio-foam incorporated with green liquor dregs for removal of SARS-CoV-2 and Cr(III) from contaminated water**. Advisor: Robson Andreazza. 2021. 108f. Dissertation (Master in Environmental Sciences) – Engineering Center, Federal University of Pelotas, 2021.

Contaminants in water cause an imbalance of biota, reduction of water quality, and damage to public health. The presence of Cr(III) in aquatic system is due to the high volume of use of this heavy metal in industries and the low efficiency of removal of this contaminant from conventional treatments. In addition, the current pandemic of COVID-19 has caused several negative impacts on public health and the global economy. A polyurethane bio-foam grafted with pulp and paper industry waste (green liquor dregs) is proposed as a novel filter for Cr(III) and SARS-CoV-2 removal from wastewater. The bio-foam (polymeric composite) produced by the free expansion method and incorporated with 5% dregs was compared in removal tests to the isolated phases. The percentage and removal capacity of Cr(III) for the bio-foam were 36.15% and 58.50 mg·g⁻¹, for pure polyurethane were 36.15% and 57.56 mg·g⁻¹ and for dregs particles 81.93% and 135.45 mg·g⁻¹, respectively. Regarding the removal of SARS-CoV-2, the results showed removal potential of 99.03% for dregs, 91.55% for composite biofoam of dregs, 99.96% for pure foam, 99.64% for commercial activated carbon, and 99.30% for commercial activated carbon composite foam. For Cr(III), the occurrence of a hybrid mechanism of precipitation and adsorption suggests a high removal capacity associated with dregs. The potential of the polyurethane can be maximized by increasing the dregs content for removal and employment in contaminant removal columns in environmental disaster situations, having a high potential for use as filters.

Keywords: Polyurethane foam. Industrial waste. Contaminated waters. Valorization.

Lista de Figuras

Figura 1 - Processo de Replicação Viral.	18
Figura 2 – Possíveis rotas do SARS-CoV-2 nas águas.	20
Figura 3 - Reação de formação do Poliuretano e principais agrupamentos químicos.....	31
Figura 4 - Etapas de produção de polpa e celulose (em azul), de recuperação química (em verde) e resíduos gerados (em laranja) em uma unidade de polpação que segue o método kraft.....	36

Artigo 1

Fig. 1 – SEM images for dregs (a/b), dregs/PU foam (c/d), and neat PU foam (e/f).	54
Fig. 2 –X-ray diffractograms for dregs (a), dregs/PU foam (b), and neat PU foam (c).	55
Fig. 3 - Infrared spectra for dregs (a), dregs/PU foam (b) and neat PU foam (c)..	56
Fig. 4 - Point of zero change for dregs (a), dregs/PU foam (b), and neat PU foam (c).	57
Fig. 5 - Water Uptake for dregs/PU foam and neat PU foam.....	58
Fig. 6 - Adsorption kinetics of Cr (III) for dregs, dregs/PU foam, and neat PU foam. (pH=6.00, t=720 min, 200 rpm, V=2L, m=0.3 g·L ⁻¹ , Co=50mg·L ⁻¹).	59

Artigo 2

Fig. 1 - SEM images for dregs (a), CAC (b), dregs/PU foam (c), CAC/PU (d), and neat PU foam (e).	80
Fig. 2 - X-ray diffractograms for dregs (a), CAC (b), dregs/PU foam (c), CAC/PU (d), and neat PU foam (e).	81
Fig. 3 – Infrared spectra for dregs (a), CAC (b), dregs/PU foam (c), CAC/PU (d), and neat PU foam (e).	82
Fig. 4 - Point zero change for dregs (a), CAC (b), dregs/PU foam (c), CAC/PU (d), and neat PU foam (e).	83
Fig. 5 – Percentage SARS-CoV-2 removal (%) of with PU, dregs, dregs/PU, CAC/PU, and CAC.	84

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Metais pesados e os riscos associados a saúde animal.	23
Tabela 2 - Resíduos sólidos industriais gerados e destinação para setor de celulose brasileiro no ano de 2018.....	36
Tabela 3 - Estudos para aproveitamento de resíduos da indústria de papel e celulose.	37

Artigo 1

Table 1 - pH parameter on removal percentage and adsorption capacity of PU, dregs, and dregs/PU for Cr (III) (T=720 minutes, 200 rpm, V=2L, m=0.3 g L ⁻¹ , Co=50mg L ⁻¹).	59
Table 2 - Dosage parameter on removal percentage and adsorption capacity of PU, dregs, and dregs/PU for Cr (III) (pH=6.00, T=720 minutes, 200 rpm, V=2L, Co=50mg L ⁻¹).	61
Table 3 - Parameters of the kinetic models of dregs for Cr (III) adsorption.	62

Artigo 2

Table 1 - Cycle threshold (CT), viral load (copies mL ⁻¹), and removal properties obtained after 24h of incubation.	85
--	----

Lista de abreviaturas e siglas

AAS - Atomic Absorption Spectrophotometry / Espectroscopia de absorção atômica

As – Arsênio

CAC – commercial activated carbon / carvão ativado comercial

Cd - Cádmio

Co - Cobalto

COVID-19 - Corona Virus Disease 2019

Cr - Cromo

CT - Cycle Threshold

Cu - Cobre

Fe - Ferro

FT-IR - Fourier-transform infrared spectroscopy / Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

Hg - Mercúrio

HIV - vírus da imunodeficiência humana

MDI - diisocianato de metileno difenil

MERS - Síndrome Respiratória do Oriente Médio

Mn - Manganês

Ni - Níquel

OMS/WHO - Organização Mundial da Saúde

Pb - Chumbo

PCR - polymerase chain reaction / reação em cadeia de polimerase

pH_f - pH final

pH_i - pH inicial

PU - poliuretano / polyurethane

PZC - Point of Zero Charge / Ponto de Carga Zero

qPCR - reação em cadeia da polimerase quantitativa em tempo real

RT-qPCR - reação em cadeia da polimerase quantitativa em tempo real da transcrição reversa

SARS - Síndrome Respiratória Aguda Grave

SARS-CoV-2 - Síndrome Respiratória Aguda Grave do Coronavírus 2

SEM - Scanning electron microscopy / Microscopia Eletrônica de Varredura

TDI - diisocianato de tolueno

XRD - X-ray diffraction / Difração de Raio-X

Zn – Zinco

Sumário

1. Introdução.....	13
1.1. Objetivos	16
1.1.1. Objetivo geral.....	16
1.1.2. Objetivos específicos.....	16
1.2. Hipóteses	17
2. Revisão de literatura.....	18
2.1. SARS-CoV-2	18
2.2. Contaminação ambiental por metais pesados	22
2.2.1. Cromo.....	25
2.3. Adsorção	27
2.4. Espuma de poliuretano	30
2.5. Valorização de resíduos provenientes da indústria de celulose e papel ..	35
3. Artigo 1	39
4. Artigo 2	63
5. Considerações Finais	86
Referências	87

1. Introdução

A presença de contaminantes em águas provoca o desequilíbrio da biota e a redução da qualidade das águas devido às suas características toxicológicas, de reação aos sistemas biológicos, inibição de enzimas, bioacumulação e transmissão de doenças (KLAASEN; WATKINS, 2012; LA ROSA et al., 2020; LEONG; CHANG, 2020; ROCHA et al., 2015). Estes impactos negativos nos recursos hídricos estão relacionados com a presença de microrganismos patógenos e micronutrientes inorgânicos nos aspectos de qualidade e tratamento de águas.

A doença da COVID-19 (do inglês, *Corona Virus Disease* 2019) declarada como pandemia pela Organização Mundial da Saúde (OMS) em 11 de março de 2020 (WHO, 2020) espalhou-se rapidamente causando impactos negativos de ordem epidemiológica, social, econômica, cultural e política em todo o mundo. A transmissão do vírus SARS-CoV-2 (Síndrome Respiratória Aguda Grave do Coronavírus 2) ocorre principalmente através de gotículas da respiração, tosse, espirro e contato direto (LA ROSA et al., 2020) e, por isso, induziu mudanças comportamentais de isolamento social, incluindo fechamento de instituições ensino e comércio de modo a evitar a disseminação da doença (NGHIEM et al., 2020).

A atual pandemia trouxe um alerta quanto à importância do acesso à água e saneamento, restritos no Brasil e outros países do mundo devido às desigualdades sociais existentes (DAUGHTON, 2020; STREET et al., 2020). O risco iminente de disseminação de novas doenças também deve ser levado em consideração, uma vez que a COVID-19 é considerada a doença infecciosa de maior impacto desde a pandemia da gripe espanhola em 1918 (POLO et al., 2020; HART; HALDEN, 2020), além de ser o terceiro surto de uma doença zoonótica viral nas últimas duas décadas depois da SARS (Síndrome Respiratória Aguda Grave) em 2002 e a MERS (Síndrome Respiratória do Oriente Médio) em 2012 (NGHIEM et al., 2020; TORTORA et al., 2012).

Estudos discutem a presença hídrica do SARS-CoV-2 associadas à disseminação da doença por uma possível infecção gastrointestinal (AMOA et al., 2020; LAHRICH et al., 2021; LEE et al., 2005; ROLLEMBERG et al., 2020; WIGGINTEN; ELLEBERG, 2020; XIAO et al., 2020) e também à presença de

matéria orgânica nas águas que podem fornecer proteção para o vírus (GUNDY et al., 2020; PINON; VIALETTE et al., 2018). Esses fatores indicam uma demanda por novas tecnologias capazes de remover ou inativar patógenos em águas, zelando pela biossegurança e pelo controle da pandemia.

Além disso, a alta concentração de metais pesados em sedimentos e corpos hídricos têm sido avaliada nos últimos anos (ANDRADE et al., 2018; CARVALHO et al., 2017; DEMARCO et al., 2019; JEONG et al., 2021; MA et al., 2016; OLIVEIRA et al., 2018), evidenciando a incidência de problemáticas quanto aos efeitos nocivos ao meio ambiente e à população desses metais pesados, geralmente concentrados em níveis acima do limite permitido pela legislação vigente no Brasil.

O cromo (Cr) destaca-se como um contaminante ambiental (SOUZA et al., 2018) pela presença em alta concentração em diversos corpos hídricos. Esse metal ocorre de forma natural no meio ambiente (rochas, seres vivos, solos e atividades vulcânicas), sendo extraído para o emprego nos mais diversos seguimentos industriais, incluindo a fabricação de aço, tintas, curtimento de couro e produtos para a conservação da madeira (MONTROYA et al., 2010; ATSDR, 2011). Os íons hexavalente e trivalente são as configurações mais estáveis e difundidas em forma de poluentes e são relacionados com mal-estar, doenças no sistema respiratório, digestivo e reprodutor (AYANGBENRO et al., 2017; ATSDR, 2012).

O direito ao acesso universal à água potável como elemento fundamental para a proteção à saúde (WHO, 2017) e o crescimento populacional e industrial elevam a demanda por recursos hídricos (UNITED NATIONS WORLD WATER ASSESSMENT PROGRAMME, 2018). No Brasil, esses fatores se aliam aos baixos índices de tratamento de esgotos e efluentes industriais (ANA, 2019), o que deve ser levado em consideração em termos do controle da contaminação ambiental por metais pesados e a disseminação de doenças.

A adsorção por carvão ativado comercial é um método difundido para a remoção de contaminantes em águas (RECK et al., 2018). A estrutura carbonácea e porosa dotada de elevada área superficial agrega um elevado valor e restringe a reutilização do carvão ativado comercial, o que inviabiliza o seu emprego em larga escala em certos contextos (AHMARUZZAMAN, 2008;

COELHO, 2014; CRINI, 2006; LIMA et al., 2018; LINHARES et al., 2016). A busca por materiais alternativos ao carvão ativado, que possuam simples processamento, baixo custo e sejam capazes de remover contaminantes de águas contaminadas é amplamente reportada na literatura (MENEGHEL et al., 2013; RAMADAN et al., 2021; SANTOS et al., 2017; ORLANDI et al., 2017).

Segundo a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO, 2019), 2018 foi o ano recorde de produção de celulose de madeira com cerca 188 milhões de toneladas provenientes principalmente do Brasil e da Europa. Estima-se que, nas condições da indústria brasileira atualmente focada no processo kraft, para cada tonelada de celulose produzida são gerados 800 kg de resíduos sólidos (GUERRA, 2007).

O processo kraft consiste na dissolução da lignina que liga as fibras celulósicas da madeira utilizando sais de sódio (ALVES et al., 2015), gerando resíduos lenhosos, licor negro, cinzas, lodos, além de resíduos da recuperação química como o dregs (SOARES, 2018). O resíduo dregs são os sólidos em suspensão removidos durante o processo de clarificação do licor verde que é quimicamente recuperado (SANTOS et al., 2019). Este resíduo apresenta característica alcalina, e limitações dentro do processo industrial como o entupimento de tubulações, que fazem necessário sua remoção e disposição final ambientalmente adequada (FARAGE et al., 2020, SEWSYNKER-SUKAI et al., 2020).

O reaproveitamento desses resíduos industriais gera uma cadeia de emprego de recursos comercialmente desvalorizados e minimização de impactos ambientais negativos devido à redução das quantidades de resíduos encaminhados para aterros e contribuição para o desenvolvimento sustentável de outros setores (CARDOSO et al., 2011; SOARES, 2018; QUINA; PINHEIRO, 2020). Nesse contexto, destaque na literatura para a utilização de adsorventes produzidos a partir de resíduos agroindustriais (DA SILVA et al., 2014; GONÇALVES JUNIOR et al., 2013; MENEGHEL et al., 2013; RODRIGUES et al., 2019).

Além dos resíduos industriais, espumas de poliuretano (PU) são considerados adsorventes e suportes de baixo custo, os quais são capazes de reter substâncias químicas em meio aquoso, tais como corantes (BALDEZ et al.,

2008; KONG et al., 2016; MOAWED et al., 2015. SCHIO et al., 2019), óleos (LI et al., 2012; NIKKHAH et al., 2015; ORIBAYO et al., 2017) e metais (HUSSEIN; ABU-ZAHRA, 2017; OSSMAN; ADDELFATTAH, 2018; SORIANO; CASSELLA, 2013).

A busca pelo aumento da resistência à degradação de polímeros no meio ambiente e pela substituição de reagentes não renováveis de alta periculosidade (AKINDOYO et al., 2016; CARVALHO; FROLLINI, 1999; GAMA et al., 2018) fomenta o desenvolvimento de novos polímeros e compósitos poliméricos que sejam sustentáveis e viáveis comercialmente (BRITO et al., 2011). Considerando essa realidade, estudos sobre a biodegradação de polímeros (COSTA et al., 2015) e a incorporação de novos materiais nessas matrizes, como resíduos, se fazem necessários com vistas a implementação de novas tecnologias de forma sustentável (JASIŪNAS et al., 2020; MACEDO et al., 2017).

A incorporação de cargas derivadas de resíduos industriais e vegetais em espumas de PU com o intuito de aumentar o desempenho da matriz polimérica e reduzir seu custo é reportada na literatura (AKINDOYO et al., 2016; ALMEIDA et al., 2020; BARRETO et al., 2016; CINELLI et al., 2013; DELUCIS et al., 2018). Embora exista uma ampla gama de estudos publicados quanto às propriedades físicas e químicas dessas bioespumas de PU com cargas provenientes de resíduos, sua aplicação para a remoção de contaminantes por meio do processo de adsorção para descontaminação ambiental ainda é pouco estudada.

A avaliação de bioespumas de PU com cargas provenientes de resíduos torna-se relevante frente à demanda por novos materiais capazes de remover contaminantes em águas. O objetivo deste trabalho é avaliar o resíduo dregs da indústria de papel e celulose incorporado em espumas de PU para a remoção de SARS-CoV-2 e Cr(III).

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo geral

Investigar a utilização do resíduo dregs do licor verde e bioespumas rígidas de poliuretano para a remoção de SARS-CoV-2 e Cr(III) de águas contaminadas.

1.1.2. Objetivos específicos

- Viabilizar tecnicamente a síntese de espumas rígidas de PU incorporadas com dregs;

- Avaliar características químicas e morfológicas da bioespuma compósita e suas fases isoladas;
- Avaliar a afinidade dos materiais em estudo para remoção de SARS-CoV-2;
- Explorar as condições de adsorção dos materiais em estudo para uma solução sintética contaminada com Cr(III).

1.2. Hipóteses

- A incorporação do dregs na formulação da espuma agrega características químicas e morfológicas positivas para os processos de adsorção;
- A carga de resíduo dregs na forma de bioespuma de PU aumenta a eficiência de remoção dos contaminantes;
- É possível aplicar bioespumas de PU como suporte de adsorventes para remoção de Cr(III) e SARS-CoV-2 em águas contaminadas.

2. Revisão de literatura

2.1. SARS-CoV-2

Vírus são uma das principais classes de microrganismos, podem ser definidos por não apresentar natureza celular e são desprovidos de um sistema dinâmico em que há captação de nutrientes e excreção (MADIGAN et al., 2004). Desse modo, vírus são parasitas intracelulares obrigatórios que utilizam de uma célula hospedeira para se multiplicar (TORTORA et al., 2012).

Apesar de descoberto há mais de cem anos por Martinus Beijerinck, foi somente na metade do século XX que tecnologias, como o microscópio eletrônico, permitiram o conhecimento quanto os mecanismo e natureza dos vírus (MADIGAN et al., 2004; TORTORA et al., 2012). Na forma extracelular, a partícula de vírion é uma estrutura metabolicamente inerte de transporte do genoma viral composta por um ácido nucleico (DNA e/ou RNA) protegido por envoltório proteico (capsídeo) que se liga em uma célula hospedeira por um processo específico entre as proteínas do vírion com os receptores suscetíveis da célula (MADIGAN et al., 2004; TORTORA et al., 2012).

Uma vez na célula hospedeira, o ácido nucleico do vírion torna-se ativo e possibilita a multiplicação viral, caracterizando a infecção, nessa etapa ocorre a separação dos ácidos nucleicos do capsídeo viral. Em seguida, o material genético viral será replicado para formar novos ácidos nucleicos virais que serão agrupados (montagem) com as proteínas do capsídeo, liberados e transmitidos (MADIGAN et al., 2004; TORTORA et al., 2012; UFRGS, 2020). A Figura 1 exemplifica o processo de replicação viral.

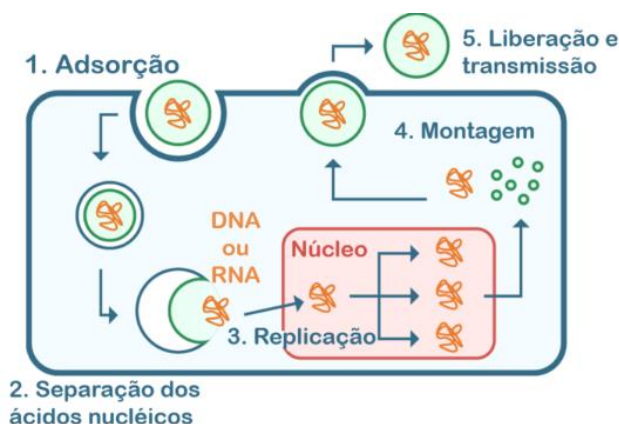


Figura 1 - Processo de Replicação Viral.
Fonte: THEY, 2020.

Vírus são menores do que células, variando de tamanho entre 0,02 a 0,3 µm (BITTON, 1975; MADIGAN et al., 2004). Além disso, vírus podem ser classificados conforme diferenças nas estruturas do capsídeo (com ou sem envelope), tipos de ácidos nucleicos (DNA e/ou RNA) e hospedeiro que infectam, como vírus de animais, plantas e bactérias (bacteriófagos) (MADIGAN et al., 2004; TORTORA et al., 2012).

De acordo com Tortora et al. (2012), vírus podem apresentar os ácidos nucleicos DNA ou RNA, sendo de fita simples ou dupla, existindo vírus de DNA fita dupla, DNA fita simples, RNA fita dupla, RNA fita simples. Alguns vírus fogem a regra podendo ter em momentos diferentes da replicação RNA ou DNA, como os retrovírus e hepadnavírus, vírus da imunodeficiência humana (HIV) e hepatite B (THEY, 2020).

Os vírus sem envelope são os de maior incidência em relação à transmissão pela água, responsáveis por doenças gastrointestinais, conjuntivite, sintomas respiratórios, hepatite viral e infecções do sistema nervoso (LA ROSA et al., 2020). Lahrich et al. (2021) cita que vírus envelopados são mais rapidamente inativados em relação a vírus sem envelope, o tempo de persistência ambiental de envelopados ainda pode ser longo dependendo das condições ambientais.

Polo et al. (2020) aponta que todos os vírus são suscetíveis à inativação ambiental por fatores como temperatura, luz ultravioleta e predação microbiana. Os autores comentam que vírus sem envelope (Norovírus e Rotavírus) podem ser transmitidos via oral, no entanto, não é claro o risco que vírus envelopados (Coronavírus) podem apresentar em águas residuais.

Uma nova cepa de vírus identificado pela primeira vez em Wuhan (China, 2019), o SARS-CoV-2, espalhou-se rapidamente pelo mundo e desencadeou a pandemia da doença conhecida como COVID-19 (WHO, 2020). O SARS-CoV-2 é um vírus com envelope de RNA de fita simples pertencente à família *Coronaviridae* (POLO et al., 2020) que causa a SARS, que inclui sintomas como febre, tosse, falta de ar, danos aos sistemas respiratório, hepático e neurológico, e em alguns casos a morte (KAHN; YADAV, 2020; WONG et al., 2020). Fatores como a disseminação pelo ar, o elevado tempo de incubação e eliminação do vírus, e os casos assintomáticos colaboraram para a disseminação da COVID-19 em todo mundo (HART; HALDEN, 2020).

Gundy et al. (2009) relata que os vírus da família *Coronaviridae* podem infectar aves e mamíferos através da transmissão por aerossóis ou em alguns casos via fecal-oral. A principal rota de transmissão do SARS-CoV-2 envolve gotículas respiratórias e/ou transmissão por contato por meio de superfícies contaminadas que podem desencadear a infecção (BHOWMICK et al., 2020; LA ROSA et al., 2020), uma vez que a higienização de superfícies e ambientes é recomendada para retardar a propagação do vírus (KAHN; YADAV, 2020).

No entanto, diversos autores ainda discutem quanto a presença e permanência do SARS-CoV-2 em águas e o potencial de infecção do SARS-CoV-2 (AMOA et al., 2020; AHMED et al., 2020; BHOWMICK et al., 2020; MANDAL et al., 2020; XIAO et al., 2020). Adelodun et al. (2020) exemplifica possíveis rotas de transmissão e contágio do vírus (Figura 2) destacando a importância dos serviços de saneamento e gestão de águas no controle da doença.

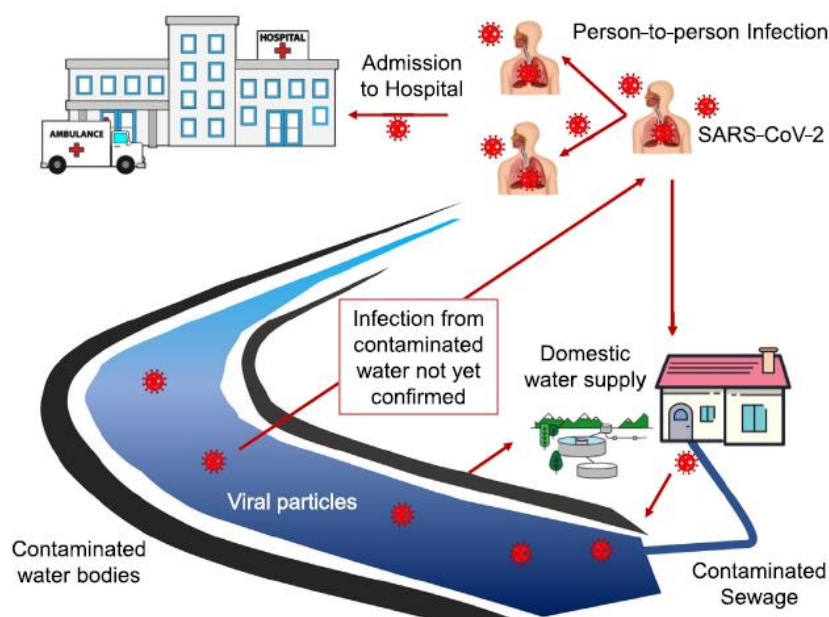


Figura 2 – Possíveis rotas do SARS-CoV-2 nas águas.

Fonte: ADELODUN et al. (2020).

Amoah et al. (2020) citam a alta frequência de eliminação do RNA do coronavírus por meio de fezes e urina, que pode colocar em risco trabalhadores de estações de tratamento de água e exposição da população em geral, devido à falta de saneamento e tempo de sobrevivência do vírus de horas a dias. Outro fenômeno que destaca a preocupação da resistência viral em condições ambientais é a agregação, nesse caso, partículas virais aderem-se em partículas

orgânicas presentes no meio que garantem a “proteção” física e química contra a eliminação do vírus (PINON et al., 2018).

Espera-se que sistemas convencionais de tratamento de águas terciárias, como a cloração e irradiação UV, sejam capazes de remover o SARS-CoV-2, no entanto, países densamente povoados e em desenvolvimento carecem destes sistemas eficientes de remoção de patógenos, o que representa um alto risco de contaminação (BHOWMICK et al., 2020). Além disso, o percurso e a taxa de decomposição do vírus podem variar de acordo com a tubulação, emprego de fossas sépticas e tamanho da bacia hidrográfica (POLO et al., 2020).

Lahrich et al. (2021) apontam que o sistema de tubulação de esgotos pode colaborar para a propagação de doenças, incluindo a COVID-19. O emprego de águas residuais para a irrigação, prática em constante crescimento no mundo, e a utilização de lodos como fertilizantes, assim como as práticas de disposição e tratamento, atentam para a garantia que não haja risco de contaminação pela presença de vírus (LAHRICH et al., 2021; YANG et al., 2020).

Para identificação e caracterização de vírus são utilizados métodos moleculares modernos como a reação em cadeia de polimerase (PCR, do inglês, *polymerase chain reaction*) utilizada para identificação dos vírus do Nilo Ocidental (Estados Unidos, 1999), coronavírus associado a SARS (China, 2002) e do HIV (TORTORA et al., 2012; BOURNIQUE et al., 1992).

A técnica de PCR baseia-se na amplificação rápida de amostras do DNA viral para leitura das análises (TORTORA et al., 2012). Na técnica são empregadas enzimas capazes de duplicar o DNA, bases nitrogenadas (que formam o DNA), *primers* (moldes de RNA) e o DNA de interesse a ser analisado que se multiplicará nessas condições de forma exponencial (BONORA JÚNIOR; ARNT, 2020).

A relação entre a concentração do produto da PCR e a intensidade de fluorescência detectável definem o momento em que a amplificação é detectada pela primeira vez. O parâmetro que indica o número de ciclos para detecção é definido como “*threshold*” e na interpretação da análise o valor de *Cycle Threshold* (CT) é o ponto que permite a quantificação do DNA no início da amplificação. O princípio da quantificação emprega que quanto mais cópias houverem no início do ensaio, menos ciclos são necessários para gerar um

número que possa ser detectado (BUSTIN et al., 2005; WONG; MEDRANO, 2005).

Mais especificamente, para vírus de RNA como é o caso do SARS-CoV-2, são empregados métodos de reação em cadeia da polimerase quantitativa em tempo real (qPCR) e reação em cadeia da polimerase quantitativa em tempo real da transcrição reversa (RT-qPCR) (CANH et al., 2021; POLO et al., 2020). Nesta modalidade, o RNA viral ou mRNA é empregado como molde para a sintetização da molécula de DNA que será amplificada (TORTORA et al., 2012).

Wigginton e Elleberg (2015) citam que em cenários pandêmicos, o controle do ciclo hidrológico é extremamente importante que evitar a disseminação de vírus, especialmente de coronavírus. As práticas de descontaminação de águas devem ser desenvolvidas e eficazes para a remoção de bactérias e vírus em todas suas variações (AMOA et al., 2020; LA ROSA et al., 2020).

O desenvolvimento de materiais para a proteção, detecção e tratamento de doenças é fundamental para os esforços de cessar a pandemia da COVID-19, como também o controle de patógenos emergentes presentes em águas residuais que possam apresentar risco para a saúde pública (TANG et al., 2020; LAHRICH et al., 2021).

2.2. Contaminação ambiental por metais pesados

A utilização de substâncias químicas tóxicas, corrosivas, inflamáveis e reativas nos processos industriais e agrícolas têm impactado direta e indiretamente no meio ambiente e saúde pública (DIAS et al., 1999; POTT; ESTRELA, 2017), seja pela contaminação ambiental proveniente da disposição inadequada de resíduos sólidos, lançamento de efluentes e esgotos de forma concentrada, drenagem da bacia ou dispersão atmosférica (DANIEL, 2001; LIMA et al., 2016; LUO et al., 2012; MA et al., 2016).

O lançamento de águas contaminadas, diretamente relacionado com as atividades antrópicas, é apontado como a principal fonte de aumento da concentração de metais pesados nos recursos hídricos (SOUZA et al., 2018; OLIVEIRA et al., 2018; ROCHA; AZEVEDO, 2015). Apesar do caráter essencial de alguns metais pesados em certas e pequenas quantidades nas atividades metabólicas no organismo, grande parte possui elevados níveis de toxicologia e

bioacumulação (BEATTIE et al., 2017; DURUIBE et al., 2007; KLAASEN; WATKINS, 2012).

O grupo dos metais podem ser definidos por apresentam propriedades físicas de alta reatividade, elevada condutividade elétrica e térmica, maleabilidade, elevado ponto de fusão e ebulição (KLAASEN; WATKINS, 2012). Metais pesados diferem pela elevada massa atômica e densidade específica (maior ou igual a 5g.cm^{-3}) ocorrendo como constituintes naturais de rochas na forma de sulfetos e óxidos, que são geralmente recuperados para aplicação em processos industriais. Os principais metais pesados incluem Chumbo (Pb), Cádmio (Cd), Zinco (Zn), Mercúrio (Hg), Arsênio (As), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Níquel (Ni), Cobalto (Co) e os elementos do grupo platina (DURUIBE et al., 2007; JÄRUP, 2003; KOLLER; SALEH, 2018).

A presença de metais pesados no solo, águas e sedimentos mesmo que em baixas concentrações e/ou combinados (MA et al., 2016) é de grande preocupação devido aos impactos negativos na saúde pública (Tabela 1).

Tabela 1 – Metais pesados e os riscos associados a saúde animal.

Metal	Riscos	Autor
As	Danos nos órgãos que podem levar à morte, tumores malignos, anormalidades na pele, complicações no sistema nervoso central.	ABDUL et al. (2015)
Cd	Cancerígeno, mutagênico, perturbação do sistema endócrino, danos aos ossos e pulmões, lesões na próstata e disfunção renal.	AYANGBENRO et al. (2017); WU et al. (2018)
Pb	Desconforto muscular, dores de cabeça e abdominais, má formação cerebral, problemas neurológicos, inibição de enzimas, cancerígeno, danos ao trato gastrointestinal e urinário	SCHILLER et al. (2017); DURUIBE et al. (2007)
Cr	Perda de cabelo, dores de cabeça, diarreia, náusea e vômito, efeitos no trato respiratório, úlcera, anemia, danos no sistema reprodutor masculino, tumores no estômago, intestino e pulmão.	AYANGBENRO et al. (2017); ATSDR (2012)
Co	Alteração no metabolismo, danos ao sistema endócrino, respiratório, cardíaco e na pele.	ALVES; ROSA (2003); LEYSSENS et al. (2017)
Cu	Prejuízo aos ossos, formação de colágeno, síntese de hemoglobina,	BAIERLE et al. (2010)
Fe	Toxina celular, insuficiência hepática	OKBAH et al. (2018)
Hg	Autoimunidade, doenças articulares e renais, distúrbios circulatórios, danos ao sistema nervoso e endócrino, danos no cérebro de fetos	AYANGBENRO et al. (2017); OEHMEN et al. (2014)
Mn	Déficit no crescimento ósseo, na função imunológica e mutação das células somáticas em crianças.	DUKA et al. (2011)
Ni	Câncer no pulmão, bronquite crônica, enfisema e asma	ZHAO et al. (2012)
Zn	Insuficiência hepática	OKBAH et al. (2018)

De modo geral, a toxicidade do metal se deve à capacidade do mesmo em perturbar as estruturas, funções enzimáticas e de proteínas, acumulando-se ao longo da cadeia trófica em tecidos de plantas inibindo a absorção de nutrientes e o desenvolvimento (AYANGBENRO et al., 2017; ROCHA; AZEVEDO, 2015). Além disso, a relação do pH do meio em relação a concentração de metais pode levar a dissolução ou lixiviação dos mesmos para águas superficiais e aumentar a relação de toxicidade (SAHODARAN; RAY, 2018; ZHAO et al., 2012).

O despejo de dejetos industriais na Bacia de Minamata (Japão) é um dos casos mais conhecidos dos riscos para a saúde humana e meio ambiente da contaminação ambiental por um metal pesado. Na década de 50, o envenenamento por Hg através da bioacumulação da cadeia trófica causou à população distúrbios sensoriais, danos à visão e audição, paralisia e morte em alguns casos (THOMÉ, 2019).

Recentemente, as cidades industriais de Sialkot e Wazirabad (Paquistão), importantes no segmento de curtumes, produtos farmacêuticos, cirúrgicos e esportivos, apresentaram contaminação por metais pesados devido o lançamento de efluentes e esgotos em riachos locais, classificados como os mais poluídos no país (KHAN et al., 2013). O estudo mencionado quantificou o acúmulo de metais (Pb, Cr, Mn, Cd e Ni) em água, solo e culturas alimentares irrigadas com águas residuais, representando um risco crônico para a saúde da população.

Metais pesados presentes em solos, quando utilizados para a produção de culturas alimentares, podem ser fonte de contaminação via alimentação (OMAR et al., 2015; SILVA et al., 2018; ZHAO et al., 2012). Omar et al. (2015) apontaram uma tendência de aumento da biodisponibilidade de metais pesados em 22 culturas de arroz cozido em Selangor (Malásia). Xiao et al. (2017) revelaram contaminação de Hg e Cd em grãos e vegetais de cereais em Tongguan (China), proveniente da grande atividade de mineração na região.

Sahodaran e Ray (2018) evidenciaram a presença de metais pesados (Cr, Ni, Mn, Cu e Co) em solos de plantação de bananeiras no sul da Índia. Os autores apontam a contaminação pelo excessivo uso de fertilizantes químicos e irrigação com água contaminada, possivelmente de curtumes localizados nas margens dos recursos hídricos.

No Brasil, o rompimento de barragem de rejeitos da mineração de ferro nas cidades mineiras de Mariana (2015) e em Brumadinho (2019), lançaram respectivamente 35 e 13 milhões de m³ de material contaminado para corpos hídricos, causando a destruição de comunidades, vegetação natural, áreas de preservação permanente e habitats, soterramento de nascentes e mortes, elevando a concentração de metais e conseqüentemente redução da qualidade das águas (DE FREITAS et al., 2019; DIAS et al., 2018).

A bioacumulação de metais pesados como Hg, Cd, Zn, Cr e Pb, com valores próximos ao estabelecido como seguro, foram encontrados em vísceras de peixes utilizados para consumo humano no Rio Paraopeba em Minas Gerais (Brasil). As concentrações máximas de Cr no baço ($1,04 \pm 0,53 \mu\text{g g}^{-1}$ por peso úmido) atentaram pela contaminação por esse metal devido a poluição e possíveis perigos pelo consumo do peixe (ARANTES et al., 2016).

O estudo sobre a poluição de sedimentos de superfície, de 0 a 5cm abaixo de 50cm da coluna de água, nas margens do Lago Guaíba, importante como fonte de água, navegação, recreação e pesca para o estado do Rio Grande do Sul (Brasil) apontou amostras com altas concentrações de metais pesados: $34,48 \text{ mg.kg}^{-1}$ de Zn, $10,88 \text{ mg.kg}^{-1}$ de Cu, $2,97 \text{ mg.kg}^{-1}$ de Ni e $14,60 \text{ mg.kg}^{-1}$ de Pb; decorrente principalmente, de acordo com os pontos amostrados, da poluição de córregos urbanos (ANDRADE et al., 2018).

A análise do nível de contaminantes no Arroio Santa Bárbara em Pelotas (Brasil), apontou altas concentrações, de acordo com a legislação brasileira, dos metais: Cu ($0,28 \text{ mg.L}^{-1}$), Fe ($23,14 \text{ mg.L}^{-1}$), Cd ($0,02 \text{ mg.L}^{-1}$), Cr ($4,61 \text{ mg.L}^{-1}$), Ni ($1,87 \text{ mg.L}^{-1}$), Pb ($0,18 \text{ mg.L}^{-1}$), Al ($19,20 \text{ mg.L}^{-1}$) e As ($0,02 \text{ mg.L}^{-1}$), provavelmente provenientes de atividades agrícolas, deposição da poluição atmosférica, descarga de esgoto e efluentes, influenciando negativamente a qualidade hídrica de um importante corpo hídrico de abastecimento público de água (DEMARCO et al., 2019).

2.2.1. Cromo

O cromo (Cr) é um elemento químico de ocorrência natural em rochas, animais, plantas e solo que apresenta número atômico 24, massa atômica 51,996 u. e densidade específica a 20°C de $7,18 \text{ g/cm}^3$ (ATSDR, 2012). Pode ocorrer em diferentes estados de oxidação, porém as formas mais comuns de ocorrência são

o cromo metálico ou Cr(0), Cr(III) e Cr(VI) (MONTTOYA et al, 2010; RIBEIRO, 2013).

A forma trivalente é um elemento traço necessário para metabolismo dos seres vivos, ocorre de forma natural em frutas, vegetais, nozes, bebidas e carnes e possui determinação de ingestão diária recomendada para adultos de 50 a 200µg (MONTTOYA et al, 2010; EPA, 2016; ATSDR, 2012). Além disso, o Cr(III) está presente em solos e tecidos vegetais, e apesar de ser considerada a forma mais estável de Cr, as condições de pH, presença de compostos orgânicos de baixo peso molecular e atividade de água no solo podem influenciar a taxa de oxidação de Cr(III) para Cr(VI) (RIBEIRO, 2013).

O Cr(VI) e Cr(0) são amplamente empregados na indústria metalúrgica e de galvanoplastia, produção têxtil e pigmentos, revestimento e acabamentos metálicos, curtimento de couro e tratamento para conservação da madeira. A contaminação por Cr também pode ocorrer pela queima de gás natural, petróleo e carvão (ATSDR, 2012; RIBEIRO, 2013). As formas hexavalente e metálica caracterizam-se como a principal forma de contaminação por Cr no ar, solo e água. Geralmente, a contaminação por cromo não persiste na atmosfera, sendo conseqüentemente depositado no solo e/ou na água, e dependendo das condições ambientais pode ter sua forma alterada (ATSDR, 2012). Compostos de Cr(VI) são extremamente solúveis e móveis no solo podendo ser lixiviado para aquíferos, no entanto, podem ser estabilizados devido a reação de redução para Cr(III) ou adsorção no perfil de solo, influenciado pelo pH, presença de matéria orgânica e níveis de oxigênio (RIBEIRO, 2013).

As principais vias de exposição aos compostos de cromo são: atmosférica, pela liberação de indústrias, fumaça de cigarro, ambiente de trabalho principalmente em metalurgia e curtimento; águas subterrâneas, superficiais e amostras de solo; e alimentos contaminados (ATSDR, 2012). Agudelo e Duarte (1994) apontam que grande parte dos trabalhadores de uma indústria de curtimento e galvanoplastia estão expostos acima de 30% do tempo de exposição para Cr(VI) e 50% para Cr solúvel total.

A partir do contato com o Cr, este metal na forma hexavalente é transformado para a forma trivalente e apesar de grande parte ser expelido pelo

metabolismo, uma porção pode permanecer no corpo durante anos e causar patologias para saúde humana e animal (Tabela 1).

Torna-se grande o desafio de aplicação de tratamentos eficientes em águas e efluentes contendo metais pesados, tanto de viés econômico quanto técnico (DA SILVA et al., 2014). São necessárias técnicas cada vez mais aprimoradas para remoção de íons metálicos no meio ambiente, de modo a reduzir os riscos associados ao desequilíbrio ambiental e aspectos da qualidade de vida da população (KOLLER; SALEH, 2018; WU et al., 2019).

2.3. Adsorção

Atualmente, a adsorção para a remoção de contaminantes apresenta grandes vantagens em relação aos outros métodos remoção, como a precipitação química, métodos eletroquímicos, flotação e filtração por membrana, devido aos aspectos financeiros e de design de projeto (KYZAS et al, 2014; SONG et al, 2011).

A adsorção pode ser definida como um processo de transferência de massa, no qual relaciona-se com a capacidade dos sólidos (adsorvente) em concentrar na superfície certas substâncias (adsorbato) existentes em fluidos líquidos ou gasosos (CIOLA, 1981; METCALF; EDDY, 2003). A capacidade de adsorção dos adsorventes se dá pela área e volume de poros que são preenchidos pelos adsorbatos considerando as forças de ligação e interação entre sólido e substância (DUBININ, 1989).

A diferenciação das forças de ligações que ocorrem entre adsorbato e adsorvente distingue os dois principais tipos de adsorção: adsorção física e adsorção química (CIOLA, 1981). Na adsorção física ou fisissorção, a ligação entre o adsorvente e o adsorbato é consideravelmente fraca, sendo associada às forças de Van Der Waals, diferentemente da adsorção química ou quimissorção, que envolve a troca de elétrons gerando uma nova ligação química, mais forte que na fisissorção e de caráter irreversível (RUTHVEN, 1984; WORCH, 2012).

Os fatores que influenciam os processos adsortivos quanto às características físico-químicas para o adsorvente são a natureza química, a área superficial e a estrutura porosa, e para o adsorbato, a natureza química, solubilidade, tamanho molecular, concentração inicial, e condições de operação como pH, regime de agitação, temperatura e proporção sólido-líquido, que podem

influenciar no grau de adsorção e na cinética de operação (BERNAL, 2012; CIOLA, 1981).

As isotermas de adsorção são modelos matemáticos utilizados para descrever o equilíbrio de adsorção, que classificam os ensaios pelos resultados obtidos como forma de compreender o fenômeno e a eficiência do processo (CIOLA, 1981), relacionando a concentração na fase fluida e as partículas adsorventes em determinada temperatura (MCCABE et al., 1993).

De modo geral as isotermas podem ser classificadas de acordo com a quantidade máxima de soluto retida no adsorvente ($q_e = \text{mg/g}$) *versus* a concentração máxima de equilíbrio (C_e). Isotermas lineares não indicam a capacidade máxima de adsorção, já que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração em solução, isotermas favoráveis que podem adsorver grandes concentrações e isotermas desfavoráveis que apresentam baixa capacidade adsorptiva (GILES et al., 1960).

Diversos modelos de isotermas foram propostas e desenvolvidas com objetivo de ajustar os dados experimentais dos valores de q_e *versus* C_e . As equações de Langmuir e Freundlich são as mais empregadas para fenômenos em fase líquida na determinação de velocidade de adsorção (CIOLA, 1981; NASCIMENTO et al., 2014).

A isoterma de Langmuir, assume o modelo no qual as moléculas adsorvidas aderem à superfície do adsorvente em sítios ativos definidos e localizados, onde cada sítio pode acomodar somente uma entidade adsorvida com a mesma energia (CIOLA, 1981). Já a isoterma de Freundlich é amplamente utilizada para descrever soluções aquosas em especial para processos de adsorção com superfícies heterogêneas e no tratamento de águas (WORCH, 2012).

A eficácia do processo de adsorção, aplicado ao tratamento de águas e efluentes, relaciona-se com a velocidade (taxa) na qual as substâncias são removidas da fase líquida para o sólido adsorvente, migrando dos macroporos para as regiões internas da partícula (NASCIMENTO et al., 2014). Tais determinações podem ser realizadas pela capacidade adsorptiva do adsorvente ajustado aos modelos cinéticos, sendo comumente empregados os de Pseudo-

Primeira-Ordem, Pseudo-Segunda-Ordem e Elovich (RUTHVEN, 1984; WU et al. 2009).

Para determinação da capacidade de adsorção (q) em relação a massa de adsorvente por massa adsorvida ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), a Equação 1 do balanço de massa é empregada:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (1)$$

Onde,

C_0 = concentração inicial no soluto ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$);

C_e = concentração de equilíbrio no soluto ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$);

V = volume de solução (L);

W = massa do sólido adsorvente (g).

O modelo de Pseudo-Primeira-Ordem comumente expressa o estágio inicial do processo de adsorção não se ajustando bem a todo tempo de contato, além de ajustar-se melhor em processos com soluções bem diluídas (BONETTO, 2016). A descrição do modelo cinético de Pseudo-Primeira-Ordem se dá pela Equação 2, em que o k_1 é determinado pelo gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ *versus* t .

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (2)$$

Onde,

k_1 = constante da taxa de adsorção de Pseudo-Primeira-Ordem (min^{-1});

q_t = quantidade de material adsorvida em função do tempo ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$);

q_1 = capacidade de adsorção ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$);

t = tempo de adsorção (min).

O modelo de Pseudo-Segunda-Ordem geralmente é associado a todo processo de cinética de adsorção pelo controle de mais de uma etapa (HO; MCKAY, 1999). A Equação (3) indica o modelo de Pseudo-Segunda-Ordem, em que os valores de q_e e k_2 são obtidos pelo gráfico de (t/q_t) *versus* t .

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q_e^2}\right) + \left(\frac{t}{q_e}\right)} \quad (3)$$

Onde:

k_2 = constante da taxa de equilíbrio de adsorção de Pseudo-Segunda-Ordem ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$);

q_t = capacidade de adsorção no tempo t quantidade de material adsorvida em função do tempo ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$);

q_2 = valor da capacidade de adsorção ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$);

t = tempo de adsorção (min).

O modelo cinético de Elovich caracteriza-se pelo declínio da velocidade de adsorção no tempo, devido à cobertura da superfície do sólido adsorvente (BONETTO, 2016). A Equação (4) indica o modelo cinético de Elovich, em que no gráfico de (q) versus $\ln(t)$ se obtém os parâmetros “a” e “b” a partir do coeficiente linear e angular da reta respectivamente.

$$q_t = \frac{1}{a} \ln(1 + abt) \quad (4)$$

Onde,

a = velocidade inicial ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$);

b = constante de dessorção do modelo de Elovich ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$);

q_t = quantidade de material adsorvida em função do tempo ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$);

t = tempo de adsorção (min)

Associado a adsorção, o processo de dessorção é complementar em estudos que indicam os números de ciclos de adsorção-dessorção sequencial que o material estudado pode ser reutilizado, regenerado ou descartado, geralmente é um fator crucial para aplicação industrial sustentável do processo (KYZAS et al., 2014).

A adsorção com carvão ativado comercial é considerada o melhor método de remoção de contaminantes de águas e efluentes, devido principalmente a alta área superficial e ao grande volume de macro ($>50\text{nm}$), meso ($2\text{--}50\text{nm}$) e microporos ($<2\text{nm}$) (ARAÚJO et al., 2017; BILAL et al., 2013; COELHO et al., 2014). A grande parte dos metais pode ser removida da solução por meio da adsorção com carvão ativado comercial com eficiência superior a 99% (NGUYEN et al., 2013). No entanto, é reportado o alto custo de ativação e recuperação de carvões produzidos a partir de petróleo e madeira quem acabam inviabilizando a aplicação destes adsorventes (AKÇAKAL et al., 2019).

2.4. Espuma de poliuretano

Polímeros podem ser definidos como uma macromolécula composta por unidades repetitivas menores (monômeros). O polímero definido como poliuretano

(PU) foi inicialmente descoberto por Otto Bayer em 1937 e é formado pela reação exotérmica ($100-110\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) entre um (poli)isocianato (—N=C=O) e um (poli)álcool (—OH), originando as ligações uretânicas (—N—C(=O)—O—) (Figura 3a) (DELUCIS et al., 2018; MAHMOOD et al., 2016).

(a)	$\text{R}'\text{—OH}$ Álcool	+	$\text{R}''\text{—N=C=O}$ Isocianato	$\rightarrow$	$\text{R}''\text{—N—C(=O)—O—R}'$ Uretano		
(b)	H_2O Água	+	$\text{R}''\text{—N=C=O}$ Isocianato	$\rightarrow$	$\text{R}'\text{—NH}_2$ Amina	+	CO_2 Dióxido de carbono
(c)	$\text{R}'\text{—NH}_2$ Amina	+	$\text{R}''\text{—N=C=O}$ Isocianato	$\rightarrow$	$\text{R}''\text{—NH—C(=O)—NH—R}'$ Ureia		

Figura 3 - Reação de formação do Poliuretano e principais agrupamentos químicos.
Fonte: DELUCIS, 2018.

No caso da formação de PU em sua versão expandida (as chamadas espumas de PU), os grupos isocianatos também reagem, de forma secundária, com a água (agente expensor) presente na reação, formando amina (—NH_2) e dióxido de carbono (CO_2), que será encapsulado (Figura 3b), seguido da reação da amina com isocianato para formação de ureia, que se relaciona com o nível de rigidez do material (Figura 3c) (DELUCIS et al., 2018; GAMA et al., 2018; MAHMOOD et al., 2016). A formação de ligações cruzadas continua ocorrendo mesmo após a espuma expandida e essa cura pode durar semanas ou meses, embora também possa ser acelerada pela aplicação de calor (CARVALHO; FROLLINI, 1999).

Quanto aos ingredientes do PU, o polioliol representa de 60 a 70% do peso da espuma e sua composição é marcada pelo elevado teor hidroxilas (geralmente entre $200-1000\text{mg}$ de $\text{KOH}\cdot\text{g}^{-1}$ de polioliol) (AKINDOYO et al., 2016). Já os isocianatos comumente empregados na formulação do PU são o diisocianato de metileno difenila (MDI) e o diisocianato de tolueno (TDI) que controlam as resistências térmica e mecânica do PU a depender do teor de grupos NCO em sua composição (GAMA et al., 2018).

Atualmente, a maior parte dos polióis empregados na produção de PUs é proveniente da matriz petroquímica, embora o petróleo seja recurso finito, tenha um valor condicionado pela variação da economia global, seja responsável por elevados níveis de poluição e guerras (HAYATI et al., 2018; TAN et al., 2011). A

aplicação de polióis obtidos de matéria-prima renovável, como óleos vegetais ou resíduos vegetais sólidos tem sido investigada, o que geralmente demanda a realização de reações químicas prévias (AKINDOYO et al., 2016; CARVALHO; FROLLINI, 1999; GAMA et al., 2018).

A adição de catalisadores adequados é feita com objetivo de aumentar a velocidade de reação, de modo a evitar uma inadequada separação de fases uma vez que o poliálcool é leve e altamente polar, enquanto o isocianato é denso e não polar (AKINDOYO et al., 2016; GAMA et al., 2018). A presença do surfactante proporciona a emulsificação dos agentes da reação, permitindo a formação uniforme da estrutura celular da espuma mediante o controle do processo de formação das bolhas (conhecido como nucleação) (AQUINO et al., 2010; CARVALHO; FROLLINI, 1999; GAMA et al., 2018).

As espumas de PU representam um dos maiores segmentos comercializados de PU e podem ser classificadas como flexíveis, semirrígidas ou rígidas, dependendo da aplicabilidade e densidade (CINELLI et al., 2013; MAHMOOD et al., 2016). Atualmente, as espumas de PU são considerados importantes materiais de engenharia para isolamento acústico e térmico, construção civil, indústria automobilística, uso doméstico e serviços marinhos devido à alta durabilidade do material (AKINDOYO et al., 2016; AQUINO et al., 2010; CINELLI et al., 2013; DELUCIS et al., 2018; TAN et al., 2011).

No entanto, espumas de PU também se apresentam como tecnologia difundida para produção de filtros e suporte de adsorventes devido à presença de células abertas que podem reter partículas (PINTO et al., 2006) e a formação de ligações químicas que favorecem a retenção de substâncias químicas por meio da presença de grupos polares e apolares livres (BALDEZ et al., 2008).

Estudo de Baldez et al. (2008), incorporou poliálcool poliéter em espumas de PU de célula aberta para a remoção de corante catiônico azul de metileno, através da formação de um par iônico entre o corante e o ânion dodecil sulfato (surfactante) afim de aumentar a afinidade com o PU, que foi estruturado na haste de um agitador na forma de cilindro de 200mg para 200mL de solução em concentrações de $2,5 \times 10^{-5}$ a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. A máxima capacidade adsorptiva de $7,20 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ foi observada na relação surfactante:corante de 5:1 e

concentração de $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a 25°C e 200rpm, removendo 96% de corante da solução em 3h de tratamento.

A utilização de espumas de PU com diferentes teores de carvão mineral (1 a 10% em peso) é reportada por Kong et al. (2016) para aplicação como adsorvente de corante verde brilhante. Esse estudo apresentou aumento da eficiência de remoção do químico (99,40%) utilizando 4% de carvão na constituição do PU, assim como capacidade de reutilização.

A quitosana advinda de resíduos do camarão (*Peneaus brasiliensis*) e o ácido ricinoleico extraído do óleo da mamona foram utilizados por Schio et al. (2019) para sintetizar uma espuma de PU/quitosana para remoção do corante *Food Red 17* (FR17) presente em soluções aquosas. Na síntese, foram utilizados 5% em peso de uma mistura de quitosana, glutaraldeído e água destilada em mistura de hexametileno diisocianato (HDI) e ácido ricinoleico. Os ensaios de adsorção, em batelada a 100rpm por 2h constataram que 1g de espuma de PU incorporada com quitosana em 25mL de solução de concentração de $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de FR17 removeu cerca de 98% do corante, enquanto que, nas mesmas condições, o PU puro removeu 40%. Os autores ressaltam que a presença de hidroxilas e compostos nitrogenados provenientes da quitosana favoreceram a adsorção do corante.

Espumas de PU podem apresentar características importantes de hidrofobicidade e oleofilicidade propiciando sua aplicação como adsorvente para remoção de óleos. Em estudo, uma espuma PU sintetizada usando um poliol obtido a partir da liquefação de lignina e com enxerto de óxido de grafeno, afim de aumentar a hidrofobia e oleofilia, apresentou uma alta capacidade adsortiva para petróleo bruto, óleo de motor, querosene e clorofórmio de 26 a 68 vezes o seu peso próprio (ORIBAYO et al., 2017).

Diversos estudos têm sido reportados aplicando com sucesso materiais de origem industrial-vegetal como adsorventes na remoção de metais pesados em soluções aquosas (GONÇALVES JUNIOR et al., 2013; MENEGHEL et al., 2013; RODRIGUES et al., 2019), uma vez que a presença de proteínas, carboidratos e compostos fenólicos em uma estrutura porosa favorecem a adsorção. A lignina é ressaltada como importante material de incorporação em polímeros, principalmente por sua abundância e de forma a valorizar e explorar a presença

das suas hidroxilas. No entanto, o alto custo para implementação das novas rotas de síntese química dificultam essa aplicação em escala industrial (CATETO et al., 2011).

Santos et al. (2017) descreveram o aumento de sorção de óleo cru pela adição de lignina (concentrações de 0 a 20%) em espuma de PU, assim como, maior remoção de óleo com aumento da concentração do contaminante em água (de 10 a 200mg·L⁻¹). A carga de 10% de lignina apresentou maior eficiência, ou seja, melhora de 35,5% quando comparada com a espuma PU pura. Além disso, houve uma capacidade de reuso de até 5 ciclos com remoção acima de 95%. Os autores ainda ressaltaram a manutenção da estabilidade química do polímero mesmo com a adição de diferentes concentrações de lignina.

Com o objetivo de remover o pesticida atrazina, estudo realizado por Almeida et al. (2018) incorporou teores variáveis de cargas (15, 25, 50, 80 e 90%) de um resíduo de catalisador de craqueamento de petróleo em uma espuma de PU flexível como suporte. A capacidade adsortiva das espumas foi avaliada com 30mg de adsorvente em soluções de 20mL com concentrações de 10ppm do pesticida sob agitação de 150rpm a um pH 2. A espuma com 50% de carga do resíduo obteve remoção de 24,93% da atrazina, o que foi considerado aumento significativo quando comparado com a espuma pura, para a qual foi obtido um valor de 12,49%.

Para remoção de diferentes concentrações de Cd (10, 20, 30 e 50ppm) foi empregado a formulação de PU carregado com partículas de argila bentonita e/ou óxido de cobre. Os ensaios em soluções de 250mL dos contaminantes com variação de pH e massa de adsorvente de 1 a 6g foram realizadas para obter o melhor ajuste do processo. Como melhor resultado, a utilização de 6g·L⁻¹ do PU com óxido de cobre a 25°C em pH 8 apresentou remoções próximas a 90% (OSSMAN; ABDELFAHATTAH, 2018).

Com o intuito de aumentar a capacidade adsortiva do PU, a modificação de PU com óxidos de ferro foi desenvolvida para remoção de As de águas (HUSSEIN, ABU-ZAHRA, 2017). No estudo, nanopartículas de óxidos de ferro de 15-20nm e adsorvente na forma granular, aumentaram a capacidade adsortiva das espumas, que foram aplicadas em 50mL de solução com 100ppb de As sob 200rpm a 22°C por 6h e pH 6,5.

2.5. Valorização de resíduos provenientes da indústria de celulose e papel

A indústria de papel e celulose é significativa na economia brasileira e mundial, devido ao grande desenvolvimento tecnológico e instalações industriais com elevada capacidade produtiva (MOURA et al., 2018).

Nas estatísticas de produção de celulose referentes a 2018, o que inclui papel recuperado, o Brasil consolidou-se como o segundo maior produtor mundial, atrás apenas dos Estados Unidos da América (IBÁ, 2019). Além disso, comparado com a estagnação do demais países, o Brasil apresentou um crescimento de 8% de 2017 a 2018 no setor (FAO, 2019) atrelado às ótimas condições climáticas e de solo, investimentos em melhoramento genético (ALVES et al., 2015; PITON, 2015), custos competitivos (SOARES, 2018) e demanda de produção mundial (IBA, 2019).

Dentre os diversos processos realizados pela indústria de papel e celulose, o processo kraft é o mais empregado. Este objetiva dissolver a lignina (agente ligante das fibras de madeira) com a menor perda das fibras de celulose (ALVES et al., 2015).

O processo industrial pode ser dividido em duas unidades principais de operação, que respondem pela produção de polpa de papel-celulose e pela recuperação química (Figura 4) (SOARES, 2018). Basicamente, as etapas envolvidas na produção da polpa e celulose são: descascamento, picagem, cozimento (digestão), lavagem, branqueamento e secagem (CORREIA, 2010; SOARES, 2018). A digestão da polpa ocorre em solução de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio a aproximadamente 170°C (MARQUES et al., 2014). Após a etapa de branqueamento e lavagem, ocorre a geração do licor negro, que na maioria das indústrias atuais é recuperado quimicamente através da evaporação para o aumento do teor de sólidos, seguido da queima em caldeira como insumo energético e recuperação do licor branco reutilizado no processo de cozimento (BORGES et al., 2016; SOARES, 2018).

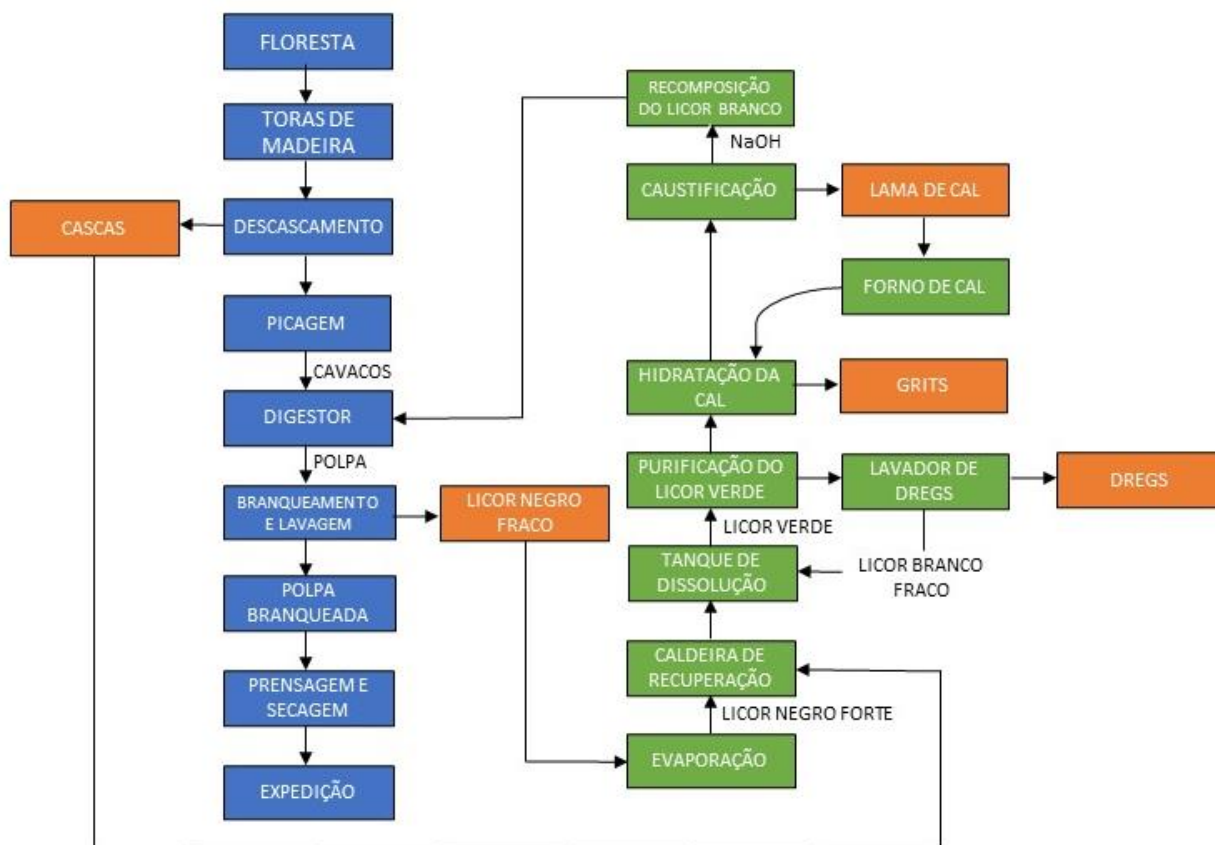


Figura 4 - Etapas de produção de polpa e celulose (em azul), de recuperação química (em verde) e resíduos gerados (em laranja) em uma unidade de polpação que segue o método kraft.
Fonte: Adaptado SOARES, 2018.

Os principais resíduos gerados no processo de produção de celulose são os lenhosos (casca de madeira e serragem), efluentes líquidos (licor negro), resíduos alcalinos da recuperação química (dregs, grits e lama de cal), cinzas das caldeiras e lodos de tratamento de efluentes (primário e biológico). No ano de 2018 foram gerados 52 milhões de toneladas de resíduos, sendo 36,9 milhões da atividade florestal (cascas, galhos, folhas, óleos, graxas e embalagens de agroquímicos) e 15,4 milhões de toneladas (29,1%) do setor industrial (Tabela 2).

Tabela 2 - Resíduos sólidos industriais gerados e destinação para setor de celulose brasileiro no ano de 2018.

Resíduos	Milhões de Toneladas	%	Destinação
cavacos, serragem e licor negro	9,72	63,2	Destinados para geração de energia, por meio da queima em caldeiras
cavacos, serragem e aparas de papel	4,52	29,4	Reutilizados como matéria-prima por outras empresas do setor madeireiro
lama de cal e cinzas de caldeiras	0,70	4,6	Reutilizados como matéria-prima por outros setores industriais
compostos químicos e outros	0,43	2,8	Encaminhados para aterros industriais para Atender os critérios legais

Fonte: Adaptado IBÁ (2019).

A biomassa resultante de descascamento é considerada pelo setor como um insumo energético para produção de vapor e energia, assim como a lama de cal proveniente da limpeza do forno, que é aproveitada para queima e também para correção do pH do solo em pequenas propriedades rurais (BORGES et al., 2016; IBÁ, 2019). Dos resíduos gerados na etapa de recuperação química, além da lama de cal, os dregs são conhecidos como as impurezas insolúveis do licor, areia e compostos metálicos (GUERRA, 2007; WOLFF, 2008).

A considerável geração de resíduos sólidos do setor de celulose e papel motivou diversos estudos sobre alternativas para recuperação desses resíduos, seja para a valorização econômica após o descarte, redução de custos de produção e/ou redução de impactos negativos no meio ambiente (BORGES et al., 2016; MELO et al., 2012).

A Tabela 3 aponta diversos estudos para aplicação dos resíduos da indústria de papel e celulose para a formulação de materiais para construção civil, substratos para solos, energia e aplicações de saneamento.

Tabela 3 - Estudos para aproveitamento de resíduos da indústria de papel e celulose.

Resíduos	Aplicação	Fonte
lodo de ETE	produção de nanoestruturas de celulose (nanocompósitos)	DE SOUZA et al. (2019)
lodo do branqueamento no processo kraft	conversão do lodo de papel em etanol	FAN et al. (2003)
dregs e grits	incorporação dos resíduos para argamassas na construção civil	MARQUES et al. (2014)
resíduos de descascamento de <i>eucalyptus</i>	produção de painéis aglomerados	MINILLO (2016)
dregs, grits e lama de cal	produção de compósitos e tecnologia para materiais da construção civil	MYMRIN et al. (2016)
lodo bruto de ETE	adsorvente utilizando o lodo para remoção de azul de metileno	ORLANDI et al. (2017)
dregs e grits	incorporação gradativa em massa de argila para produção de peças cerâmicas	RIBEIRO (2010)
polpa e papel residual	formulação de concreto	SEYYEDALIPOUR et al. (2012)
lodo, dregs, casca de eucalipto, grits e cinzas	substrato de composto orgânico a partir dos resíduos	TOLEDO et al. (2015)
dregs e grits	resíduos como barreira reativa permeável para retenção de cobre e sulfato	FARAGE et al. (2020)
licor negro	adsorção de zn	OLIVEIRA et al. (2017)
dregs	neutralizante para a drenagem ácida de mina	SEDOGODI et al. (2020)

Merece destaque o estudo de Orlandi et al. (2017), que obtiveram um sólido adsorvente através do lodo ativado bruto de uma estação de tratamento da indústria de papel de celulose com capacidade de adsorção de $107,1\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ do corante azul de metileno. O processo de ativação foi obtido por via química em uma solução de ácido fosfórico (42,5% v/v) seguido de ativação física a 600°C por 2h.

Farage et al. (2020) apontaram o potencial de dregs e grits como barreiras reativas permeáveis para retenção de Cu por meio da remoção por adsorção e precipitação química, resultando em uma taxa de remoção acima de 99%. Os autores também reportam que as características alcalinas desses resíduos propiciam os mecanismos de remoção devido à alta porosidade e presença de carbonatos e hidróxidos.

Sedogodi et al. (2020) também empregaram o dregs como reagentes alternativos para a neutralização de drenagem ácidas de minas de jazidas de ouro na África do Sul. Nas baixas dosagens do resíduo, $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ obteve-se redução da acidez do meio e mudança do pH de 5,6 para faixa de 8, devido a presença de Ca e Mg que aponta uma vantagem competitiva.

A aplicação de resíduos da indústria de celulose é uma alternativa devido à alta disponibilidade e presença de compostos orgânicos com alta capacidade de adsorção por meio da troca iônica e atração eletrostática (ACCIOLY, 2008; CARDOSO et al., 2011; MENEGHEL et al., 2013). O resíduo dregs, geralmente disposto em aterros industriais (FARAGE et al., 2020), é uma alternativa de reforço em PU devido a sua grande disponibilidade visando a redução da demanda de destinação ambientalmente adequada (BARRETO et al. 2016; DELUCIS et al., 2018; MYMRIN et al., 2016).

3. Artigo 1

O artigo intitulado “**Removal of Cr(III) from water by polyurethane foam incorporated with green liquor dregs waste**” é apresentado conforme submissão no Environmental Science and Pollution Research, ISSN: 0944-1344, classificado A1 na área de Ciências Ambientais, tendo sido submetido em 4 de junho de 2021.

Removal of Cr(III) from water by polyurethane foam incorporated with green liquor dregs waste

Abstract: Water bodies contaminated by heavy metals cause a series of severe environmental and health issues. Chromium compounds stand out as one of the main contaminants since they are widely used by several industries. The low efficiency of effluent treatment facilities and the expensive sanitation procedures needed to remove metals from the aquatic systems lead to serious concerns about the water quality in Brazil. In this study, a rigid polyurethane foam incorporated with green liquor dregs waste was prepared by the free expansion method. The foam composite and its isolated phases were evaluated for removing Cr(III) from water. The isolated dregs removed 81.93% of the Cr(III), which yielded a removal capacity of 135.45 mg·g⁻¹. Whereas, the foam composite displayed Cr(III) removal percentage and capacity of 36.15% and 58.50 mg·g⁻¹, respectively. Results suggests that the hybrid material may be considered for selective removal and extraction of Cr(III) from contaminated water.

Keywords: polyurethane; heavy metal; water contamination; pulp and paper waste; chromium; adsorption; precipitation.

Introduction

The discharge of heavy metals laden effluents to the environment is hazardous for living organisms and reduce overall water quality due to negative toxicological characteristics ascribed to these inorganic compounds, including high solubility and mobility, high reactivity with biological systems, inhibition of enzymes, and bioaccumulation (Klaasen and Watkins, 2012; Leong & Chang, 2020; Rocha and Azevedo, 2015). Even so, high heavy metals concentrations in sediments and water bodies have been reported in the literature (Andrade et al., 2018; Carvalho et al., 2017; Demarco et al., 2019; Jeong et al., 2021; Ma et al., 2016; Oliveira et al., 2018). Besides of the environmental pollution, these impurities are closely associated with many diseases, including kidney and tumor infections, the efficiency of hemoglobin synthesis and reproductive system, dizziness, fatigue, heart problems, and respiratory disorders (Khan et al., 2013; Tepanosyan et al., 2017; Wu et al., 2018; Zhao et al., 2012).

Contaminations by chromium (Cr) compounds arise from their several industrial applications, such as dyes, paint, ink, pigments manufacturing, production of steel, chrome plating, production of vats, leather tanning, and alloys for wood preservation (ATSDR, 2011; Montoya et al., 2010; Souza et al., 2018). In Brazil, the low rates of sewage and effluent treatment are associated with the low efficiency of biological methods to remove heavy metals (ANA, 2019). Therefore, close attention should be paid to the rapid population growth and the huge social inequality, which increase the demand for water resources and consequent harmful effects of contaminated water vulnerable populations.

Commercial activated carbon is a widespread material for removing contaminants from water (Reck et al., 2018). This expensive adsorbent has limited reuse, which restricts a large-scale application for water decontamination (Ahmaruzzaman, 2008; Coelho, 2014; Crini, 2006; Lima et al., 2018; Linhares et al., 2016). Alternative adsorbents were reported in the literature for the removal of metals (Gonçalves Junior et al., 2013; Rodrigues et al., 2006), oils (Santos et al., 2017), and dyes (Cardoso et al., 2011).

Brazil is the world's second-largest cellulosic pulp producer (IBÁ, 2019) and, for each ton of produced pulp, 800 kg of wastes are generated (Guerra, 2007), including those solid wastes chemically recovered from the black liquor, which are not reused in the process, such as paper sludge, grits, and dregs (Borges et al., 2016). These wastes from the pulp and paper industry could be used to develop alternative technologies to mitigate the water contamination due to their high availability and the high absorption capacity through ion exchange and electrostatic attraction of some of their compounds (Cardoso et al., 2011; Meneghel et al., 2013). The waste recovery chain aims at minimizing the amounts of wastes forwarded for disposal in landfills and the sustainable development of other sectors (Cardoso et al., 2011; Soares, 2018).

Polyurethane foams (PU) are a well-known technology in engineering for many different applications, including low-cost adsorbents and supports for retaining chemical substances in aqueous media, such as dyes (Baldez et al., 2008; Kong et al., 2016; Moawad et al., 2015; Schio et al., 2019), oils (Li et al., 2012; Nikkhah et al., 2015; Oribayo et al., 2017) and metals (Hussein and Abu-Zahra, 2017; Ossman and Addelfattah, 2018; Soriano and Cassella, 2013).

The incorporation of industrial waste fillers in PU foams normally aims to improve technological properties of the polymer matrix and/or reduce its cost (Brito et al., 2011; Tan et al., 2011). Nonetheless, filled PU foams can also be alternative adsorbents to decontaminate certain areas due to their high durability, reusability, and flotation. When these foams contain polyols derived from plants instead of oil-based polyols, they can be called as biofoams. The objective of this work is to evaluate the use of polyurethane biofoams filled with a cellulose industrial waste for the adsorption of Cr(III) from contaminated synthetic aqueous solutions.

Methods

Foams and filler preparation

Green liquor dregs wastes were supplied by CMPC located in Guaíba/Brazil. This residue was dried at 50°C and sieved (100-mesh screen; aperture of 150 µm). Neat PU and dregs/PU foams were prepared by the free expansion method using two mixture components (A and B) at a 1:1 NCO/OH ratio and 5% filler content (Delucis et al., 2018). Component A consisted of castor oil (hydroxyl content of 160mg of KOH·g⁻¹), glycerin P.A., dregs, chain extender (polyethylene glycol), surfactant (Tegostab B804), and distilled water. These compounds were homogenized for 60 s under mechanical stirring (1000 rpm) and was then left to degas for 120 s. Component B is a catalyst (Tegoamin DMEA) and a polymeric MDI (Diphenylmethane Diisocyanate), which were added to Component A and then stirred for 20 s under mechanical stirring (1000 rpm). The final mixture was poured into an open mold and was left to rise for 24 h. The solid foam was cured at 60°C for 2 h in an oven and post-cured at 65% relative humidity and 20°C for two weeks, as recommended by Delucis et al. (2018).

Characterization steps

Scanning electron microscopy (SEM)

Surface morphology of the different materials was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) using a JSM 6610LV equipment (Jeol, Japan). The microscope was adjusted for a working voltage of 15 kV and magnifications of 500× and 40×.

X-ray diffraction (XRD)

X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained using a D-8 diffractometer (Bruker, Germany) coupled with a diffracted beam monochromator and employing a Ni filtered CuK α radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) at 40 kV and 40 mA. The 2θ angle was scanned from 10° to 60° and the counting time was 1.0 s at each angle step (0.02°).

Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR)

Chemical groups were qualitatively evaluated by Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) using IRPrestige-21 equipment (Shimadzu, Japan) adjusted for 32 scans in the $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ range, transmittance mode, and a resolution of 4 cm^{-1} .

Point of Zero Charge (PZC)

Point of zero charge (PZC) was obtained by adding 0.1 g of solid material to 20 mL of a KNO₃ solution (0.01M) into a 50 mL plastic flask, which was stirred at 50 rpm for 24 h in initial pH solutions that varied from 1 to 12. The pH values were measured using a pH meter and the PZC was obtained after plotting ΔpH (pH final – pH initial) against the initial pH. This methodology was adapted from that described by Farage et al. (2020).

Water uptake

The methodology described by Schulz et al., (2020) was adapted. Percentage mass gain (Equation 1) was determined for cubic samples (side equal to 2 mm), which were immersed in distilled water at room temperature and their weights were measured eight times from 5 min to 6 h.

$$\text{wateruptake} = \frac{mf - mi}{mi} * 100\% \quad (1)$$

Where mi and mf are initial mass and final mass, respectively.

Analysis of Cr (III) Removal by Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS)

The pH of synthetic Cr(III) stock solutions of CrCl₃.6H₂O (Dynamic, PM: 266.45) with a concentration of $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ was adjusted using 0.1M NaOH and H₂SO₄ solutions. These assays were performed under a fixed stirring of 200 rpm using a Jartest JTM 6036 (Milan). Aliquots were taken at 1, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480, 540, 600, 660, and 720 min. The dregs was previously centrifuged using a NT800 equipment (Nova Técnica) at 10000 rpm for 10 min. The samples were then diluted (1:10) and acidified before being analyzed by atomic absorption spectrophotometry using an AAnalyst 200 equipment (PerkinElmer) and the final pH was measured in a mPa-210 bench pH meter (MS Tecnopon Instrumentation). These results were analyzed according to both pH and adsorbent dosage in order to determine both the adsorption capacity (q) in relation to the mass of adsorbent per mass adsorbed ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) (Equation 2) and percentage of removed Cr(III) (Equation 3).

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{w} \quad (2)$$

$$\%R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} 100 \quad (3)$$

Where: q = adsorption capacity ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); $\%R$ = percentage of removal (%); C_0 = initial solute concentration ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); C_e = equilibrium solute concentration ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V = volume of the solution (L); W = mass of solid adsorbent (g).

The adsorptions kinetic parameters were obtained by applying the kinetic equations for the pseudo-first-order model (Equation 4), the pseudo-second-order model (Equation 5) and Elovich (Equation 6) in the Statistic 7.0 software (Statsoft, 2004) by the non-linear method.

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (4)$$

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q_2^2}\right) + \left(\frac{t}{q_2}\right)} \quad (5)$$

$$q_t = \frac{1}{a} \ln(1 + abt) \quad (6)$$

Where: q_t = adsorption capacity on time ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); q_1 and q_2 = theoretical values for the adsorption capacity ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); k_1 = constant of pseudo-first-order model (min^{-1}); k_2 = constant of pseudo-second-order model ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \text{min}^{-1}$); a = initial adsorption rate ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$); b = Elovich constant ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$); t = time (min).

Results

Scanning electron microscopy (SEM)

Fig. 1 shows SEM images of all the studied materials. The dregs showed rough, rugged, and homogenous particles. Both neat PU and dregs/PU foam composite are mostly composed of closed cells. Compared to the neat polyurethane foam, the filled one shows more irregular shaped cells.

X-ray diffraction (XRD)

The degree of crystallinity of each compound is related to the three-dimensional shape of its respective molecules. In an XRD diffractogram, amorphous structures are represented by either absence or minor peaks, whereas crystalline domains are associated with prominent peaks (Almeida et al., 2018). Fig. 2 displays XRD diffractograms for the studied materials. Regarding the dregs, the found peaks are probably related to calcium carbonate (CaCO_3) in the form of calcite, which is known as the only crystalline phase from dregs. That peak at a 2θ angle of 28° for the filled foam confirms the presence of the filler into the foam cell structure. The neat PU showed two prominent peaks at 2θ angles of 19° and 43° , which indicates a certain crystallinity degree.

Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR)

The dregs showed prominent bands at 1743 cm^{-1} , 1389 cm^{-1} , 869 cm^{-1} , and 711 cm^{-1} (Fig 3), whereas neat and filled foams presented similar shaped spectra with remarkable bands at 3313 cm^{-1} , 2924 cm^{-1} , 2852 cm^{-1} , 1701 cm^{-1} , 1595 cm^{-1} , 1510 cm^{-1} , 1411 cm^{-1} , 1311 cm^{-1} , 1209 cm^{-1} , 1056 cm^{-1} , 808 cm^{-1} and 761 cm^{-1} , which indicate that none band attributed to the dregs were detected for the filled foam.

Point of Zero Charge (PZC)

Based on Fig. 4, which displays ΔpH versus initial pH charts, the dregs presented a pzc of 8.40, whereas, for the same property, neat and filled foams presented 6.46 and 7.14, respectively.

Water Uptake

The water uptake was also influenced by the insertion of dregs into the PU foam, as observed in Fig. 5. The filled foam presented a higher mass gain rate if compared to the neat PU, especially after 5 min. This is probably related to the hydrophilic character of the filler and the morphological changes induced by the filler into the foam cell structure, as discussed above on the SEM images. Both foams reached a gradual stability, especially after 30 min. The neat PU reached a final water uptake around 1.82 ± 0.18 , whereas the filled PU was about 1.21 ± 0.09 .

Cr (III) Removal

High Cr(III) removal potentials were exhibited by all of the studied materials (Table 1). The highest efficiency was at pH 6 for all adsorbents. The dregs showed the highest removal efficiency and, when compared to neat PU and dregs/PU foam, the highest removal was 81.93% with $135.45 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ of material. Incorporating the dregs in the PU foam reduced its removal efficiency when compared to its isolated phase. At pH 6, neat PU and dregs/PU foam showed removal potentials of 36.15% and 36.02% and absorptive capacities of $57.56 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and $58.50 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively.

The parameter of the dosages in Table 2 showed that the increase in the dosage of the absorbent decreased both their percentage of removal and q . The experiment with the highest dosage ($1.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) was the one that presented the lowest efficiency. The PU presented 4.13% and $1.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, the dregs achieved 70.62% and $29.34 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, and the dregs/PU reached 3.09%, and $1.26 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ for $R(\%)$ and q , respectively. As with the effect of pH, both neat PU and dregs/PU foam showed similar behavior.

The maximum adsorption of the dregs occurred in the first 5 min, yielding removal percentage and capacity of 96.21% and $159 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. It is possible to observe the equilibrium of the kinetics at $135.45 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ after 420 min. The behaviors of PU and dregs/PU foam were similar throughout the kinetics and both materials reached equilibrium after 660 min (Fig. 6).

The kinetic parameters were applied in the best experimental condition and dregs/PU and neat PU did not fit in any kinetic adsorption model. For dregs, pseudo-first-order and pseudo-second-order models were better adjusted to demonstrate its adsorption kinetics (Table 3).

Discussion

The morphology of polyurethane foams is a honey comb-like structure, in which the gas bubbles are surrounded by polymeric cells and the addition of a solid filler may change overall the cell wall structure (Gu et al., 2013; Macedo et al., 2017). The high number of elliptical closed cells elongated in the expansion direction indicates a proper polymerization process of the neat PU (Delucis et al., 2018).

These morphological changes may also be associated with the particle size of the dregs. The use of rice husk as filler in PU foams yielded distorted cells and less uniformity when compared to neat ones (Silva et al., 2013). In other previous study, the addition of cellulose fillers also promoted a more irregular PU structure, which was worse for high filler contents (Macedo et al., 2017). A similar behavior was reported for

PU foams filled with lignin particles, which presented a more heterogeneous cellular structure ascribed to the lignin insertion, although the particle size distribution did not influence in this case (Dražić et al., 2016; Santos et al., 2017). This influence of the dregs in the PU cell structure may be attributed to a poor dregs/PU chemical interaction, which probably hindered the foam nucleation in this case (Delucis et al., 2018).

Regarding the XRD patterns, the presence of amorphous structures in the PU are also reported in the literature (Almeida et al., 2018; Almeida et al., 2020; Schio et al., 2019; Sadeghi et al., 2011). According to Trovati et al. (2010), the peaks at 2θ angles of 19° and 43° are assigned to the scattering from PU chains with regular interplanar spacing.

In relation to the infrared spectra, the bands at 3310 cm^{-1} and 1513 cm^{-1} are related to the presence of the N-H bonds from urethane groups ((-NH-(C=O)-O-) belonging to the PU macromolecule (Kumari et al., 2016; Schio et al., 2019; Delucis et al., 2018). The band at 2837 cm^{-1} is associated with -CH stretching of aliphatic groups (Santos et al., 2017; Kumari et al., 2016), whereas the signal at 2274 cm^{-1} is related to the vibration of N=C=O bonds from isocyanates (Santos et al., 2017; Kumari et al., 2016), which can also be related to unreacted NCO groups (Schio et al., 2019). The attenuation of this band for the dregs/foam in relation to the neat PU indicates that the filler probably chemically reacted with NCO groups from the isocyanate. The bands at 1708 cm^{-1} (C=O), 1209 cm^{-1} (C-N) and 1042 cm^{-1} (C-O) are typically ascribed to the polyol (Delucis et al., 2018; Kumari et al., 2016).

Increases in water uptake ascribed to fillers inserted in PU foams were also reported by Delucis et al. (2018). According to them, rigid foams incorporated with vegetable particles were quickly filled by water and the weight gains only stabilized after 5 h, which was also attributed to the hydrophilic character of the fillers. A filled foam can have unreacted polar groups in the filler surface, like hydroxyls, which are free to react with any absorbed moisture (Mosiewicki et al., 2015).

Irregularly shaped particles, lacking either order or agglomeration, and presence of visible pores were reported for dregs by Mymrin et al., (2016). The peaks at 2θ angles between 25 and 30° refer to the crystalline fraction of calcite (CaCO_3). Besides of that, there were small amounts of other minerals, such as perovskite ($\text{Ca}_4\text{Ti}_4\text{O}_{12}$), dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), quartz (SiO_2), and manganite ($\text{Mn}_4\text{O}_8\text{H}_4$) (Mymrin et al., 2016; Jia et al., 2019; Wolff, 2008; Quina and Pinheiro, 2020). Nevertheless, as any industrial leftover, the particle size and composition of a dregs waste may vary depending on the applied process, environmental and, storage conditions.

The high pzc of the dregs is also due to the presence of Ca compounds. Farage et al. (2020) reported a pzc of 9.75 for another dregs waste. Most of the wastes leftover from pulp and paper industry have an alkaline character with pH values up to 13.0 (Quina and Pinheiro, 2020). Regarding the pzc of 8.40 obtained for the dregs, the high efficiency of this residue at pH 6 is probably related to the presence of carbonates and hydroxides, which suggests a potential for adsorption of anionic ions (Farage et al., 2020). The foam surface is positively charged at pH 6, although electrostatic repulsions may occur below the pzc, yielding a reduced adsorption (Kumari et al., 2016). Cui et al. (2013) also reported that, the lower the pH value, the lesser the complexation between Pb (II) and PU foams with microorganisms. These authors also reported a Pb (II) percentage removal of 20% in 8 h and concentration of $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ in 0.12 g of adsorbent. Zhou et al. (2009) also affirmed that their highest removal of Cu(II) by PU foam with immobilized microorganisms occurred at a pH level of 6.

About the kinetics models, there is a reduction in the adsorptive capacity of dregs over time, is probably a better fit to the beginning of the process since it is characterized as physical adsorption. The adsorption of metals at alkaline conditions is generally low since certain chemical groups only deprotonate at low pH values, allowing the binding of metals on the adsorbent surface (Boas et al., 2012). Geremias et al. (2010) also cited a positive effect on the adsorption of Cu (II), Zn (II), and Mn (II) at pH values of 5.6, 7.8, and 8.3, respectively.

Decreases in removal percentage at high adsorbent dosages may be related to the saturation of adsorption sites (Alshameri et al., 2014), which was also reported by Fidelis (2015). In these cases, the reduction in removal capacity may be associated with the formation of adsorbent aggregates, which reduces their surface area, as well as demands changes in operational parameters (like speed) in order to ensure a suitable adsorbate/adsorbent contact. The floating capacity of the foams probably also impaired the adsorption, even for high weights of adsorbent, since this material may be only partly in contact with the solution. Furthermore, the porosity of the PU also probably prevented the binding of the contaminant on active sites (Shashirekha et al., 2008). Considering the percentage removal obtained for the studied PU foams and that these cellular polymers can float on water, their use as buoys for the decontamination of water bodies seems plausible.

The water absorption of the studied foams starting at 60 min explains the q peak. Besides of that, the weight stabilization at 360 min may also be related to a new peak of adsorptive capacity. This moment is related to the complete filling of the foam cells and adsorption of the contaminant. There was another water absorption cycle near to the end of the process and then another adsorption stab.

A hybrid removal mechanism of absorption and precipitation may be attributed to the dregs due to the presence of carbonates and hydroxyls on its chemical structure, which indicates a high potential of neutralization of acidic media (Matias, 2012; Almeida et al., 2007). The use of CaCO_3 for removing Cu yielded a high efficiency and generated a final neutral pH without applying any subsequent step (Hu et al., 2017).

Ma et al. (2012) studied a hybrid material composed of CaCO_3 and pepsin, as structural protein, for the removal of Pb^{2+} and Cu^{2+} from contaminated water. The adsorption capacity of this adsorbent was ascribed to its high surface area, transformation by precipitation, and the high solubility of the CaCO_3 . Ma et al. (2018) used of a Ca_2SiO_4 -based powder by-product for the removal of Ni (II), Cu (II), Zn (II), and Co (II) with maximum adsorption capacities of 420.17, 680.93, 251.89, and 235.29 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. The efficiency of the residue for the removal of metals is due to the ion exchange of calcium ions with the contaminants (Ma et al., 2018). Farage et al. (2020) studied a dregs waste with a porosity of 66% and reported Cu and SO_4 removal capacities of 189 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (c.a. 63%) and 1,699 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (79%), respectively. Besides of that, as reported in this study, the dregs showed a maximum removal of 99.5% (299 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) in the first minutes of the assay, suggesting removal of the contaminants by precipitation and absorption by mechanisms.

The use of pulp and paper industry wastes for acidic wastewater neutralization provides savings for mills and cost reduction in waste transportation and disposal (Pöykiö et al., 2006; Quina and Pinheiro, 2020). The retention of heavy metal contamination in soils due to the presence of carbonate and buffering capacity was also suggested (Ouhadi et al., 2010).

Conclusions

PU foams incorporated with green liquor dregs waste were successfully produced and characterized. The foam composite and its isolated phases reached highest Cr(III) removals at pH 6, which is ascribed to their point of zero charge. The filler content of 5wt% into the PU foam did not interfere in the Cr(III) removal. The dregs themselves reached the highest Cr(III) removal capacity, which can be attributed to its hybrid mechanism of adsorption and precipitation.

The studied materials showed promising results for water decontamination; and further studies may address higher filler contents up to 20%. Studies suggest potential use of dregs as a neutralizing agent in industrial processes, soil decontamination, removal of heavy metals, and toxicity evaluation.

Funding: This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance code 001 and the CNPq (National Council for Scientific and Technological Development).

References

- Ahmaruzzaman M (2008) Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Adv in Colloid Interface Sci*, 143:48-67. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2008.07.002>
- Almeida HC, Silveira CB, Ernani PB, Campos ML, Almeida D (2007) Composição química de um resíduo alcalino da indústria de papel e celulose (dregs). *Quím. Nova* 30:1669-1672. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000700032>
- Almeida MLB, Ayres E, Moure CC, Oréfice RL (2018) Polyurethane foams containing residues of petroleum industry catalysts as recoverable pH-sensitive sorbents for aqueous pesticides. *J Hazardous Materials*, 346:285-295. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.12.033>
- Almeida MLB, Ayres E, Libânio M, Gamarano DS, Ribeiro CC, Oréfice RL (2020) Bio-Based Polyurethane Foams with Enriched Surfaces of Petroleum Catalyst Residues as Adsorbents of Organic Pollutants in Aqueous Solutions. *J Polym Environ*, 28:2511–2522. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01794-9>
- Alshameri A, Yan C, Lei X. (2014) Enhancement of phosphate removal from water by TiO₂/Yemeni natural zeolite: Preparation, characterization and thermodynamic. *Micropor Mesopor Materials*, 196:146-157. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.05.008>
- ANA (2019) ODS 6 no Brasil: visão da ANA sobre os indicadores. Agência Nacional de Águas, Brasília
- Andrade LC; Tiecher T, Oliveira JS, Andreatza R, Inda AV, Camargo FAO (2018) Sediment pollution in margins of the Lake Guaíba, Southern Brazil. *Environ Monit Assess*, 190:3. <https://doi.org/10.1007/s10661-017-6365-9>
- ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2011) Chromium. <https://www.atsdr.cdc.gov/substances/ToxChemicalClasses.asp>. Accessed 12 August 2020

- 308 Baldez EE, Robainda, NF, Cassella RJ (2008) Employment of polyurethane foam for the adsorption of
 309 Methylene Blue in aqueous medium. *J Hazardous Materials*, 150:580-586.
 310 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.055>
- 311 Boas NV, Casarin J, Caetano J, Gonçalves Junior AC, Tarley CRT, Dragunski DC (2012) Biossorção de
 312 cobre utilizando-se o mesocarpo e o endocarpo da macadâmia natural e quimicamente tratados. *Revista*
 313 *Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 16:1359-1366.
- 314 Borges MT, Sigaki CK, Cinque UC, Contessoto VC (2016) Valorização econômica e ambiental dos resíduos:
 315 um estudo de caso da Fibria-MS celulose sul mato-grossense. *O Papel*, 77:92-97.
- 316 Brito GF, Agrawal P, Araújo EM, Mélo TJA (2011) Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros
 317 Verdes. *Rev Eletrôn Mat Process*, 6:127-139.
- 318 Cardoso NF, Lima EC, Calvete T, Pinto IS, Amavisca CV, Fernandes THM, Pinto RB, Alencar WS (2011)
 319 Application of aqais talks as biosorbents for the removal of the dyes reactive black 5 and reactive orange 16
 320 from aqueous solution. *J Chemical Eng*, 56:1857-1868. <http://dx.doi.org/10.1021/je100866c>
- 321 Carvalho MS, Moreira RM, Ribeiro KD, Almeida AM (2017) Concentração de metais no rio Doce em
 322 Mariana, Minas Gerais, Brasil. *Acta Brasiliensis*, 1:37-41.
- 323 Coelho GF, Gonçalves AC, Sousa RFB, Schwantes D, Miola AJ, Domingues CVR (2014) Uso de técnicas
 324 de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em água. *J Agronomic*
 325 *Sciences*, 3:291-317.
- 326 Crini G (2006) Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Tech*,
 327 97:1061-1085, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001>
- 328 Cui L, Meng Q, Bi H, Zhou L, Ye Z (2013) Simultaneous removal of Pb(II) and chemical oxygen demand
 329 from aqueous solution using immobilized microorganisms on polyurethane foam carrier. *Korean J Chem*
 330 *Eng*, 30:1729-1734. <http://dx.doi.org/10.1007/s11814-013-0095-7>
- 331 Delucis RA, Magalhães WLE, Petzhold CL, Amico SC (2018) Forest-based resources as fillers in bio based
 332 polyurethane foams. *J. Appl. Polym. Sci.*, 135:45684 <https://doi.org/10.1002/app.45684>
- 333 Demarco CF, Afonso TF, Quadro MS, Pieniz S, Andrade LC, Camargo FAO, Andreazza, R (2019)
 334 Environmental and multivariate analysis of Santa Bárbara stream, Brazil, contaminated with heavy metals
 335 and nutrients. *Aust. J. Basic Appl. Sci*, 13:56-63. <http://dx.doi.org/10.22587/ajbas.2019.13.1.7>
- 336 Dražić S, Sladoje N, Lindblad J (2016) Estimation of Feret's Diameter from Pixel Coverage Representation
 337 of a Shape. *Pattern Recognition Letters*, 80:37-45. <http://dx.doi.org/10.1016/j.patrec.2016.04.021>
- 338 Farage RMP, Quina MJ, Gando-Ferreira LG, Silva CM, De Souza JLL, Torres CMME (2020) Kraft pulp
 339 mill dregs and grits as permeable reactive barrier for removal of copper and sulfate in acid mine drainage.
 340 *Sci. Rep.*, 10:4083. <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-020-60780-2>

- 341 Fidelis RA (2015) Adsorção dos corantes Auramina-O e Safranina-T em bagaço de cana carboxilado:
342 Estudos em sistemas mono- e bicomponente em batelada. Dissertation, Universidade Federal de Ouro Preto
- 343 Geremias R, Laus R, Fávere VT, Pedrosa RC (2010) Coal mining waste as adsorbent for removal of acidity,
344 Fe (III), Al (III) and Mn (II) in acid drainage. *Quím Nova*, 33. [https://doi.org/10.1590/S0100-](https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000800011)
345 40422010000800011
- 346 Gonçalves Junior AC, Meneghel AP, Rubio F, Strey L, Dragunski DC, Coelho GF (2013) Applicability of
347 Moringa oleifera Lam. pie as an adsorbent for removal of heavy metals from waters. *Rev. Bras. Eng. Agríc.*
348 *Ambient.*, 17:94–99. <https://doi.org/10.1590/S1415-43662013000100013>
- 349 Gu R, Sain MM, Konar SK (2013) A feasibility study of polyurethane composite foam with added hardwood
350 pulp. *Ind Crops Prod*, 42:273-279. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.06.006>
- 351 Guerra MADSL (2007) Avaliação de indicadores biológicos e físico-químicos no composto orgânico
352 produzido a partir de resíduos da indústria de celulose. Dissertation, Universidade Federal de Viçosa
- 353 Hu H, Li X, Huang P, Zhang Q, Yuan W (2017) Efficient removal of copper from wastewater by using
354 mechanically activated calcium carbonate. *J Environ Manage*, 203:1-7.
355 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.07.066>
- 356 Hussein FB, Abu-Zahra NH (2017) Adsorption kinetics and evaluation study of iron oxide nanoparticles
357 impregnated in polyurethane matrix for water filtration application. *J Miner Met Mater Eng*, 5:298-310.
358 <http://dx.doi.org/10.4236/jmmce.2017.55025>
- 359 IBÁ. Industria Brasileira de Árvores (2019) Relatório 2019.
360 <https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/iba-relatorioanual2019.pdf>. Accessed 17 February 2020
- 361 Jeong H, Choi JY, Choi DH, Noh JH, Ra K (2021) Heavy metal pollution assessment in coastal sediments
362 and bioaccumulation on seagrass (*Enhalusacoroides*) of Palau. *Mar. Pollut. Bull.*, 163:111912.
363 <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111912>
- 364 Jia Y, Hamberg R, Qureshi A, Mäkitalo M, Maurice C (2019) Variation of green liquor dregs from different
365 pulp and paper mills for use in mine waste remediation. *Environ Sci Pollut Res*, 26:31284–31300.
366 <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06180-0>
- 367 Khan MU, Malik N, Muhammad S (2013) Human health risk from Heavy metal via food crops consumption
368 with wastewater irrigation practices in Pakistan. *Chemosphere*, 93:2230-2238.
369 <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.067>
- 370 Klaasen, CD, Watkins JB (2012) Fundamentos em toxicologia de Casarett e Doull. AMGH, Porto Alegre
- 371 Kong L, Qiu F, Zhao Z, Zhang X, Zhang T, Pan J, Yang D (2016) Removal of brilliant green from aqueous
372 solutions based on polyurethane foam adsorbent modified with coal. *J Clean Prod*, 137:51-59.
373 <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.067>

- 374 Kumari S, Chauhan CS, Monga S, Kaushik A, Ahn JH (2016) New lignin-based polyurethane foam for
375 wastewater treatment. *RSC Advances*, 6:77768-77776. <https://doi.org/10.1039/c6ra13308h>
- 376 Leong YK, Chang, JS (2020) Bioremediation of heavy metals using microalgae: Recent advances and
377 mechanisms. *Bioresour Technol*, 122885. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122886>
- 378 Li H, Liu L, Yang F (2012) Hydrophobic modification of polyurethane foam for oil spill cleanup. *Mar Pollut*
379 *Bull*, 64:1648-1653. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.05.039>
- 380 Lima DRS, Costa PP, Leão BVR, Amaral IBC, Fraga LMS, Reis AB (2018) Caracterização de membranas
381 filtrantes compostas por biopolímero. *J Eng Exact Sci*, 4:0370-0377.
382 <https://doi.org/10.18540/jcecvl4iss3pp0370-0377>
- 383 Linhares FDA, Marcílio NR, Melo PJ (2016) Estudo da produção de carvão ativado a partir do resíduo de
384 casca da acácia negra com e sem ativação química. *Sci Ind*, 4:74-79.
385 <http://dx.doi.org/10.18226/23185279.v4iss2p74>
- 386 Ma J, Qin G, Zhang Y, Sun J, Wang J, Wang S, Jiang L (2018) Heavy metal removal from aqueous solutions
387 by calcium silicate powder from waste coal fly-ash. *J Clean Prod*, 182:776-782.
388 <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.115>
- 389 Ma X, Li L, Yang L, Su C, Wang K, Jiang K (2012) Preparation of hybrid CaCO₃-pepsin hemisphere with
390 ordered hierarchical structure and the application for removal of heavy metal ions. *J Cryst Growth*, 338:272-
391 279. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.11.016>
- 392 Ma Y, Egodawatta P, McGree J, Liu A, Goonetilleke A (2016) Human health risk assessment of heavy metals
393 in urban stormwater. *Sci Total Environ*, 557-558:764-772. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.067>
- 394 Macedo V, Zimmermann MVG, Koesterm LS, Scienza LC, Zattera AJ (2017) Obtenção de espumas
395 flexíveis de poliuretano com celulose de *Pinus elliottii*. *Polímeros*, 27:27-37. <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.2212>
- 397 Matias DVS (2012) Análise do potencial de valorização dos resíduos de Licor Verde da Indústria de Pasta de
398 Papel. Dissertation, Universidade de Coimbra
- 399 Meneghel AP, Gonçalves Júnior AC, Strey L, Rubio F, Schwantes D, Cassarin J (2013) Biosorption and
400 removal of chromium from water by using moringa seed cake (*Moringa oleifera* Lam.). *Quím Nova*,
401 36:1104-1110. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000800005>
- 402 Moawed EA, Abulkibash AB, El-Shahat MF (2015) Synthesis and characterization of iodo polyurethane
403 foam and its application in removing of aniline blue and crystal violet from laundry wastewater. *J Taibah*
404 *Univ Sci*, 9:80-88. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtusci.2014.07.003>
- 405 Montoya NPM, Casas PA, Wandurraga CC (2010) Plomo, cromo III y cromo VI y sus efectos sobre la salud
406 humana. *Cienc. Tecnol. Salud Visual Ocular*, 8:77-88.

- 407 Mosiewicki MA, Rojek P, Michalowski S, Aranguren MI, Prociak A (2015) Rapeseed Oil-Based
 408 Polyurethane Foams Modified with Glycerol and Cellulose Micro/Nanocrystals. *J Appl Polym Sci*,
 409 132:41602. <https://doi.org/10.1002/app.41602>
- 410 Mymrin V, Cusma DF, Nagalli A, Pichorim A, Catai RE, Pawlowsky U (2016) New compositions of the
 411 materials from cellulose industry waste. *Clean Techn Environ Policy*, 18:2007-2017.
 412 <http://dx.doi.org/10.1007/s10098-016-1129-8>
- 413 Nascimento RF, Lima ACA, Vidal CB, Melo DQ, Raulino GSC (2014) Adsorção: aspectos teóricos e
 414 aplicações ambientais. *Imprensa Universitária, Fortaleza*
- 415 Nikkhah AA, Zilouei H, Asadinezhad A, Keshavarz A (2015) Removal of oil from water using polyurethane
 416 foam modified with nano clay. *Chem Eng J*, 262:278-285. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.077>
- 417 Oliveira GMTS, Oliveira ES, Santos MLS, Melo NFAC, Krag MN (2018) Concentrações de metais pesados
 418 nos sedimentos do lago Água Preta (Pará, Brasil). *Eng Sanit Ambient*, 23:599-605.
 419 <https://doi.org/10.1590/S1413-41522018152875>
- 420
- 421 Oribayo O, Feng X, Rempel GL, Pan Q (2017) Synthesis of lignin-based polyurethane/graphene oxide foam
 422 and its application as an absorbent for oil spill clean-ups and recovery. *Chem Eng Sci*, 323:191-202.
 423 <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.054>
- 424 Ossman ME, Abdelfattah M (2018) Polyurethane Composites for Dye and Heavy Metal Removal:
 425 (Adsorption Kinetics and Isotherms Studies). In: *International Conference on Agricultural, Chemical,*
 426 *Biological and Environmental Sciences*, 13:60-65. <http://dx.doi.org/10.17758/URUAE2.AE06182011>
- 427 Ouhadi VR, Yong RN, Shariatmadari N, Saeidijam S, Goodarzi AR, Safari-Zanjani M (2010) Impact of
 428 carbonate on the efficiency of heavy metal removal from kaolinite soil by the electrokinetic soil remediation
 429 method. *J Hazard Mater*, 173:87–94. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.052>
- 430 Pöykiö R, Nurmesniemi H, Kuokkanen T, Perämäki P (2006) Green liquor dregs as an alternative
 431 neutralizing agent at a pulp mill. *Environ Chem Lett*, 4:37-40. <https://doi.org/10.1007/s10311-005-0031-0>
- 432 Quina MJ, Pinheiro CT (2020) Inorganic Waste Generated in Kraft Pulp Mills: The Transition from Landfill
 433 to Industrial Applications. *Appl Sci*, 10:2317. <https://doi.org/10.3390/app10072317>
- 434 Reck IM, Paixão RM, Bergamasco R, Vieira MR, Vieira AMS (2018) Removal of tartrazine from aqueous
 435 solutions using adsorbents based on activated carbon and Moringa oleifera seeds. *J Clean Prod*, 171:85-97.
 436 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.237>
- 437 Rocha CHB, Azevedo LP (2015) Avaliação da presença de metais pesados nas águas superficiais da Bacia
 438 Do Córrego São Mateus, Juiz De Fora (MG), Brasil. *Rev Espinhaço*, 4:33-44.
 439 <https://doi.org/10.5281/zenodo.3962508>
- 440 Rodrigues RF, Trevenzoli RL, Santos LRG, Leão VA, Botaro VR (2006) Heavy metals sorption on treated
 441 wood sawdust, *Eng Sanit Ambient*, 11:21-26. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522006000100004>

- 442 Sadeghi M, Semsarzadeh MA, Barikani M, Ghalei B (2011) Study on the morphology and gas permeation
443 property of polyurethane membranes. J Membr Sci, 385-386:76-85.
444 <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2011.09.024>
- 445 Santos OSH, Silva MC, Silva VR, Mussel WN, Yoshida MI (2017) Polyurethane foam impregnated with
446 lignin as a filler for the removal of crude oil from contaminated water. J Hazard Mater, 324:406–413.
447 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.11.004>
- 448 Schio RR, Rosa BC, Gonçalves JO, Pinto LAA, Mallmann ES, Dotto GL (2019) Synthesis of a bio-based
449 polyurethane/chitosan composite foam using ricinoleic acid for the adsorption of Food Red 17 dye. Int J Biol
450 Macromol, 121:373-380. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.09.186>
- 451 Schulz HR, Gallio E, Acosta AP, Gatto DA (2020) Evaluation of physical properties of six forest wood
452 species. Matéria (Rio J.), 25. <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620200003.1095>
- 453 Shashirekha V, Sridharan MR, Swamy M (2008) Biosorption of trivalent chromium by free and immobilized
454 blue green algae: Kinetics and equilibrium studies. J Environ Sci Health A, 43:390-401.
455 <https://doi.org/10.1080/10934520701795608>
- 456 Silva V, Mosiewicki MA, Yoshida MI, Silva MC, Stefani PM, Marcovich NE (2013) Polyurethane foams
457 based on modified tung oil and reinforced with rice husk ash I: Synthesis and physical chemical
458 characterization. Polym Test, 32:438-446. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.01.002>
- 459 Soares DR (2018) Economia Circular na Indústria de Celulose tipo Kraft: aproveitamento de resíduos dregs e
460 grits. Dissertation, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
- 461 Soriano S, Cassella RJ (2013) Solid-phase extraction of Cu (II) using polyurethane foam and erio chrome
462 black T as ligand for its determination in waters by flame atomic absorption spectrometry. J Braz Chem Soc,
463 24:1172-1179. <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20130151>
- 464 Souza AKR; Morassuti CY, Deus WB (2018) Poluição do ambiente por metais pesados e utilização de
465 vegetais como bioindicadores. Acta Biomedica Brasiliensia, 9:95-106. <http://dx.doi.org/10.18571/acbm.189>
- 466 Tan S, Abraham T, Ference D, Macosko CW (2011) Rigid polyurethane foams from a soybean oil-based
467 Polyol. Polymer, 52:2840-2846. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2011.04.040>
- 468 Tepanosyan G, Sahakyan L, Belyaeva O, Maghakyan N, Saghatelyan A (2017) Human health risk
469 assessment and riskiest heavy metal origin identification in urban soils of Yerevan, Armenia. Chemosphere,
470 184:1230-1240. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.108>
- 471 Trovati G, Sanches EA, Claro Neto S, Mascarenhas YP, Chierice GO (2010) Characterization of
472 polyurethane resins by FTIR, TGA, and XRD. J Appl Polym Sci, 115:263–
473 268. <http://dx.doi.org/doi:10.1002/app.31096>
- 474 Wolff E (2008) O uso de lodo de estação de tratamento de água e resíduos da indústria de celulose (dregs,
475 grits e lama de cal) na produção de cerâmica vermelha. Dissertation, Universidade Federal de Minas Gerais

- 476 Wu W, Wu P, Yang F, Sun D, Zhang DX, Zhou YK (2018) Assessment of heavy metal pollution and human
477 health risks in urban soils around an electronics manufacturing facility. *Sci Total Environ*, 630:53–61.
478 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.183>
- 479 Zhao H, Xia B, Fan C, Zhao P, Shen S (2012) Human health risk from soil heavy metal contamination under
480 different land uses near Dabaoshan Mine, Southern China. *Sci Total Environ*, 417:45-54.
481 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.12.047>
- 482 Zhou LC, Li YF, Bai X, Zhao GH (2009) Use of microorganisms immobilized on composite polyurethane
483 foam to remove Cu (II) from aqueous solution. *J Hazard Mater*, 167:1106-1113.
484 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.118>

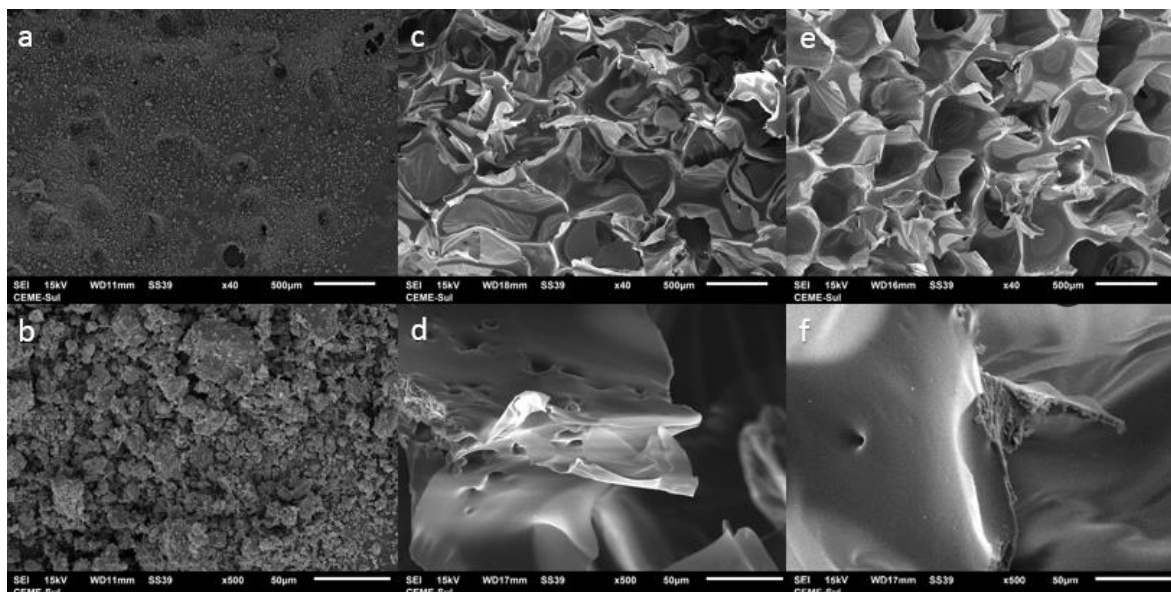


Fig. 1 – SEM images for dregs (a/b), dregs/PU foam (c/d), and neat PU foam (e/f).

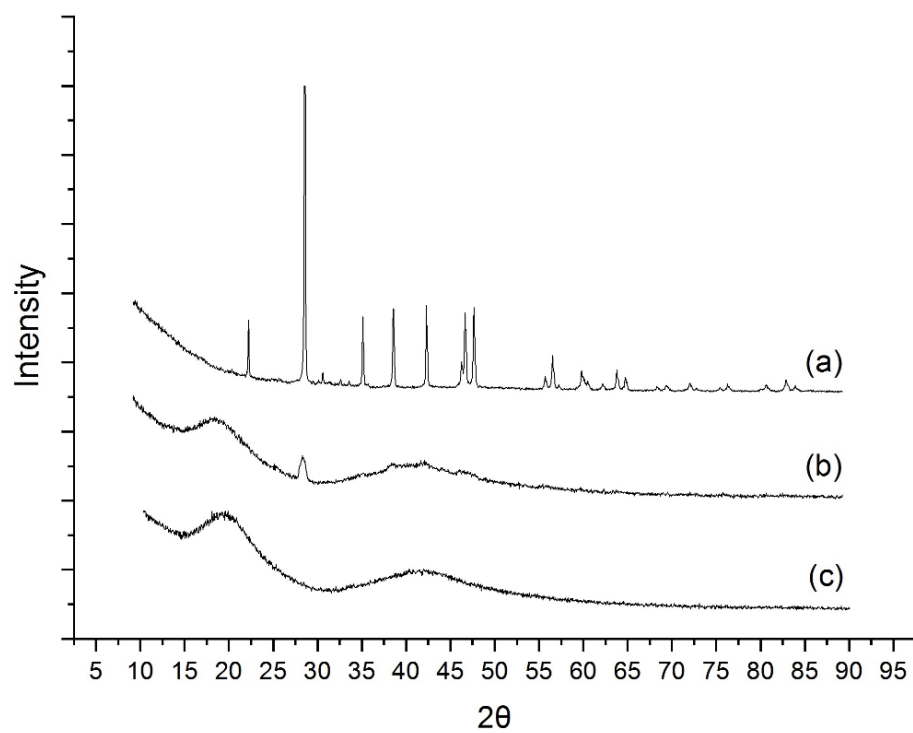


Fig. 2 –X-ray diffractograms for dregs (a), dregs/PU foam (b), and neat PU foam (c).

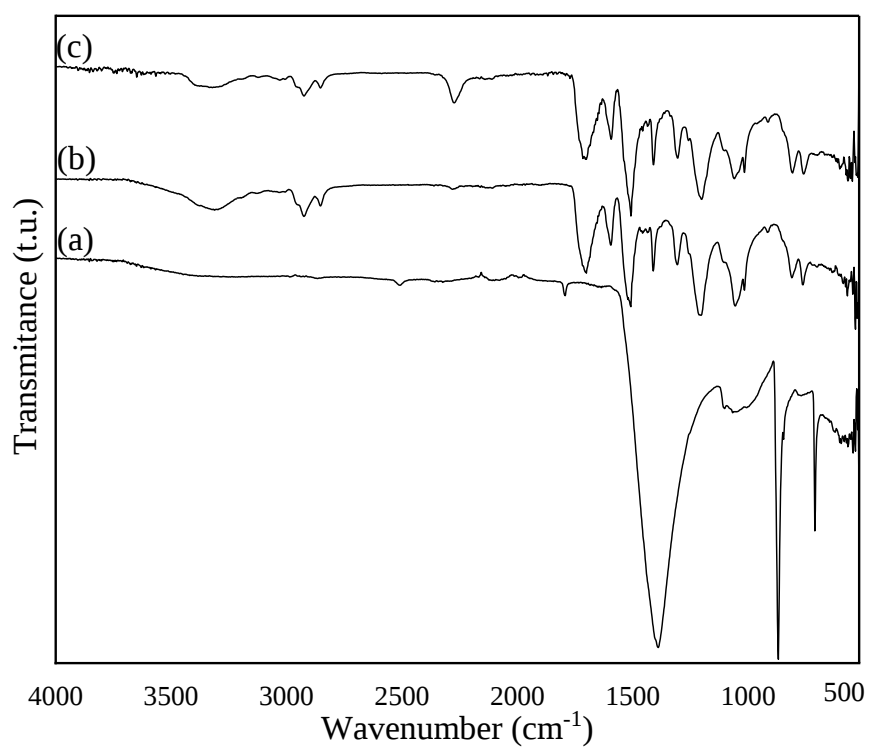


Fig. 3 - Infrared spectra for dregs (a), dregs/PU foam (b) and neat PU foam (c).

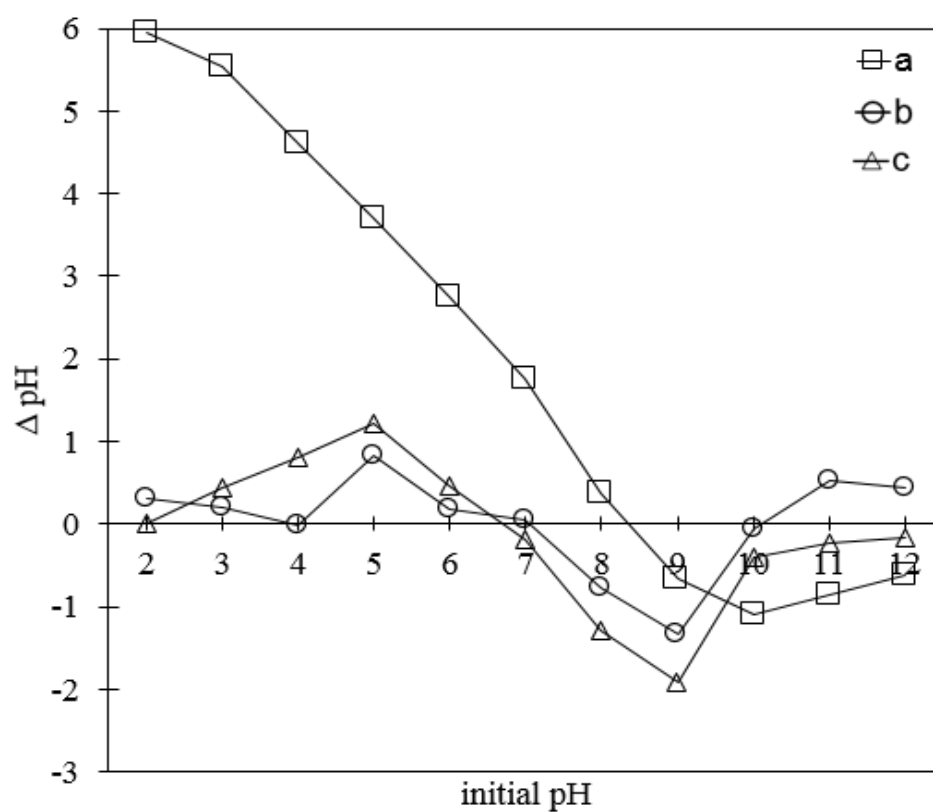


Fig. 4 - Point of zero change for dregs (a), dregs/PU foam (b), and neat PU foam (c).

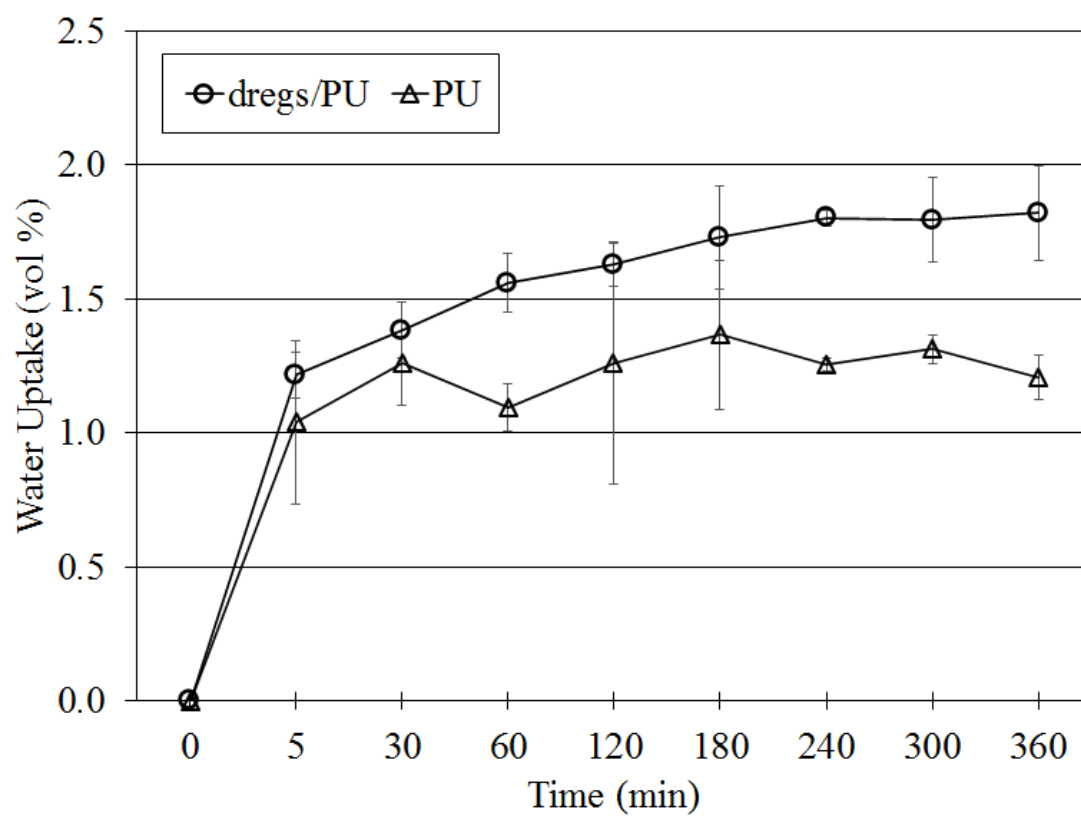


Fig. 5 - Water Uptake for dregs/PU foam and neat PU foam.

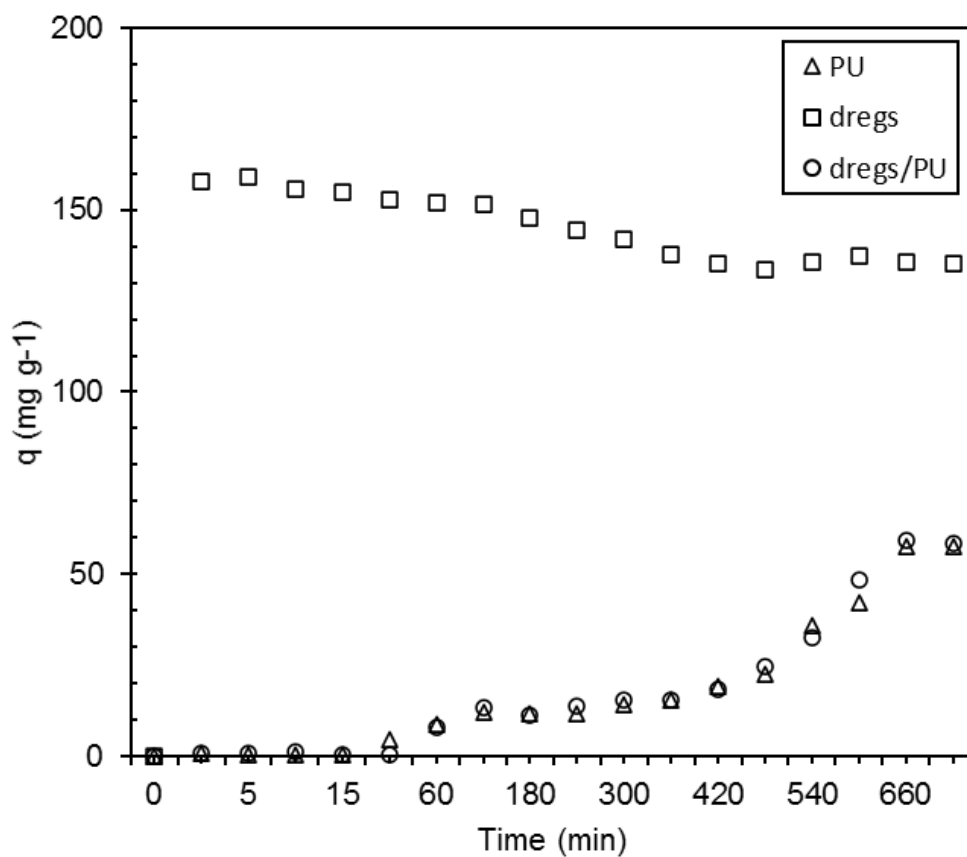


Fig. 6 - Adsorption kinetics of Cr (III) for dregs, dregs/PU foam, and neat PU foam. (pH=6.00, t=720 min, 200 rpm, V=2L, m=0.3 g·L⁻¹, Co=50mg·L⁻¹).

Table 1 - pH parameter on removal percentage and adsorption capacity of PU, dregs, and dregs/PU for Cr(III) ($t=720$ min, 200 rpm, $V=2L$, $m=0.3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_0=50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Material	pH	R(%)	q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$\text{pH}_f\cdot\text{pH}_i^{-1}$
PU	4	26.72	41.72	0.93
dregs	4	72.03	118.79	1.48
dregs/PU	4	27.65	44.67	0.93
PU	5	9.93	16.08	1.00
dregs	5	65.77	107.69	1.20
dregs/PU	5	11.79	18.31	1.05
PU	6	36.15	57.56	0.91
dregs	6	81.93	135.45	1.00
dregs/PU	6	36.02	58.50	0.94

Table 2 - Dosage parameter on removal percentage and adsorption capacity of PU, dregs, and dregs/PU for Cr (III) (pH=6.0, t=720 min, 200 rpm, V=2 L, Co=50mg·L⁻¹).

Material	Dosage (g.L ⁻¹)	R(%)	q (mg·g ⁻¹)	pH _f /pH _i ⁻¹
PU	0.3	37.74	57.56	0.91
dregs	0.3	81.93	135.45	1.00
dregs/PU	0.3	36.02	58.58	0.99
PU	0.6	15.53	12.88	0.88
dregs	0.6	71.1	59.2	1.12
dregs/PU	0.6	14.09	11.85	0.91
PU	1.2	4.13	1.7	0.97
dregs	1.2	70.62	29.34	1.23
dregs/PU	1.2	3.09	1.26	0.98

504 **Table 3** - Parameters of the kinetic models of dregs for Cr (III) adsorption.

Pseudo-first-order model	
$q_1(\text{mg g}^{-1})$	145.22
$k_1(\text{min}^{-1})$	28.6
R^2	0.94
EMR(%)	5.32
Pseudo-second-order model	
$q_2(\text{mg g}^{-1})$	145.24
$k_2 (\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1})$	1.75E+09
R^2	0.94
EMR(%)	5.33
Elovich	
$a (\text{mg.g}^{-1} \text{min}^{-1})$	0.181
$b (\text{mg g}^{-1})$	1.02E+10
R^2	0.84
EMR(%)	10.7

4. Artigo 2

O artigo intitulado **“Green liquor dregs waste filled polyurethane foam for removal of SARS-CoV-2”** é apresentando conforme submissão no Journal of Hazardous Materials, ISSN: 0304-3894, classificado A1 na área de Ciências Ambientais.

Green liquor dregs waste filled polyurethane foam for removal of SARS-CoV-2

Abstract: The pandemic of COVID-19 (SARS-CoV-2 disease) has been causing unprecedented health and economic impacts, alerting the world to the importance of basic sanitation and existing social inequalities. The risk of the spread and appearance of new diseases highlights the need for the removal of these pathogens through efficient techniques and materials. This study aimed to develop a polyurethane (PU) biofoam filled with dregs waste (leftover from the pulp and paper industry) for removal SARS-CoV-2 from the water. The biofoam was prepared by the free expansion method with the incorporation of 5wt% of dregs as a filler. For the removal assays, the foam composite with dregs and commercial activated carbon and its isolated phases were incubated for 24h with an inactivated SARS-CoV-2 viral suspension. Then, the RNA was extracted and the viral load was quantified using the quantitative reverse transcription (RT-qPCR) technique. The biofoam (polyurethane/dregs) reached a great removal percentage of 91.55%, whereas the isolated dregs waste was 99.03%, commercial activated carbon was 99.64%, commercial activated carbon/polyurethane was 99.30%, and neat PU foam reached was 99.96% for this same property and without statistical difference. This study brings new materials endowed with low cost and high removal efficiency of SARS-CoV-2 as alternatives to conventional adsorbents.

Keywords: COVID-19; RT-q PCR; polyurethane foam; green liquor wastes.

Introduction

The COVID-19 pandemic declared by the World Health Organization (WHO) on March 11, 2020 (WHO, 2020) has spread rapidly around the world causing negative epidemiological, social, economic, cultural and political impacts. SARS-CoV-2 is a positive-sense single-stranded RNA virus belonging to the *Coronaviridae* family (Polo et al., 2020). This respiratory syndrome may yield certain symptoms, such as fever, cough, shortness of breath, damage to the respiratory, hepatic, neurological systems, and even death in some cases (Kahn; Yadav, 2020; Wong et al., 2019).

This disease is transmitted by droplets from breathing, coughing, sneezing and direct touching (La Rosa et al., 2020), which demanded behavioral changes related to social isolation and closure of institutions for controlling the dissemination of this disease

(Nghiem et al., 2020). This virus has high time of incubation and elimination and, besides of that, some infected people remain asymptomatic, which contributes for the current global pandemic scenario (Hart and Halden, 2020).

This pandemic also raised an alarm on the restrict access to sanitation and the social inequalities that exist in the whole world (Daughton, 2020; Street et al., 2020). The current governmental institutions should take into account the eminent risk of spreading of new diseases since COVID-19 is considered the most impactful infectious disease after the Spanish flu pandemic from 1918 (Polo et al., 2020; Hart and Halden, 2020). This is the third outbreak due to a viral zoonotic disease in the last two decades, succeeding SARS from 2002 and MERS from 2012 (Nghiem et al., 2020; Tortora et al., 2012).

Some authors also discussed the contamination and retention of SARS-CoV-2 in waters, as well as the potential of this contaminated effluents to infect people (Amoah et al., 2020; Ahmed et al., 2020; Bhowmick et al., 2020; Mandal et al., 2020; Xiao et al., 2020). Countries that lack efficient pathogen removal systems may pose a high risk of contamination (Bhowmick et al., 2020) and the pathway and rate of virus breakdown may vary depending on piping, septic tank employment, and watershed size (Polo et al., 2020). The development of materials for disease protection, disease detection, and water treatment is critical to efforts toward stopping the pandemic of COVID-19 since to control emerging pathogens in wastewater may mitigate the risk against public health (Tang et al., 2020; Lahrich et al., 2021).

Polyurethane (PU) foams are important engineering materials for acoustic and thermal insulation, automotive industry, household and marine applications (Akindoyo et al., 2016; Cinelli et al., 2013; Delucis et al., 2018; Tan et al., 2011). Distinct fillers incorporated in polymer foams have been yielding cellular materials with low environmental impact and low cost (Brito et al., 2011; Tan et al., 2011), as well as increased performance for several applications (Barreto et al., 2016; Brito et al., 2011; Cinelli et al., 2013).

Brazil was the world's second largest producer of cellulosic pulp in 2018 (IBÁ, 2019) with intense participation in technological development and industrial facilities with high productivity (Moura et al., 2018). This basic raw material of paper is majorly produced following the Kraft process, which aims to dissolve the lignin that connects the cellulosic fibers using sodium salt solutions, although this industrial process also generates woody residues, black liquor, ashes, sludges from effluent treatment plant and residues

from chemical recovery, such as dregs, grits, and paper sludge (Alves et al., 2015; Borges et al., 2016).

There are several studies on the application of wastes leftover from the pulp and paper industry in order to reduce their negative environmental impacts, including construction materials (Marques et al., 2014; Mymrin et al., 2016), substrate for soils (Toledo et al., 2015), sanitation applications (Oliveira et al., 2017; Orlandi et al., 2017), and removal of contaminants (Farage et al., 2020). PU bio-foams filled with this type of waste could be applied as a new absorbent for the removal of pathogens from the water since PU foams were already applied as adsorbent supports. The objective of this work was to investigate the application of rigid polyurethane biofoams incorporated with dregs, commercial activated carbon (CAC) and its isolated phases as adsorbents for the removal of SARS-CoV-2 from contaminated water.

Experimental

Preparation of raw materials

Green liquor dregs wastes were supplied by CMPC located in Guaíba/Brazil. This residue and commercial activated carbon (CAC) (PA, Dinâmica) were dried at 50 °C and sieved (100-mesh screen; aperture of 150 µm). Neat PU, CAC/PU and dregs/PU were prepared by the free expansion method using two mixture components (A and B) at a 1:1 NCO/OH ratio and 5% filler content (Delucis et al., 2018). Component A consisted of castor oil (hydroxyl content of 160 mg KOH·g⁻¹), glycerin P.A., dregs/CAC, chain extender (polyethylene glycol), surfactant (Tegostab B804) and distilled water, which was homogenized for 60 s at 1000 rpm under mechanical stirring and was then left to degas for 120 s. Component B is catalyst (Tegoamin DMEA) and a polymeric MDI (Diphenylmethane Diisocyanate), which was added to the Component A and then stirred for 20 s under mechanical agitation. The final mixture was poured into an open mold and left to rise for 24 h. The solid foam was cured at 60°C for 2 h in an oven and post-cured at 65% relative humidity and 20°C for two weeks, as recommended by the literature (Delucis et al., 2018).

Characterization steps

Scanning electron microscopy (SEM)

Surface morphologies of the different materials were obtained by scanning electron microscopy (SEM) (JEOL, JSM 6610LV, Japan). The working voltage was 15 kV and the magnification of 100×.

X-ray diffraction (DRX)

X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained using a diffractometer (Bruker D-8, Germany), provided with a diffracted beam monochromator and Ni filtered CuK α radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). The voltage was of 40 kV and the intensity of 40 mA. The 2θ angle was scanned between 10° and 60° , and the counting time was of 1.0 s at each angle step (0.02°).

Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR)

Chemical groups were obtained with Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) using IRPrestige-21 (Shimadzu, Japan) scanning from 500 to 4000 cm^{-1} , 32 scans, transmittance mode, and resolution of 4 cm^{-1} .

Point of Zero Charge (PZC)

Point of zero charge (PZC) were obtained using the 24 h agitation contact at 50 rpm in initial pH solutions that varied from 1 to 12. The PZC was obtained after plotting the ΔpH ($\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{initial}}$) versus initial pH. This methodology was adapted from that described by Farage et al. (2020).

SARS-CoV-2 inactivated

An inactivated SARS-CoV-2 virus used as a positive control and comes from a clinical isolated in Vero-E6 cell culture (SARS.COVID-2 / SP02 / human2020 / Br, GenBank accession number MT126808.1). This virus was kindly provided by Prof. Dr. Edison Luiz Durigon from Department of Microbiology, Institute of Biomedical Sciences, University of São Paulo (USP), Brazil (Dorlass et al., 2020).

Removal of SARS-CoV-2 from the water

10 mg of each adsorbent were properly dried at 37°C for 2 h. Afterwards, the adsorbent was transferred to a microtube containing 1.5 mL of ultrapure water (free of all RNase enzymes) and 150 μL of the inactivated SARS-COV-2 viral suspension (2.5×10^6 copies/mL) was then added, which was followed by incubation with shaking at 200 rpm and 28°C for 24 h. Subsequently, both supernatant and adsorbent were removed and placed into another microtube, and the viral RNA was then extracted.

RNA extraction

The RNA was extracted from both supernatant and studied adsorbents using a MagMax™ Core Nucleic Acid Purification kit (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). The extracted RNA was quantified by Nano Drop® (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA). A concentration of approximately 10 ng of RNA was used to perform the RT-qPCR detection.

qRT-PCR

The primer and probe used in PCR reactions was designed according to the sequences published by the Centers for Disease Control and Prevention (CDC, 2020). Briefly, a reaction of 25 µL of final volume was used, with the following volumes added to the 1× concentrated master mix: 5 µL of sample RNA, 12.5 µL of 2× reaction buffer, 1 µL of Superscript™ III One-Step with Platinum™ Taq DNA Polymerase (Invitrogen, Darmstadt, Germany), 0.4 mM of each dNTP, 0.4 µL of a 50 mM MgSO₄ solution (Invitrogen), 1 µg of non-acetylated bovine albumin (Roche), 10 µM of each primer 2019-nCoV N1-F2019-nCoV N1 (5'GACCCCAAAATCAGCGAAAT3'), 2019-nCoV N1-R2019-nCoV N1 (5'TCTGGTTACTGCCAGTTGAATCTG3'), 2019-nCoV N1-P2019-nCoV N1 probe (5'-FAM – ACCCCGCATTACGTTTGGTGGACC– BBQ 3'), and DEPC water. The reaction occurred in StepOne™ Real-Time PCR System (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) in the following cycling: 55°C for 10 min for reverse transcription, followed by 95°C for 3 min and 40 cycles of 95°C for 15 s, 58°C for 30 s.

Statistical analysis

Data were expressed as mean ± standard deviation for duplicates for each experimental point. Data were analyzed by using one-way analysis of variance (ANOVA) followed by Bonferroni's multiple comparison tests adjusted for a significance level of 5%.

Results

Scanning electron microscopy (SEM)

Figure 1 shows SEM images of the studied adsorbents. The dregs and CAC, which were analyzed as received, seems to be composed of rough particles and some aggregates, whereas the neat PU foam and CAC/PU, in turn, presented rounded polymer cells with about 100 µm in diameter. Lastly, dregs/PU was mostly composed of irregular shaped cells than CAC/PU.

X-ray diffraction (XRD)

Figure 2 shows the XRD diffractograms of the studied adsorbents. The dregs (shown in Figure 2a) showed crystallinity with prominent peaks in 2θ angle of 26° , 28° , 35° , 40° , 45° , 47° and 50° that can be attributed to its high ashes content probably derived from thermally decomposed woods. Compared to the dregs, this crystallinity is smaller for the filled foam. The diffractogram shows a crystalline peak at a 2θ angle of 28° associated with the dregs waste. The CAC presented 2θ angle of 20° , 26° , 36° , 50° , 59° and 67° predominantly crystalline attributed to the presence of ash resulting from pyrolysis and activating agent outs. With the addition of CAC to polyurethane, there is a suppression of the halo existing in 2θ , probably due to the presence of activated carbon, but maintaining the strongly amorphous character of the material.

Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR)

The spectrum ascribed to the dregs (Figure 3a) present prominent bands at 1390 cm^{-1} , 869 cm^{-1} , and 711 cm^{-1} . Based on the spectra of neat and filled PU foams (Figures 3b, 3c, and 3d), it is possible to observe almost the same prominent bands at 3310 cm^{-1} , 2837 cm^{-1} , 2274 cm^{-1} , 1708 cm^{-1} , 1513 cm^{-1} , 1209 cm^{-1} , and 1042 cm^{-1} . For CAC the bands of 2158 cm^{-1} , 2029 cm^{-1} , 1978 cm^{-1} and 1637 cm^{-1} are characteristic. There were no prominent bands ascribed to the dregs and CAC in the infrared of the filled foam, although both the SEM and XRD results confirmed the presence of this residue in the biofoam structure.

Point of Zero Change (PZC)

Pzc of dregs was 8.40, CAC was 6.60, neat PU was 6.46, CAC/PU was 6.64, and PUD was 7.14. Associate an influence of the dregs waste in the increase in foam pzc, whereas, the pzc of the material proposed in this study is in a relatively intermediate value between the waste and the pure foam. Both pcz for CAC and neat PU were similar, resulting in the same range for CAC/PU.

SARS-CoV-2 Removal

Table 1 indicates that the supernatant, neat PU, CAC/PU, and dregs did not differ from each other in terms of CT values. The CT of the materials were similar, for neat PU 31.93 ± 2.82 , for dregs 28 ± 0.98 , CAC for 32.68 ± 5.99 , for CAC/PU 23.12 ± 0.83 , and for dregs/PU 29.72 ± 0.40 .

The RT-PCR technique is based on the detection of amplification cycles and is an indirect method for determining viral RNA copies, wherein the CT values are inversely proportional to the viral load (Bustin et al., 2005; Mutesa et al., 2021). In a RT-PCR

analysis, the number of viral DNA molecules is doubled at each cycle (Mutesa et al., 2021). A reference number of 2.5×10^6 viral copies per mL was considered for 15 cycles. In this sense, the viral loads (VC) of adsorbent, supernatant and that removed were not equals.

The CV removed per gram of adsorbent was 4.76×10^6 for the neat PU, 0.91×10^6 for CAC/PU, 0.31×10^6 for CAC, whereas dregs and dregs/PU reached 3.10×10^6 and 0.10×10^6 , respectively. Besides of that, an outstanding percentage SARS-CoV-2 removal of 99.03% was reached for the dregs, whereas this property for the neat PU was 99.96%, 99.64% for CAC, filled foams were 91.55% for dregs/PU and 99.3% for CAC/PU (Fig 5), without statistical difference.

Discussion

The irregularly shaped particles sometimes forming agglomerates founded for the studied dregs is typical of this industrial solid waste (Mymrin et al., 2016). Diffractogram peaks at 2θ angles between 25° and 30° indicates the presence of a crystalline fraction of calcite (CaCO_3) and other minor minerals, such as perovskite ($\text{Ca}_4\text{Ti}_4\text{O}_{12}$), dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), quartz (SiO_2), and manganite ($\text{Mn}_4\text{O}_8\text{H}_4$) (Mymrin et al., 2016; JIA et al., 2019; Quina and Pinheiro, 2020). The infrared spectrum obtained for the dregs corroborates those reported previous studies, in which intense bands near 1428 cm^{-1} , 874 cm^{-1} , and 710 cm^{-1} indicate the presence of calcium oxides and salts, and magnesium carbonate (Almeida et al., 2007; Matias, 2012). For CAC, MEV indicates abundant pore structure and smooth surface, 2θ angles of 20° and 25° represent the presence of carbon and calcium carbonate (Shu et al., 2017), and the bands near 1637 cm^{-1} indicate the aromatic elongation of $\text{C}=\text{C}$ (Isik-Gulsac, 2016).

Both neat and filled foams presented a cellular structured marked by numbers open cells, which is normal for PU foams applied as perimeter upstand insulation (Cinelli et al., 2013; Delucis et al., 2018). Also, the incorporation of dregs fillers in PU foams may increase its number of open cells due to some disrupted edges when the filler attaches itself to the polymer cell wall (Delucis et al., 2018). None foams show an organized crystalline phase, which is confirmed by the absence of clear diffraction peaks (Almeida et al., 2020; Schio et al., 2019).

Those prominent bands founded at 3310 cm^{-1} and 1513 cm^{-1} are related to the presence of the N-H bonds from urethane groups ($(-\text{NH}-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-)$) belonging to the PU

cell wall (Kumari et al., 2016; Schio et al., 2019; Delucis et al., 2018). That band at 2837 cm^{-1} is associated with aliphatic groups (Santos et al., 2017; Kumari et al., 2016), whereas the band at 2274 cm^{-1} represents vibrational modes of $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ bonds from isocyanate groups (Santos et al., 2017; Kumari et al., 2016). The latter band may also represent unreacted NCO groups (Schio et al., 2019), which indicates that the dregs imparted a negative effect to the polymerization process, probably related to a steric hindrance mechanism (Delucis et al., 2018).

Pzc measures the potential of the absorbent surface to become positive or negative and is the value at which the net charge of the adsorbent becomes zero. Farage et al. (2020) founded a pzc of 9.75 for a certain dregs waste, which was attributed to its high calcium content. Almeida et al. (2018) reported a pzc of 6.05 for their PU foam, which was related to the generation of surface charges from protonation/deprotonation of N-H groups from urethane bonds, which were detected here by the FT-IR analysis.

Viruses are negatively charged colloidal particles with almost neutral pH values and with the ability to adsorb certain substance onto their surfaces (Lahrich et al., 2021). Some virus removal processes in water treatment occurs due to adsorption between the virus and the suspended solid particles (Bitton, 1975; Gundy et al., 2009). This fact may be associated with the higher removal capacity attributed to the dregs in a comparison with the studied PU foams since the dregs is composed of thin particles endowed with a high surface area, onto which dissolved viruses may be adsorbed.

De Wit et al. (2015) reported viruses (called as nanobacteria) adsorbed onto calcite grains in natural environments. This study corroborates the interaction between viruses and minerals by precipitation processes. Carter et al. (2021) also cited those minerals can have antiviral activities and bind themselves to virus particles.

The removal mechanism is probably related to the active sites from the adsorbents and the S protein of the virus, which is responsible for binding with the host cell (UZUNIAN, 2020). SARS-CoV-2 may be direct adsorbed by electrostatic interactions with oppositely charged surfaces due to $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}_3^+$, $-\text{COOH}$ and $-\text{COO}^-$ groups from its amino acids. This could not occur for the studied adsorbents due to their negative charge. However, this virus may have a positive charge below its isoelectric point, which could allow the protonation of functional groups and formation of hydrogen bonds (Joonaki et al., 2020). According to Fuhs et al. (1985), electrostatic bonding between mineral surfaces and viruses may occur by Van Der Waals forces.

Carrero et al. (2011) cited that the particle size of milled PU foams may hinder an adhesion mechanism with contaminants since the size defines the "path" that the contaminant has to travel until the binding site. The but irregular cells of the dregs/PU may have negatively interfered in the ability to remove which compare to neat PU and CAC/PU.

Even so, both the studied foams showed good results for the removal of SARS-CoV-2 and the dregs insertion yielded an improved removal. A PU-based antimicrobial material developed by Park et al. (2013) also showed antiviral activity with removal capacity of $2.2 \pm 0.3 \times 10^4 \text{ mL}^{-1}$ and $1.72.2 \pm 0.4 \times 10^5 \text{ mL}^{-1}$ for Influenza and Poliovirus, respectively.

Regarding the coronavirus removal in room temperature water, 10 days are required for a 99.9% CV removal (Gundy et al., 2009). Haramoto et al., (2020) reported $2.4 \times 10^3 \text{ L}^{-1}$ CV of SARS-CoV-2 studding a treated wastewater from Japan. Peccie et al. (2020) announced viral RNA copies that varied from 1.7×10^3 to $4.6 \times 10^5 \text{ mL}^{-1}$ studding SARS-CoV-2 in primary sludge. Hart and Halden (2020) estimated the presence of 0.15 to $141.5 \times 10^6 \text{ L}^{-1}$ of SARS-CoV-2 viral genomes studding municipal wastewaters from North America and Europe. The CV removal capabilities found in this study would be sufficient to largely eliminate the viral concentrations reported in the literature.

In pandemic scenarios the control of the water cycle is extremely important to prevent the spread of viruses (Wigginton and Elleberg, 2015), especially in the current SARS-CoV-2 outbreak. Water decontamination practices must be encouraged for an effective removal of microorganisms, viruses, and other contaminants (Amoah et al., 2020; La Rosa et al., 2020).

Conclusions

Green liquor dregs waste and commercial activated carbon were successfully incorporated into a rigid polyurethane foam and both foam composite and its isolated phases were characterized for chemical and morphological features. All materials were also tested for SARS-CoV-2 removal. Therefore, the surface of this inorganic filler, which is mainly composed of calcite (CaCO_3), probably chemically bonded itself to the virus. Further studies may address increased filler contents and field tests in contaminated areas.

Funding: This study was partly supported by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance code 001, by the CNPq (National

Council for Scientific and Technological Development) and FAPERGS (Research Support Foundation of the State of Rio Grande do Sul) [20/2551-0000263-2].

References

- Ahmed, W., Angel, N., Edson, J., Bibby, K., Bivins, A., O'brien, J.W., Kitajima, M., Simpson, S.L., Li, J., Tschärke, B., Verhagen, R., Smith, W.J.M., Zaugg, J., Dierens, L., Hugenholtz, P., Thomas, K.V., Mueller, J.F., 2020. First confirmed detection of SARS-CoV-2 in untreated wastewater in Australia: A proof of concept for the wastewater surveillance of COVID-19 in the community. *Sci. Total Environ.* 728, e138764. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138764>
- Akindoyo, J.O., Beg, M.D.H., Ghazali, S., Islam, M.R., Jeyaratnam, N., Yuvaraj, A.R., 2016. Polyurethane types, synthesis and applications – a review. *RSC Adv.*, 6, p.114453–114482. <http://dx.doi.org/10.1039/c6ra14525f>
- Almeida, H.C., Silveira, C.B., Ernani, P.B., Campos, M.L., Almeida, D., 2007. Composição química de um resíduo alcalino da indústria de papel e celulose (dregs). *Quím. Nova* 30, 1669-1672. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000700032>
- Almeida, M.L.B., Ayres, E., Moure, C.C., Oréfice, R.L., 2018. Polyurethane foams containing residues of petroleum industry catalysts as recoverable pH-sensitive sorbents for aqueous pesticides. *J. Hazardous Materials*, 346, 285-295. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.12.033>
- Almeida, M.L.B., Ayres, E., Libânio, M., Gamarano, D.S., Ribeiro, C.C., Oréfice, R.L., 2020. Bio-Based Polyurethane Foams with Enriched Surfaces of Petroleum Catalyst Residues as Adsorbents of Organic Pollutants in Aqueous Solutions. *J. Polym. Environ.*, 28, 2511–2522. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01794-9>
- Alves, É.D., Pinheiro, O.S., Da Costa, A.O.S., Costa Júnior, E.F., 2015. Estudo do processo de obtenção celulose Kraft com ênfase no forno de cal. *Rev. Liberato*, 16, 101-220.
- Amoah, I.D., Kumari, S., Bux, F., 2020. Coronaviruses in wastewater processes: Source, fate and potential risks. *Environ. Int.* 143, e105962. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105962>

- 324 Barreto, F.M., Cunha, R.A.D., Mendes, J.U.L., 2016. Análise térmica de um eco
325 compósito de poliuretano de mamona com rejeito de madeira. *Holos*, 7, 110-120.
326 <http://dx.doi.org/10.15628/holos.2016.3840>
- 327 Bhowmick, G.D., Dhar, D., Nath, D., Ghangrekar, M.M., Banerjee, R., Das, S., Chatterjee,
328 J., 2020. Coronavirus disease 2019 (COVID-19) outbreak: some serious consequences
329 with urban and rural water cycle. *NPJ Clean Water*, 3. [https://doi.org/10.1038/s41545-020-](https://doi.org/10.1038/s41545-020-0079-1)
330 0079-1
- 331 Bitton, G., 1975. Adsorption of viruses onto surfaces soil and water. *Water Research*, 9,
332 473-484. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(75\)90071-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(75)90071-8)
- 333 Borges, M.T., Sigaki, C.K., Cinque, U.C., Contessoto, V.C., 2016. Valorização econômica
334 e ambiental dos resíduos: um estudo de caso da Fibria-MS celulose sul mato-grossense. *O*
335 *Papel*, 77, 92-97.
- 336 Brito, G.F., Agrawal, P., Araújo, E.M., Mélo, T.J.A., 2011. Biopolímeros, Polímeros
337 Biodegradáveis e Polímeros Verdes. *Rev. Eletron. Mat. Process.*, 6, 127-139.
- 338 Bustin, S.A., Benes, V., Nolan, T., Pfaffl, M.W., 2005. Quantitative real-time RT-PCR – a
339 perspective. *J. Mol. Endocrinol*, 34, 597–601. <https://doi.org/10.1677/jme.1.01755>
- 340 Carrero, D.M., Morales, J.M., Garcia, A.C., Florez, N., Delgado, P.A., Dussan, J., Uribe,
341 A.C., Barrios, A.F.G., 2011. Comparative analysis for three different immobilisation
342 strategies in the hexavalent chromium biosorption process using *Bacillus sphaericus* s-
343 layer. *Can. J. Chem. Eng.*, 89, 1281–1287. <https://doi.org/10.1002/cjce.20515>
- 344 Carter, O.W.L., Xu, Y., Sadler, P.J., 2021. Minerals in biology and medicine. *RSC Adv.*,
345 11, e1939. <https://doi.org/10.1039/d0ra09992a>
- 346 CDC. Centers for Disease Control and Prevention, 2020. CDC 2019-Novel Coronavirus
347 (2019-nCoV) Real-Time RT-PCR Diagnostic Panel: Instructions for Use.
348 [https://www.cdc.gov/coronavirus/2019-ncov/downloads/rt-pcr-panel-for-detection-](https://www.cdc.gov/coronavirus/2019-ncov/downloads/rt-pcr-panel-for-detection-instructions.pdf)
349 [instructions.pdf](https://www.cdc.gov/coronavirus/2019-ncov/downloads/rt-pcr-panel-for-detection-instructions.pdf) (accessed 14 February 2020).
- 350 Cinelli, P., Anguillesi, I., Lazzeri, A., 2013. Green synthesis of flexible polyurethane
351 foams from liquefied lignin. *Euro Polymer J.*, 49, 1174-1184.
352 <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.04.005>

- 353 Daughton, C.G., 2020. Wastewater surveillance for population-wide Covid-19: The present
 354 and future. *Sci. Total Environ.*, 736, e139631.
 355 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139631>
- 356 De Wit, R., Gautret, P., Bettarel, Y., Roques, C., Marlière, C., Ramonda, M., Thanh, T.N.,
 357 Quang, H.T., Bouvier, T., 2015. Viruses Occur Incorporated in Biogenic High-Mg Calcite
 358 from Hypersaline Microbial Mats. *PLoS ONE*, 10, e0130552.
 359 <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0130552>
- 360 Delucis, R.A., Magalhães, W.L.E., Petzhold, C.L., Amico, S.C. (2018) Forest-based
 361 resources as fillers in bio based polyurethane foams. *J. Appl. Polym. Sci.*, 135, e45684.
 362 <https://doi.org/10.1002/app.45684>
- 363 Dorlass, E.G., Oliveira, C.M., Viana, A. O., et al, 2020. Lower cost alternatives for
 364 molecular diagnosis of COVID-19: conventional RT-PCR and SYBR Green-based RT-
 365 qPCR [Internet]. *Brazilian J. Microbiology*, 51, 1117–1123.
 366 <http://dx.doi.org/10.1007/s42770-020-00347-5>
- 367 Farage, R.M.P., Quina, M.J., Gando-Ferreira, L.G., Silva, C.M., De Souza, J.J.L.L.,
 368 Torres, C.M.M.E., 2020. Kraft pulp mill dregs and grits as permeable reactive barrier for
 369 removal of copper and sulfate in acid mine drainage. *Sci. Rep.*, 10, e4083.
 370 <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-020-60780-2>
- 371 Fuhs, G.W., Chen, M., Sturman, L.S., Moore, R.S., 1985. Virus Adsorption to Mineral
 372 Surfaces Is Reduced by Microbial Overgrowth and Organic Coatings. *Microb. Ecol.*, 11,
 373 25-39. <https://doi.org/10.1007/BF02015106>
- 374 Gundy, P.M., Gerba, C.P., Pepper, I.L., 2009. Survival of Coronaviruses in Water and
 375 Wastewater. *Food Environ. Virol*, 1, 10-14. <https://doi.org/10.1007/s12560-008-9001-6>
- 376 Haramoto, E., Malla, B., Thakali, O., Kitajima, M., 2020. First environmental surveillance
 377 for the presence of SARS-CoV-2 RNA in wastewater and river water in Japan. *Sci. Total*
 378 *Environ.*, 737, e140405. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140405>
- 379 Hart, O.E., Halden, R.U., 2020. Computational analysis of SARS-CoV-2/COVID-19
 380 surveillance by wastewater-based epidemiology locally and globally: Feasibility, economy,
 381 opportunities and challenges. *Sci. Total Environ.*, 730, e138875.
 382 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138875>

- 383 IBÁ. Industria Brasileira de Árvores (2019) Relatório 2019.
 384 <https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/iba-relatorioanual2019.pdf> (accessed 17
 385 February 2020).
- 386 Isik-Gulsac, I. 2016. Investigation of impregnated activated carbon properties used in
 387 hydrogen sulfide fine removal. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 33, 1021-1030,
 388 <https://dx.doi.org/10.1590/0104-6632.20160334s20150164>
- 389 Jia, Y., Hamberg, R., Qureshi, A., Mäkitalo, M., Maurice, C., 2019. Variation of green
 390 liquor dregs from different pulp and paper mills for use in mine waste remediation.
 391 *Environ Sci Pollut Res*, 26, 31284–31300. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06180-0>
- 392 Joonaki, E., Hassanpouryouzband, A., Heldt, C.L., Areo, O., 2020. Surface Chemistry Can
 393 Unlock Drivers of Surface Stability of SARS-CoV-2 in Variety of Environmental
 394 Conditions. *CHEM*, 6, 2135-2146. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.08.001>
- 395 Khan, M.H.; Yadav, H., 2020. Sanitization During and After COVID-19 Pandemic: A
 396 Short Review. *Trans Indian Natl Acad Eng*, 5, 617-627. [https://doi.org/10.1007/s41403-](https://doi.org/10.1007/s41403-020-00177-9)
 397 [020-00177-9](https://doi.org/10.1007/s41403-020-00177-9)
- 398 Kumari, S., Chauhan, C.S., Monga, S., Kaushik, A., Ahn, J.H., 2016. New lignin-based
 399 polyurethane foam for wastewater treatment. *RSC Advances*, 6, 77768-77776.
 400 <https://doi.org/10.1039/c6ra13308h>
- 401 La Rosa, G., Bonadonna, L., Lucentini, L., Kenmoe, S., Suffredini, E., 2020. Coronavirus
 402 in water environments: Occurrence, persistence and concentration methods - A scoping
 403 review. *Water Res.*, 179, e115899. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115899>
- 404 Lahrich, S., Laghrib, F., Farahi, A., Bakasse, M., Saqrane, S., El Mhammedi, M.A., 2021.
 405 Review on the contamination of wastewater by COVID-19 virus: Impact and treatment.
 406 *Sci. Total Environ.*, 751, e142325. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142325>
- 407 Mandal, P., Gupta, A.K., Dubey, B.K., 2020. A review on presence, survival,
 408 disinfection/removal methods of coronavirus in wastewater and progress of wastewater-
 409 based epidemiology. *J. Environ. Chem. Eng.*, 8, e104317.
 410 <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104317>

- 411 Marques, M.L., Da Silva, E.J., Velasco, F.G., Fornari Junior, C.C.M., 2014. Potencialidade
 412 do uso de resíduos de celulose (dregs/grits) como agregado em argamassas. *Rev. Bras.*
 413 *Prod. Agroindustriais*, 16, 423-431. [http://dx.doi.org/10.15871/1517-](http://dx.doi.org/10.15871/1517-8595/rbpa.v16n4p423-431)
 414 8595/rbpa.v16n4p423-431
- 415 Matias, D.V.S., 2012. Análise do potencial de valorização dos resíduos de Licor Verde da
 416 Indústria de Pasta de Papel. Dissertation, Universidade de Coimbra.
- 417 Mosiewicki, M.A., Rojek, P., Michalowski, S., Aranguren, M.I., Prociak, A., 2015.
 418 Rapeseed Oil-Based Polyurethane Foams Modified with Glycerol and Cellulose
 419 Micro/Nanocrystals. *J. Appl. Polym. Sci.*, 132, e41602. <https://doi.org/10.1002/app.41602>
- 420 Moura, J.M.D., Souza, T.M.D., Lourenço, G.Z., Villegas, T.A.; Pinzón, F.M., 2018.
 421 Análise da eficiência energética em segmentos industriais selecionados: Segmento
 422 Celulose e Papel. Empresa de Pesquisa Energética; Qualitec-Applus.
 423 [http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-](http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-314/topico-407/PRODUTO%204_Vpublicacao.pdf)
 424 [abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-314/topico-](http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-314/topico-407/PRODUTO%204_Vpublicacao.pdf)
 425 [407/PRODUTO%204_Vpublicacao.pdf](http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-314/topico-407/PRODUTO%204_Vpublicacao.pdf) (accessed 17 February 2020).
- 426 Mutesa, L., Ndishimye, P., Butera, Y., et al, 2021. A pooled testing strategy for identifying
 427 SARS-CoV-2 at low prevalence. *Nature*, 589, 276-280. [https://doi.org/10.1038/s41586-](https://doi.org/10.1038/s41586-020-2885-5)
 428 020-2885-5
- 429 Mymrin, V., Cusma, D.F., Nagalli, A., Pichorim, A., Catai, R.E., Pawlowsky, U., 2016.
 430 New compositions of the materials from cellulose industry waste. *Clean Techn. Environ.*
 431 *Policy*, 18, 2007-2017. <http://dx.doi.org/10.1007/s10098-016-1129-8>
- 432 Nghiem, L.D., Morgan, B., Donner, E., Short, M.D., 2020. The COVID-19 pandemic:
 433 Considerations for the waste and wastewater services sector. *Case Stud Therm Eng*, 1,
 434 e100006. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2020.100006>
- 435 Oliveira, C.O.M., Pimento, G.H.A., Silva, M.A., Ramos, M.M.M., Siqueira, M.C.,
 436 Fonseca, Y.A., 2017. Extração da lignina presente no licor negro para adsorção de íons de
 437 metais pesados. *Percursos Acadêmicos*, 7, 468-482.
- 438 Orlandi, G., Cavasotto, J., Machado, F.R.S., Colpani, G.L., Magro, J.D., Dalcanton, F.,
 439 Mello, J.M.M., Fiori, M.A., 2017. An adsorbent with a high adsorption capacity obtained

- 440 from the cellulose sludge of industrial residues. *Chemosphere*, 169, 171–180.
 441 <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.071>
- 442 Park, D., Larson, A.M., Klibanov, A.M., Wang, Y., 2013. Antiviral and Antibacterial
 443 Polyurethanes of Various Modalities. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 169, 1134–1146.
 444 <https://doi.org/10.1007/s12010-012-9999-7>
- 445 Polo, D., Quintela-Baluja, M., Corbishley, A., Jones, D.L., Singer, A.C., Graham, D.W.,
 446 Romalde, J.L., 2020. Making waves: Wastewater-based epidemiology for COVID-19 –
 447 approaches and challenges for surveillance and prediction. *Water Res*, 186, e116404.
 448 <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116404>
- 449 Quina, M.J., Pinheiro, C.T., 2020. Inorganic Waste Generated in Kraft Pulp Mills: The
 450 Transition from Landfill to Industrial Applications. *Appl. Sci.*, 10, e2317.
 451 <https://doi.org/10.3390/app10072317>
- 452 Santos, O.S.H., Silva, M.C., Silva, V.R., Mussel, W.N., Yoshida, M.I., 2017. Polyurethane
 453 foam impregnated with lignin as a filler for the removal of crude oil from contaminated
 454 water. *J. Hazard Mater.*, 324, 406–413. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.11.004>
- 455 Schio, R.R., Rosa, B.C., Gonçalves, J.O., Pinto, L.A.A., Mallmann, E.S., Dotto, G.L.,
 456 2019. Synthesis of a bio-based polyurethane/chitosan composite foam using ricinoleic acid
 457 for the adsorption of Food Red 17 dye. *Int J Biol Macromol.*, 121, 373-380.
 458 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.09.186>
- 459 Shu, J., Cheng, S., Xia, H., Zhang, L., Peng, J., Li, C., Zhang, S. 2017. Copper loaded on
 460 activated carbon as an efficient adsorbent for removal of methylene blue. *RSC Adv.*, 7,
 461 14395-14405. <https://doi.org/10.1039/C7RA00287D>
- 462 Tan, S., Abraham, T., Ference, D., Macosko, C.W., 2011. Rigid polyurethane foams from
 463 a soybean oil-based Polyol. *Polymer*, 52, 2840-2846.
 464 <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2011.04.040>
- 465 Tang, Z., Kong, N., Zhang, X. et al, 2020. A materials - science perspective on tackling
 466 COVID-19. *Nat. Rev. Mater.*, 5, 847-860. <https://doi.org/10.1038/s41578-020-00247-y>
- 467 Toledo, F.H.S.F.De.; Venturin, N.; Carlos, L.; Dias, B.A.S.; Venturin, R.P.; Macedo,
 468 R.L.G., 2015. Composto de resíduos da fabricação de papel e celulose na produção de

- 469 mudas de eucalipto. *Rev. Bras. Eng. Agrícola Ambient.*, 19, 711-716.
470 <http://dx.doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v19n7p711-716>
- 471 Tortora, G.J.; Berdell, R.F.; Case, C.L., 2012. *Microbiologia*, tenth ed. Artmed, Porto
472 Alegre.
- 473 Uzunian, A., 2020. Coronavírus SARS-CoV-2 e Covid-19. *J. Bras. Patol. Med. Lab.*, 56, 1-
474 4. <https://doi.org/10.5935/1676-2444.20200053>
- 475 WHO. 2020. WHO Director-General's opening remarks at the media briefing on COVID-
476 19 - 11 March 2020. [https://www.who.int/director-general/speeches/detail/who-director-](https://www.who.int/director-general/speeches/detail/who-director-general-s-opening-remarks-at-the-media-briefing-on-covid-19---11-march-2020)
477 [general-s-opening-remarks-at-the-media-briefing-on-covid-19---11-march-2020](https://www.who.int/director-general/speeches/detail/who-director-general-s-opening-remarks-at-the-media-briefing-on-covid-19---11-march-2020) (accessed
478 14 March 2020).
- 479 Wigginton, K.R., Ellenberg, R.M., 2015. Emerging investigators series: the source and fate
480 of pandemic viruses in the urban water cycle. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, 1, 735-
481 746. <https://doi.org/10.1039/c5ew00125k>
- 482 Wong, A.C.P., Li, X., Lau, S.K.P., Woo, P.C.Y., 2019. Global Epidemiology of Bat
483 Coronaviruses. *Viruses*, 11, e174. <https://doi.org/10.3390/v11020174>
- 484 Xiao, F., Tang, M., Zheng, X., 2020. Evidence for Gastrointestinal Infection of SARS-
485 CoV-2. *Gastroenterology*, 158, 1831-1833. <https://doi.org/10.1053/j.gastro.2020.02.055>

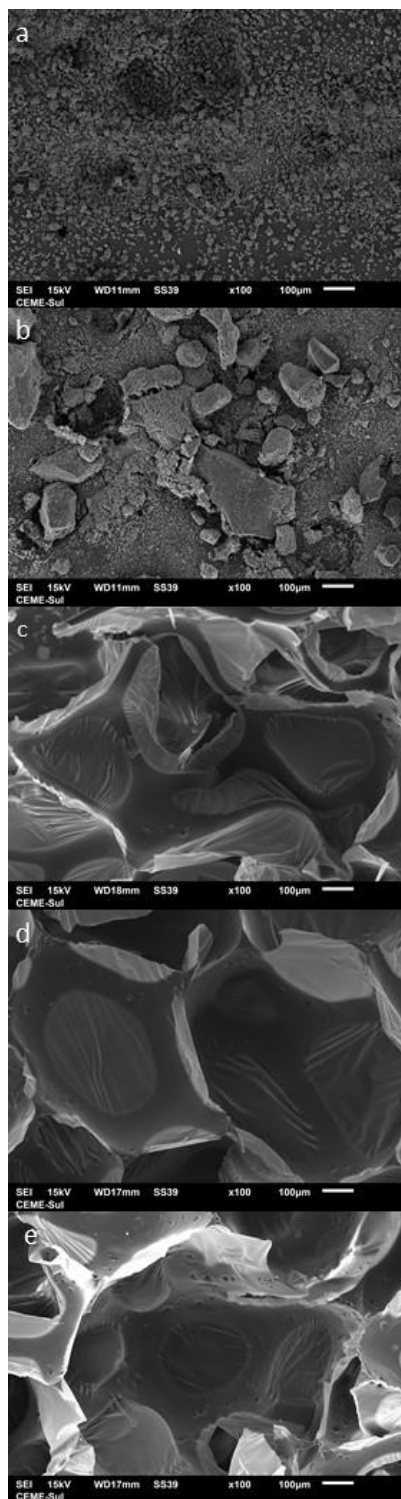
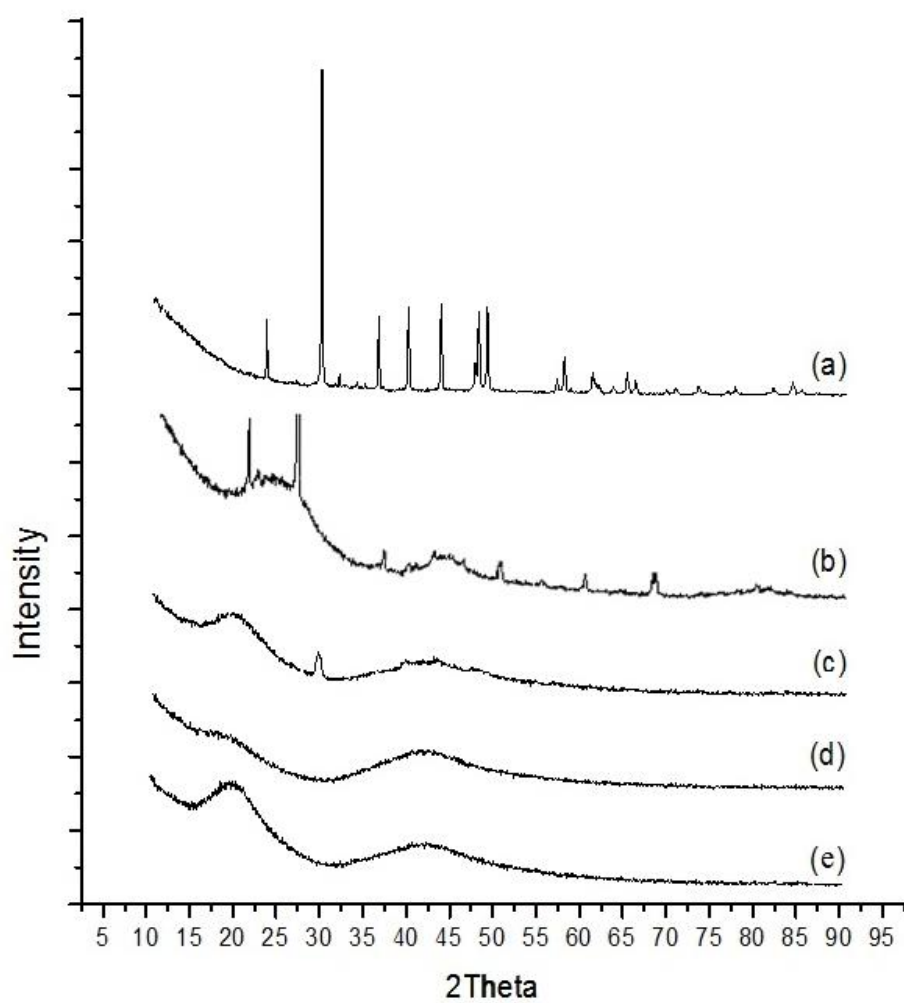


Fig. 1 - SEM images for dregs (a), CAC (b), dregs/PU foam (c), CAC/PU (d), and neat PU foam (e).



488

489 Fig. 2 - X-ray diffractograms for dregs (a), CAC (b), dregs/PU foam (c), CAC/PU (d), and neat PU foam (e).

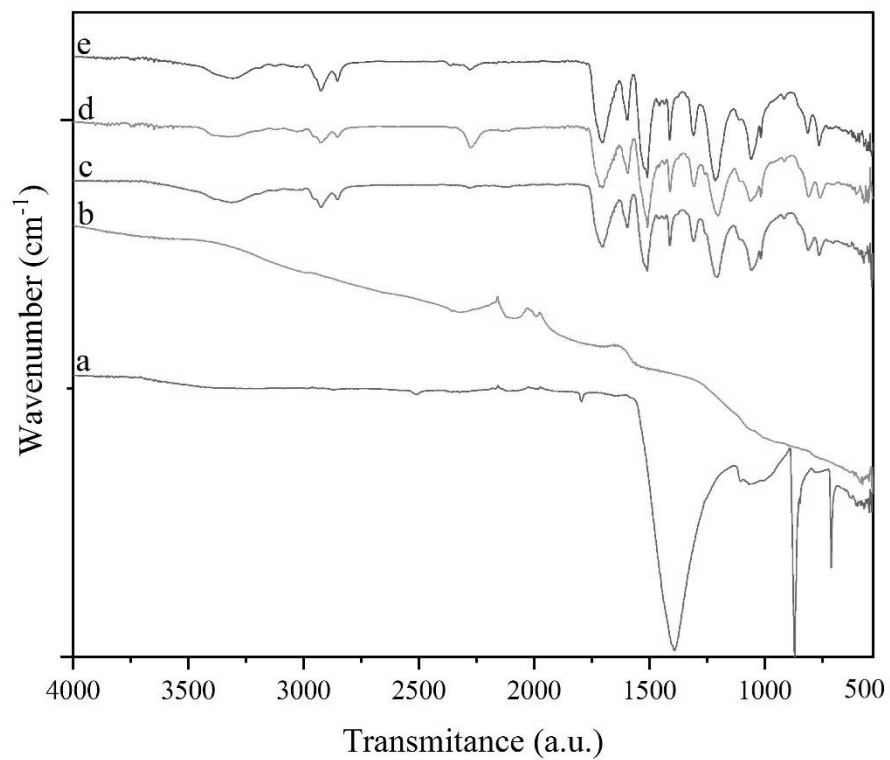


Fig. 3 – Infrared spectra for dregs (a), CAC (b), dregs/PU foam (c), CAC/PU (d), and neat PU foam (e).

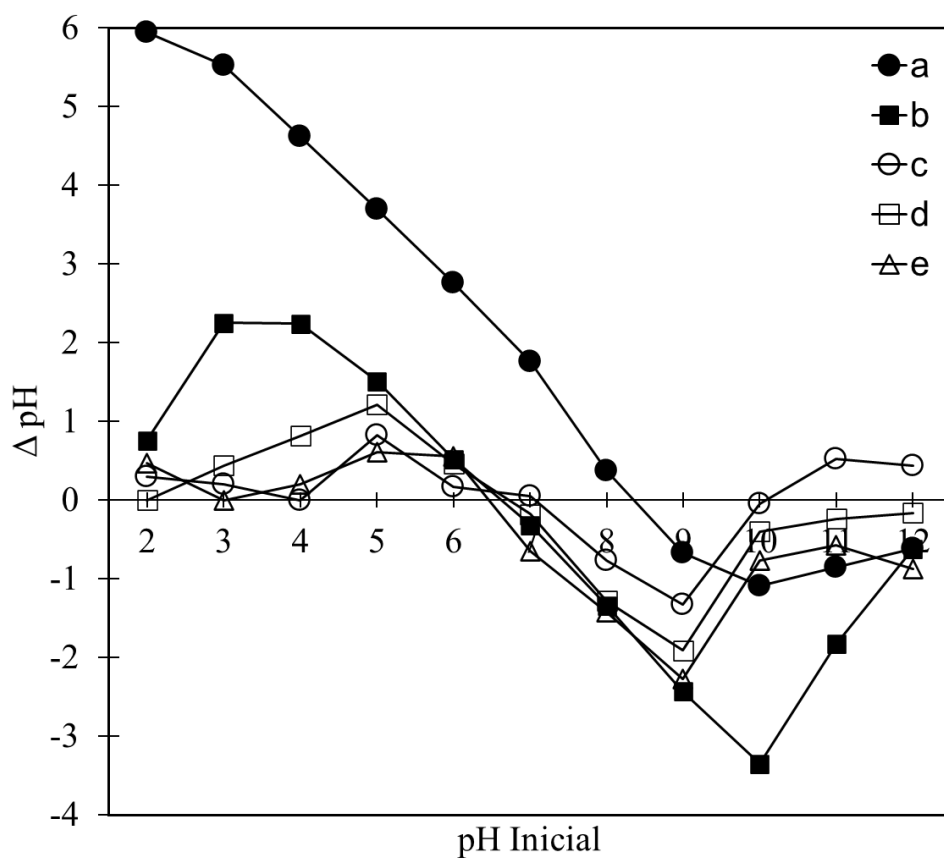


Fig. 4 - Point zero change for dregs (a), CAC (b), dregs/PU foam (c), CAC/PU (d), and neat PU foam (e).

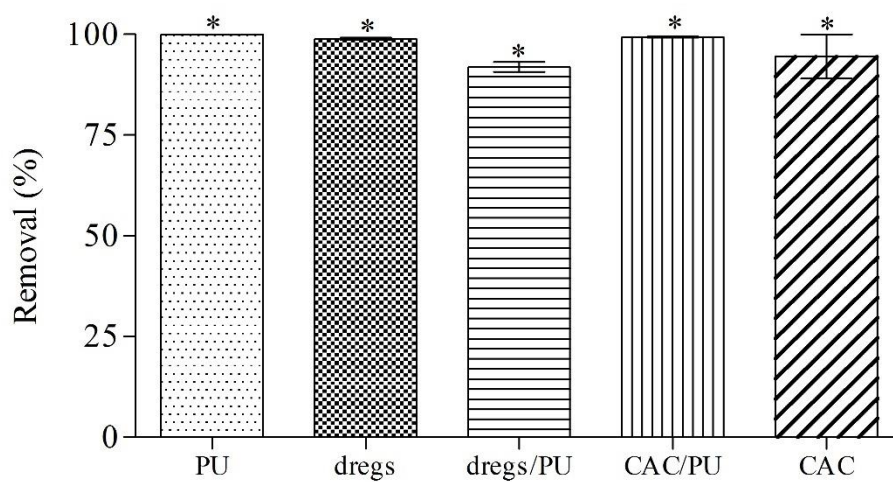


Fig. 5 – Percentage SARS-CoV-2 removal (%) of with PU, dregs, dregs/PU, CAC/PU, and CAC.

* above the bars represents equal means at a confidence level of 95%.

497 Table 1 - Cycle threshold (CT), viral load (copies mL⁻¹), and removal properties obtained after 24h of
 498 incubation.

	PU	dregs	dregs/PU	CAC/PU	CAC
control C _T			14.85±0.96		
viral load in control (copies mL ⁻¹)			2.5×10 ⁶ ±0.11×10 ⁶		
supernatant C _T	20.74±1.58	21.39±0.38	26.11±0.77	23.12±0.83	24.73±0.69
viral load in supernatant (copies mL ⁻¹)	47.65×10 ³	31.35×10 ³	1.14×10 ⁴	9.15×10 ³	3.09×10 ³
material C _T	31.93±2.82	28±0.98	29.72±0.40	30.32±1.11	32.68±5.99
viral load in material (copies mL ⁻¹)	0.020×10 ³	0.310×10 ³	0.097×10 ³	0.064×10 ³	0.011×10 ³
viral load removed (copies mL ⁻¹)	47.64×10 ³	31.04×10 ³	1.05×10 ³	9.09×10 ³	3.09×10 ³
viral load removed (copies mLg ⁻¹)	4.76×10 ⁶	3.10×10 ⁶	0.10×10 ⁶	0.91×10 ⁶	0.31×10 ⁶

499 Values are mean ± standard deviation.

5. Considerações Finais

O resíduo dregs que é gerado em grandes quantidades a partir da indústria de papel e celulose, e que necessita de disposição final ambientalmente adequada, foi incorporado na espuma de PU. A bioespuma compósita e suas fases isoladas foram caracterizadas química e morfologicamente, houve maiores alterações dos aspectos morfológicos do que nas características químicas pela carga de resíduo na espuma, que influenciaram positivamente a adsorção de SARS-CoV-2 e não interferiram na remoção de Cr(III).

Os testes de remoção de Cr(III) indicaram melhor eficiência em pH 6, o PU como suporte de carga de 5% do resíduo não obteve o mesmo desempenho como o resíduo puro. O dregs apresentou remoção máxima de 96,21% possivelmente por um mecanismo híbrido de remoção por adsorção e precipitação. Para os testes de remoção de SARS-CoV-2, todos os materiais apresentaram bons resultados de remoção, o dregs puro obteve resultados semelhantes ao carvão ativado comercial, em que a superfície inorgânica do resíduo provavelmente favoreceu um mecanismo de remoção e ligação com o vírus.

Os materiais propostos apresentaram resultados promissores para a descontaminação de águas por Cr(III) e SARS-CoV-2. A partir do estudo podemos vislumbrar o desenvolvimento de novas tecnologias e processos utilizando resíduos, agregando valor em novas rotas comerciais e incentivando o desenvolvimento sustentável. Esperamos promover novos produtos com alta capacidade de adsorção de contaminantes, como metais tóxicos e contaminantes biológicos, em ambientes e ou até mesmo de efluentes antes que cheguem aos corpos hídricos.

Sugere-se maiores cargas na formulação da bioespuma flexível compósita para o emprego do mesmo como suporte e a utilização para a descontaminação de áreas por colunas, a utilização do dregs como agente neutralizante de águas, descontaminação de solos e toxicidade também pode ser abordada em estudos futuros, bem como reutilização dos materiais desenvolvidos e rotas de reciclagem e reaproveitamento.

Referências

- ABDUL, K. S. M.; JAYASINGHE, S. S.; CHANDANA, E. P. S.; JAYASUMANA, C.; DE SILVA, P. M. C. S. Arsenic and human health effects: A review. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 40, p. 828-846, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.etap.2015.09.016>
- ACCIOLY, M. G. **Adsorção do corante luganil azul por espuma de poliuretano**. 2008. Trabalho de Conclusão (Engenharia Ambiental) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro, 2008.
- ADELODUN, B.; AJUBADE, F. O.; IBRAHIM, R. G.; BAKARE, H. O.; CHOI, K. S. Snowballing transmission of COVID-19 (SARS-CoV-2) through wastewater: Any sustainable preventive measures to curtail the scourge in low-income countries?. **Science of the Total Environment**, v. 742, e. 140680, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140680>
- AGUDELO C., Sonia; DUARTE A., Martha. Evaluación de cromo en ambientes de trabajo en una industria de curtiembres y una de galvanoplastia. **Revista Colombiana de Química**, [S.l.], v. 23, n. 2, p. 69-79, 1994.
- AHMARUZZAMAN, M. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 143, p. 48-67, 2008. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2008.07.002>
- AHMED, W.; ANGEL, N.; EDSON, J.; BIBBY, K.; BIVINS, A.; O'BRIEN, J. W.; KITAJIMA, M.; SIMPSON, S. L.; LI, J.; TSCHARKE, B.; VERHAGEN, R.; SMITH, W. J. M.; ZAUGG, J.; DIERENS, L.; HUGENHOLTZ, P.; THOMAS, K. V.; MUELLER, J. F. First confirmed detection of SARS-CoV-2 in untreated wastewater in Australia: A proof of concept for the wastewater surveillance of COVID-19 in the community. **Science of the Total Environment**, v. 728, e. 138764, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138764>
- AKÇAKAL, O.; SAHIN, M.; ERDEM, M. Synthesis and characterization of high-quality activated carbons from hard-shelled agricultural wastes mixture by zinc chloride activation. **Journal Chemical Engineering Communications**, v. 206, n. 7, p. 888-897, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1534231>
- AKINDOYO, J. O., BEG, M. D. H., GHAZALI, S., ISLAM, M. R., JEYARATNAM, N., & YUVARAJ, A. R. Polyurethane types, synthesis and applications – a review. **RSC Advances**, v. 6, n. 115, p. 114453–114482, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c6ra14525f>
- ALMEIDA, H. C.; SILVEIRA, C. B.; ERNANI, P. B.; CAMPOS, M. L.; ALMEIDA, D. Composição química de um resíduo alcalino da indústria de papel e celulose (dregs). **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1669-1672, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000700032>

ALMEIDA, M. L. B.; AYRES, E.; MOURE, C. C.; ORÉFICE, R. L. Polyurethane foams containing residues of petroleum industry catalysts as recoverable pH-sensitive sorbents for aqueous pesticides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 346, p. 285-295, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.12.033>

ALMEIDA, M. L. B.; AYRES, E.; LIBÂNIO, M.; GAMARANO, D. S.; RIBEIRO, C. C.; ORÉFICE, R. L. Bio-Based Polyurethane Foams with Enriched Surfaces of Petroleum Catalyst Residues as Adsorbents of Organic Pollutants in Aqueous Solutions. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 28, p. 2511–2522, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01794-9>

ALSHAMERI, A.; YAN, C.; LEI, X. Enhancement of phosphate removal from water by TiO₂/Yemeni natural zeolite: Preparation, characterization and thermodynamic. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 196, p. 146-157, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.05.008>

ALVES, A. N. L.; ROSA, H. V. D. Cobalt exposure: toxicological aspects. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v.39, n.2, 2003. <https://doi.org/10.1590/S1516-93322003000200003>

ALVES, É. D.; PINHEIRO, O. S.; DA COSTA, A. O. S.; COSTA JÚNIOR, E. F. Estudo do processo de obtenção celulose Kraft com ênfase no forno de cal. **Revista Liberato**, v. 16, n. 26, p.101-220, 2015.

AMOAHA, I. D.; KUMARI, S.; BUX, F. Coronaviruses in wastewater processes: Source, fate and potential risks. **Environmental Internacional**, v. 143, e. 105962, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105962>

ANA. Agência Nacional de Águas. **ODS 6 no Brasil**: visão da ANA sobre os indicadores. Brasília: ANA, 2019.

ANDRADE, L. C. TIECHER, T.; OLIVEIRA, J. S.; ANDREAZZA, R.; INDA, A. V.; CAMARGO, F. A. O. Sediment pollution in margins of the Lake Guaíba, Southern Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 190, n. 3, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10661-017-6365-9>

AQUINO, F. G.; SHELDRAKE, T.; CLEVELARIO, J.; PIRES, F.; COUTINHO, F. M. B. Estudo do envelhecimento de poliuretano aplicados na indústria de petróleo. **Polímeros**, v. 20, n. 1, p. 33-38, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282010005000006>

ARANTES, F. P.; SAVASSI, L. A.; SANTOS, H. B.; GOMES, M. V. T.; BAZZOLI, N. Bioaccumulation of mercury, cadmium, zinc, chromium, and lead in muscle, liver, and spleen tissues of a large commercially valuable catfish species from Brazil. **Annals of the Brazilian Academy of Sciences**, v. 88, n. 7, p. 137-147, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1590/0001-3765201620140434>

ARAÚJO, D. A.; CURBELO, F. D. S.; BRAGA, R. M.; GARNICA, A. I. C. Remoção de óleo da água produzida utilizando o carvão ativado comercial. **Holus**, v. 8, p. 12-31, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.15628/holos.2017.5891>

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Chromium**, 2011. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/substances/ToxChemicalClasses.asp>>. Acesso em: 12 agosto 2020.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Substance Priority List**, 2020. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/spl/>>. Acesso em: 12 agosto 2020.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Chromium**. Atlanta: U.S. Department of Health and Human Services, 2012. Disponível em: < <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp7.pdf>>. Acesso em: 2 junho 2021.

AYANGBENRO, A. S.; BABALOLA, O. O. A New Strategy for Heavy Metal Polluted Environments: A Review of Microbial Biosorbents. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v.14, n.94, 2017. <http://dx.doi.org/10.3390/ijerph14010094>

BAIERLE, M.; VALENTINI, J.; PANIZ, C.; MORO, A.; BARBOSA JUNIOR, F. B.; GARCIA, S. C. Possíveis efeitos do cobre sanguíneo sobre parâmetros hematológicos em idosos. **Jornal Brasileiro de Patologia e Medicina Laboratorial**, v.46, n.6, p.463-470, 2010.

BALDEZ, E. E.; ROBAINDA, N. F.; CASSELLA, R. J. Employment of polyurethane foam for the adsorption of Methylene Blue in aqueous medium. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, p. 580-586, 2008. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.055>

BARRETO, F. M.; CUNHA, R. A. D.; MENDES, J. U. L. Análise térmica de um eco compósito de poliuretano de mamona com rejeito de madeira. **Holos**, ano 32, v. 7, p. 110-120, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.15628/holos.2016.3840>

BEATTIE, R. E.; HENKE, W.; DAVIS, C.; MOTTALEB, M. A.; CAMPBELL, J. H.; MCALILEY, L. R. Quantitative analysis of the extent of heavy-metal contamination in soils near Picher, Oklahoma, within the Tar Creek Superfund Site. **Chemosphere**, v. 172, p. 89-95, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.141>

BERNAL, P. A. M. **Obtenção, caracterização e aplicação de óxidos de Ferro como adsorventes para a remoção de contaminantes dissolvidos em água**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

BHOWMICK, G. D.; DHAR, D.; NATH, D.; GHANGREKAR, M. M.; BANERJEE, R.; DAS, S.; CHATTERJEE, J. Coronavirus disease 2019 (COVID-19) outbreak: some serious consequences with urban and rural water cycle. **NPJ Clean Water**, v. 3, n. 32, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41545-020-0079-1>

BITTON, G. Adsorption of viruses onto surfaces soil and water. **Water Research**, v. 9, p. 473-484, 1975. DOI: [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(75\)90071-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(75)90071-8)

BOAS, N. V.; CASARIN, J.; CAETANO, J.; GONÇALVES JUNIOR, A. C.; TARLEY, C. R. T.; DRAGUNSKI, D. C. Biossorção de cobre utilizando-se o mesocarpo e o endocarpo da macadâmia natural e quimicamente tratados. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. 12, p. 1359-1366, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1415-43662012001200014>

BONETTO, L. R. **Estudo da adsorção de corante azul de metileno por um resíduo sólido da indústria do suco de maçã**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2016.

BONORA JÚNIOR, M.; ARNT, A. **Diagnóstico por RT-qPCR, o que é isso?**. Disponível em: < <https://www.blogs.unicamp.br/covid-19/diagnostico-por-rt-qpcr-o-que-e-isso/> >. Acesso em: 16 março 2020.

BORGES, M. T.; SIGAKI, C. K.; CINQUE, U. C.; CONTESSOTO, V. C. Valorização econômica e ambiental dos resíduos: um estudo de caso da Fibria-MS celulose sul mato-grossense. **O Papel**, v. 77, n. 32, p. 92-97, 2016.

BOURNIQUE, B.; AKAR, A.; BROLY, H.; AJANA, F.; COUNIS, R.; SCHOLLER, R. Detection of HIV-1 infections by PCR: evaluation in a seropositive subject population. **Molecular and Cellular Probes**, v. 6, n. 6, p. 443-450, 1992. DOI: [https://doi.org/10.1016/0890-8508\(92\)90040-5](https://doi.org/10.1016/0890-8508(92)90040-5)

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista eletrônica de materiais e processos**, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.

BULUT, Y.; TEZ, Z. Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption. **Journal of Environmental Sciences**, v. 19, p. 160-166, 2007. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(07\)60026-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(07)60026-6)

BUSTIN, S. A.; BENES, V.; NOLAN, T.; PFAFFL, M. W. Quantitative real-time RT-PCR – a perspective. **Journal of Molecular Endocrinology**, v. 34, p. 597–601, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1677/jme.1.01755>

CANH, V. D.; TORII, S.; FURUMAI, H.; KATAYAMA, H. Application of Capsid Integrity (RT-)qPCR to Assessing Occurrence of Intact Viruses in Surface Water and Tap Water in Japan. **Water Research**, v. 189, e. 116674, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116674>

CARDOSO, N. F.; LIMA, E. C.; CALVETE, T.; PINTO, I. S.; AMAVISCA, C. V.; FERNANDES, T. H. M.; PINTO, R. B.; ALENCAR, W. S. Application of aqastalks as biosorbents for the removal of the dyes reactive black 5 and reactive orange 16 from aqueous solution. **Journal of Chemical & Engineering**, v. 56, p. 1857-1868, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/je100866c>

CARRERO, D. M.; MORALES, J. M.; GARCIA, A. C.; FLOREZ, N.; DELGADO, P. A.; DUSSAN, J.; URIBE, A. C.; BARRIOS, A. F. G. Comparative analysis for three different immobilisation strategies in the hexavalent chromium biosorption process using *Bacillus sphaericuss*-layer. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 89, p. 1281–1287, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1002/cjce.20515>

CARTER, O. W. L; XU, Y.; SADLER, P. J. Minerals in biology and medicine. **RSC Advances**, v. 11, e. 1939, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1039/d0ra09992a>

CARVALHO, G.; FROLLINI, E. Lignina em Espumas Fenólicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 9, n. 1, p. 66-75, 1999. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0104-14281999000100009>

CARVALHO, M. S.; MOREIRA, R. M.; RIBEIRO, K. D.; ALMEIDA, A. M. Concentração de metais no rio Doce em Mariana, Minas Gerais, Brasil. **Acta Brasiliensis**, v. 1, n. 3, p. 37-41, 2017. DOI: <https://doi.org/10.22571/Actabra13201758>

CATETO, C. A.; BARREIRO, M. F.; RODRIGUES, A. E.; BELGACEM, M. N. Kinetic study of the formation of lignin-based polyurethanes in bulk. **Reactive & Functional Polymers**, v. 71, p. 863-869, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2011.05.007>

CDC. Centro de Centers for Disease Control and Prevention. **CDC 2019-Novel Coronavirus (2019-nCoV) Real-Time RT-PCR Diagnostic Panel**: Instutions for Use. 2020. Disponível em: <<https://www.cdc.gov/coronavirus/2019-ncov/downloads/rt-pcr-panel-for-detection-instructions.pdf>>. Acesso em: 14 fev. 2020.

CINELLI, P.; ANGUILLI, I.; LAZZERI, A. Green synthesis of flexible polyurethane foams from liquefied lignin. **European Polymer Journal**, v. 49, p. 1174-1184, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.04.005>

CIOLA, R. In: **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Editora Moderna: Editora de Universidade de São Paulo, 1981. cap. 4, p.29-72.

COELHO, G. F.; GONÇALVES, A. C.; SOUSA, R. F. B.; SCHWANTES, D.; MIOLA, A. J.; DOMINGUES, C. V. R. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em água. **Journal of Agronomic Sciences**, v. 3, n. especial, p. 291-317, 2014.

CORREIA, F. M. **Análise de distúrbios de compactação de cavacos de eucalipto em digestores contínuos fase vapor**. 2010. Dissertação (Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.

COSTA, C. Z.; ALBUQUERQUE, M. C. C.; BRUM, M. C.; CASTRO, A. M. Degradação microbiológica e enzimática de polímeros: uma revisão. **Química Nova**, v. 38, n. 2, p. 259-267, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140293>

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1061-1085, 2006. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001>

CRITTENDEN, B., THOMAS, W.J. **Adsorption Technology & Design**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998.

CUI, L.; MENG, Q.; BI, H.; ZHOU, L., YE, Z. Simultaneous removal of Pb(II) and chemical oxygen demand from aqueous solution using immobilized microorganisms on polyurethane foam carrier. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 9, p. 1729-1734, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s11814-013-0095-7>

DA SILVA, J. L. B. C.; PEQUENO, O. T. B. L.; ROCHA, L. K. S.; ARAÚJO, E. C. O.; MARCIEL, T. A. R.; BARROS, A. J. M. Biossorção de metais pesados: uma revisão. **Revista Saúde e Ciência**, v. 3, n. 3, p. 137-149, 2014. DOI: <https://doi.org/10.35572/rsc.v3i3.320>

DANIEL, L. A. (Coord.). **Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável**. São Carlos: Programas de Pesquisas em Saneamento Básico: Rede Cooperativa de Pesquisas, 2001.

DAUGHTON, C. G. Wastewater surveillance for population-wide Covid-19: The present and future. **Science of the Total Environment**, v. 736, e. 139631, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139631>

DE FREITAS, C. M.; BARCELLOS, C.; ASMUS, C. I. R. F.; DA SILVA, M. A.; XAVIER, D. R. Da Samarco em Mariana à Vale em Brumadinho: desastres em barragens de mineração e Saúde Coletiva. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 35, n. 5, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/0102-311X00052519>

DE SOUZA, A. G.; ROCHA, D. B.; KANO, F. S.; ROSA, D. DOS S. Valorization of industrial paper waste by isolating cellulose nanostructures with different pretreatment methods. **Resources, Conservation & Recycling**, v. 143, p. 133-142, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.12.031>

DE WIT, R.; GAUTRET, P.; BETTAREL, Y.; ROQUES, C.; MARLIÈRE, C.; RAMONDA, M.; THANH, T.N.; QUANG, H. T.; BOUVIER, T. Viruses Occur

Incorporated in Biogenic High-Mg Calcite from Hypersaline Microbial Mats. **PLoS ONE**, v. 10, n. 6, e. 0130552. DOI: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0130552>

DELUCIS, R. A.; MAGALHÃES, W. L. E.; PETZHOLD, C. L.; AMICO, S. C. Forest-based resources as fillers in bio based polyurethane foams. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 3, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.45684>

DELUCIS, R. V. **Efeito da incorporação de resíduos de base florestal em propriedades de bioespumas rígidas de poliuretano**. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia) – Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharias, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2018.

DEMARCO, C. F.; AFONSO, T. F.; QUADRO, M. S.; PIENIZ, S.; ANDRADE, L. C.; CAMARGO, F. A. O.; ANDREAZZA, R. Environmental and multivariate analysis of Santa Bárbara stream, Brazil, contaminated with heavy metals and nutrients. **Australian Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 13, n. 1, p. 56-63, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.22587/ajbas.2019.13.1.7>

DIAS, C. A.; COSTA, A. S. V.; GUEDES, G. R.; UMBELINO, G. J. M.; SOUSA, L. G.; ALVES, J. H.; SILVA, T. G. M. Impactos do rompimento da barragem de Mariana na qualidade da água do rio Doce. **Revista Espinhaço**, v. 7, n. 1, p. 21-35, 2018. DOI: <https://doi.org/10.5281/zenodo.3952940>

DIAS, M. C. O.; PEREIRA, M. C. B.; DIAS, P. L. F.; VIRGÍLIO, J. F. **Manual de Impactos Ambientais**: orientações básicas sobre os aspectos ambientais de atividades produtivas. Fortaleza: Banco do Nordeste, 1999.

DORLASS, E. G.; OLIVEIRA, C. M. de; VIANA, A. de O.; et al. Lower cost alternatives for molecular diagnosis of COVID-19: conventional RT-PCR and SYBR Green-based RT-qPCR. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 51, p. 1117–1123, 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s42770-020-00347-5> > DOI: 10.1007/s42770-020-00347-5.

DRAŽIĆ, S.; SLADOJE, N.; LINDBLAD, J. Estimation of Feret's Diameter from Pixel Coverage Representation of a Shape. **Pattern Recognition Letters**, v. 80, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.patrec.2016.04.021>

DUBININ, M. M. **Fundamentals of The Theory of Adsorption in Micropores of Carbon Adsorbents**: Characteristics Of Their Adsorption Properties And Microporous Structures. *Carbon*, v. 27, n. 3, p. 457-467, 1989. DOI: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(89\)90078-X](https://doi.org/10.1016/0008-6223(89)90078-X)

DUKA, Y. D.; ILCHENKO, S. I.; KRARYTONOW, M. M.; VASYLYEVA, T. L. Impact of open manganese mines on the health of children dwelling in the surrounding area. **Emerging Health Threats Journal**, v. 4, n. 1, 2011. DOI: <https://doi.org/10.3402/ehth.v4i0.7110>

DURUIBE, J. O.; OGWUEGBU, M. O. C.; EGWURUGWU, J. N. Heavy metal pollution and human biotoxic effects. **International Journal of Physical Sciences**, v. 2, n. 5, p. 112-118, 2007.

EMAMJOMEH, M. M.; SIVAKUMAR, M. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 1663-1679, 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.12.011>

EPA. Environmental Protection Agency. **Chromium Compounds**, 2016. Disponível em: < <https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/chromium-compounds.pdf> >. Acesso em: 19 agosto 2020.

FAN, Z.; SOUTH, C.; LYFORD, K.; MUNSIE, J.; WALSUM, P. V.; LYND, L. R. Conversion of paper sludge to ethanol in a semi continuous solids-fed reactor. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 26, p. 93-101, 2003. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s00449-003-0337-x>

FAO. FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Global Forest Products: Facts and Figures 2018**. 2019. Disponível em: < <http://www.fao.org/documents/card/en/c/ca7415en/> >. Acesso em: 2 junho 2021.

FARAGE, R. M. P.; QUINA, M. J.; GANDO-FERREIRA, L. G.; SILVA, C. M.; DE SOUZA, J. J. L. L.; TORRES, C. M. M. E. Kraft pulp mill dregs and grits as permeable reactive barrier for removal of copper and sulfate in acid mine drainage. **Scientific Reports**, v. 10, n. 4083, 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-020-60780-2>

FIDELIS, R. A. **Adsorção dos corantes Auramina-O e Safranina-T em bagaço de cana carboxilado: Estudos em sistemas mono- e bicomponente em batelada**. 2015. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental), Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2015.

FREITAS, C. M.; BARCELLOS, C.; ASMUS, C. I. R. F.; DA SILVA, M. A.; XAVIER, D. R. Da Samarco em Mariana à Vale em Brumadinho: desastres em barragens de mineração e Saúde Coletiva. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 35, n. 5, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/0102-311X00052519>

FUHS, G. W.; CHEN, M.; STURMAN, L. S.; MOORE, R. S. Virus Adsorption to Mineral Surfaces Is Reduced by Microbial Overgrowth and Organic Coatings. **Microbial Ecology**, v. 11, p. 25-39, 1985. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02015106>

GAMA, N. V.; FERREIRA, A.; BARROS-TIMMONS, A. Polyurethane Foams: Past, Present, and Future. **Materials**, v.11, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/ma11101841>

GEREMIAS, R.; LAUS, R.; FÁVERE, V. T.; PEDROSA, R. C. Coal mining waste as adsorbent for removal of acidity, Fe (III), Al (III) and Mn (II) in acid drainage.

Química Nova, v. 33, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000800011>

GILES, C. H.; MACEWAN, T.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in Adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Chemical Society**, v. 3, p. 3973-3998, 1960. DOI: <https://doi.org/10.1039/JR9600003973>

GONÇALVES JUNIOR, A. C.; MENEGHEL, A. P.; RUBIO, F.; STREY, L.; DRAGUNSKI, D. C.; COELHO, G. F. Applicability of *Moringa oleifera* Lam. pie as an adsorbent for removal of heavy metals from waters. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17, n. 1, p. 94–99, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1415-43662013000100013>

GU, R.; SAIN, M. M.; KONAR, S. K. A feasibility study of polyurethane composite foam with added hardwood pulp. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 273-279, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.06.006>

GUERRA, M. A. DE S. L. **Avaliação de indicadores biológicos e físico-químicos no composto orgânico produzido a partir de resíduos da indústria de celulose**. 2007. Dissertação (*Magister Scientiae*) – Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.

GUNDY, P. M.; GERBA, C. P.; PEPPER, I. L. Survival of Coronaviruses in Water and Wastewater. **Food Environ Virol**, v. 1, p. 10-14, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12560-008-9001-6>

HARAMOTO, E.; MALLA, B.; THAKALI, O.; KITAJIMA, M. First environmental surveillance for the presence of SARS-CoV-2 RNA in wastewater and river water in Japan. **Science of the Total Environment**, v. 737, e. 140405, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140405>

HART, O. E.; HALDEN, R. U. Computational analysis of SARS-CoV-2/COVID-19 surveillance by wastewater-based epidemiology locally and globally: Feasibility, economy, opportunities and challenges. **Science of the Total Environment**, v. 730, e. 138875, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138875>

HAYATI, A. N.; EVANS, D. A. C.; LAYCOCK, B.; MARTIN, D. J.; ANNAMALAI, P. K. A simple methodology for improving the performance and sustainability of rigid polyurethane foam by incorporating industrial lignin. **Industrial Crops & Products**, v. 117, p. 149-158, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.03.006>

HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)

HU, H.; LI, X.; HUANG, P.; ZHANG, Q.; YUAN, W. Efficient removal of copper from wastewater by using mechanically activated calcium carbonate. **Journal of Environmental Management**, v. 203, p. 1-7, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.07.066>

HUSSEIN, F. B.; ABU-ZAHRA, N. H. Adsorption kinetics and evaluation study of iron oxide nanoparticles impregnated in polyurethane matrix for water filtration application. **Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering**, v. 5, p. 298-310, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.4236/jmmce.2017.55025>

IARC. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. **Chromium (VI) Compounds**. Volume 100C Lyon, France: International Agency for Research on Cancer, 2012. Disponível em: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol100C/mono100C-9.pdf>. Acesso em: 12 agosto 2020.

IBÁ. Indústria Brasileira de Árvores. **Relatório 2019**. Disponível em: <<https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/iba-relatorioanual2019.pdf>>. Acesso em: 17 fev. 2020.

JÄRUP, L. Hazards of heavy metal contamination. **British Medical Bulletin**, v. 67, p. 167-182, 2003. DOI: <http://dx.doi.org/10.1093/bmb/ldg032>

JASIŪNAS, L.; MCKENNA, S. T.; BRIDŽIUVIENĖ, D.; MIKNIUS, L. Mechanical, thermal properties and stability of rigid polyurethane foams produced with crude-glycerol derived biomass biopolyols. **Journal of Polymers and the Environment**, 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-020-01686-y>

JEONG, H.; CHOI, J. Y.; CHOI, D. H.; NOH, J. H.; RA, K. Heavy metal pollution assessment in coastal sediments and bioaccumulation on seagrass (*Enhalus acoroides*) of Palau. **Marine Pollution Bulletin**, v. 163, e. 111912, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111912>

JIA, Y.; HAMBERG, R.; QURESHI, A.; MÄKITALO, M.; MAURICE, C. Variation of green liquor dregs from different pulp and paper mills for use in mine waste remediation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 31284–31300, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06180-0>

JOONAKI, E.; HASSANPOURYOUBAND, A.; HELDT, C.L.; AREO, O. Surface Chemistry Can Unlock Drivers of Surface Stability of SARS-CoV-2 in Variety of Environmental Conditions. **CHEM**, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.08.001>

JOSEPH, L.; JUN, B.M.; FLORA, J. R. V.; PARK, C. M.; YOON, Y. Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review. **Chemosphere**, v. 229, p. 142-159, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.198>

KAIRYTE, A.; KREMENSAS, A.; VAITKUS, S.; CZLONKA, S.; STRKOWSKA, A. Fire Suppression and Thermal Behavior of Biobased Rigid Polyurethane Foam Filled with Biomass Incineration Waste Ash. **Polymers**, v. 12, n. 683, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym12030683>

KHAN, M. U.; MALIK, N.; MUHAMMAD, S. Human health risk from Heavy metal via food crops consumption with wastewater irrigation practices in Pakistan. **Chemosphere**, v. 93, p. 2230-2238, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.067>

KHAN, M.H.; YADAV, H. Sanitization During and After COVID-19 Pandemic: A Short Review. **Transactions of the Indian National Academy of Engineering**, v. 5, n. 6, p. 617-627, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s41403-020-00177-9>

KLAASEN, C. D.; WATKINS, J. B. **Fundamentos em toxicologia de Casarett e Doull**. 2. ed. Porto Alegre: AMGH, 2012.

KOLLER, M.; SALEH, H. M. Introductory Chapter: Introducing Heavy Metals. In: SALEH, H. M.; AGLAN, R. F. **Heavy Metals**. Intech Open, 2018. DOI: <https://doi.org/10.5772/intechopen.74783>

KONG, L.; QIU, F.; ZHAO, Z.; ZHANG, X.; ZHANG, T.; PAN, J.; YANG, D. Removal of brilliant green from aqueous solutions based on polyurethane foam adsorbent modified with coal. **Journal of Cleaner Production**, v. 137, p. 51-59, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.067>

KUMARI, S.; CHAUHAN, C. S.; MONGA, S.; KAUSHIK, A.; AHN, J. H. New lignin-based polyurethane foam for wastewater treatment. **RSC Advances**, v. 6, p. 77768-77776, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1039/c6ra13308h>

KYZAS, G. Z.; LAZARODIS, N. K.; KOSTOGLU, M. Adsorption/desorption of a dye by a chitosan derivative: Experiments and phenomenological modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 248, p. 327-336, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.063>

LA ROSA, G.; BONADONNA, L.; LUCENTINI, L.; KENMOE, S.; SUFFREDINI, E. Coronavirus in water environments: Occurrence, persistence and concentration methods - A scoping review. **Water Research**, v. 179, e. 115899, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115899>

LAHRICH, S.; LAGHRIB, F.; FARAHI, A.; BAKASSE, M.; SAQRANE, S.; EL MHAMMADI, M. A. Review on the contamination of wastewater by COVID-19 virus: Impact and treatment. **Science of the Total Environment**, v. 751, e. 142325, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142325>

LEE, S. H.; LEE, C.; LEE, K. W.; CHO, H. B.; KIM, S. J. The simultaneous detection of both enteroviruses and adenoviruses in environmental water samples including tap water with an integrated cell culture–multiplex-nested PCR

procedure. **Journal of Applied Microbiology**, v. 98, p. 1020-1029, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2004.02496.x>

LEONG, Y. K.; CHANG, J. S. Bioremediation of heavy metals using microalgae: Recent advances and mechanisms. **Bioresource Technology**, 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122886>

LEYSSENS, L.; VINCK, B.; STRAETEN, C. V. D.; WUYTS, F.; MAES, L. Cobalt toxicity in humans. A review of the potential sources and systemic health effects. **Toxicology**, v. 387, p. 43-56. 2017. <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.tox.2017.05.015>

LI, H.; LIU, L.; YANG, F. Hydrophobic modification of polyurethane foam for oil spill cleanup. **Marine pollution bulletin**, v. 64, p. 1648-1653, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.05.039>

LIMA, D. R. S.; COSTA, P. P.; LEÃO, B. V. R.; AMARAL, I. B. C.; FRAGA, L. M. S.; REIS, A. B. Caracterização de membranas filtrantes compostas por biopolímero. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 4, n. 3, 2018. DOI: <https://doi.org/10.18540/jcecvl4iss3pp0370-0377>

LIMA, R. N. S.; RIBEIRO, C. B. M.; BARBOSA, C. C. F.; ROTUNNO FILHO, O. C. Estudo da poluição pontual e difusa na bacia de contribuição do reservatório da usina hidrelétrica de Funil utilizando modelagem espacialmente distribuída em Sistema de Informação Geográfica. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 21, n. 1, p. 139-150, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-41520201600100127676>

LINHARES, F. de A.; MARCÍLIO, N. R.; MELO, P. J. Estudo da produção de carvão ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação química. **Scientia Cum Industria**, v. 4, n. 2, p. 74-79, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.18226/23185279.v4iss2p74>

MA, J.; QIN, G.; ZHANG, Y.; SUN, J.; WANG, J.; WANG, S.; JIANG, L. Heavy metal removal from aqueous solutions by calcium silicate powder from waste coal fly-ash. **Journal of Cleaner Production**, v. 182, p. 776-782, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.115>

MA, X.; LI, L.; YANG, L.; SU, C.; WANG, K.; JIANG, K. Preparation of hybrid CaCO₃-pepsin hemisphere with ordered hierarchical structure and the application for removal of heavy metal ions. **Journal of Crystal Growth**, v. 338, p. 272-279, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.11.016>

MA, Y.; EGODAWATTA, P.; MCGREE, J.; LIU, A.; GOONETILLEKE, A. Human health risk assessment of heavy metals in urban stormwater. **Science of the Total Environment**, v. 557-558, p. 764-772, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.067>

MACEDO, V.; ZIMMERMMANN, M. V. G.; KOESTERM L. S.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Obtenção de espumas flexíveis de poliuretano com celulose de

Pinus elliottii. **Polímeros**, n. 27, p. 27-37, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.2212>

MADIGAN; MARTINKO; PARKER. **Microbiologia de Brock**. 10^a ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2004.

MAHMOOD, N.; YUAN, Z.; SCHMIDT, J.; XU, C. Depolymerization of lignins and their applications for the preparation of polyols and rigid polyurethane foams: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 60, p. 317–329, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.037>

MANDAL, P.; GUPTA, A. K.; DUBEY, B. K. A review on presence, survival, disinfection/removal methods of coronavirus in wastewater and progress of wastewater-based epidemiology. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, e. 104317, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104317>

MARQUES, M. L.; DA SILVA, E. J.; VELASCO, F. G.; FORNARI JUNIOR, C. C. M. Potencialidade do uso de resíduos de celulose (dregs/grits) como agregado em argamassas. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 16, n. 4, p. 423-431, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.15871/1517-8595/rbpa.v16n4p423-431>

MARTINS, F. M.; MARTINS, J. M.; FERRACIN, L. C.; CUNHA, C. J. Mineral phases of green liquor dregs, slaker grits, lime mud and wood ash of a Kraft pulp and paper mill. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 610-617, 2007. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.057>

MATIAS, D.V.S. **Análise do potencial de valorização dos resíduos de Licor Verde da Indústria de Pasta de Papel**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) – Departamento de Engenharia Mecânica, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Universidade de Coimbra, 2012.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5.ed. Singapore: McGraw Hill Chemical and Petroleum Engineering Series, 1993, cap.25, p.810-837.

MELO, C. R.; ANGIOLETTI, E.; RIELLA, H. G.; PETERSON, M.; ROCHA, M. R.; MELO, A. R.; SILVA, L.; STRUGALE, S. Production of metakaolin from industrial cellulose waste. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 109, p. 1341-1345, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-011-1892-z>

MENEGHEL, A. P.; GONÇALVES JÚNIOR, A. C.; STREY, L.; RUBIO, F.; SCHWANTES, D.; CASSARIN, J. Biosorption and removal of chromium from water by using moringa seed cake (*Moringa oleifera* Lam.). **Química Nova**, v. 36, n. 8, p. 1104-1110, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000800005>

METCALF, L.; EDDY, H. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4.ed. Revisado por George Tchobanoglous, Franklin L. Burton, H. David Stensel. New York: McGraw Hill, 2003, cap.11, p.1035-1108.

MEYER, D. D.; BEKER, S. A.; BÜCKER, F.; PERALBA, M. DO C. R.; A. P. G. FRAZZON, A. P. G.; OSTI, J. F.; ANDREAZZA, R.; CAMARGO, F. A. O. BENTO, F. M. Bioremediation strategies for diesel and biodiesel in oxisol from southern Brazil. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 95, p. 356-363, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2014.01.026>

MINILLO, L. Q. **Aproveitamento de resíduo das indústrias de celulose e sucroalcooleira para produção de painéis aglomerados**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia da Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Ilha Solteira, 2016.

MOAWED, E. A.; ABULKIBASH, A. B.; EL-SHAHAT, M. F. Synthesis and characterization of iodo polyurethane foam and its application in removing of aniline blue and crystal violet from laundry wastewater. **Journal of Taibah University for Science**, v. 9, p. 80-88, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtusci.2014.07.003>

MONTOYA, N. P. M.; CASAS, P. A.; WANDURRAGA, C. C. Plomo, cromo III y cromo VI y sus efectos sobre la salud humana. **Ciencia & Tecnología para la Salud Visual y Ocular**, v. 8, n. 1, p. 77-88, 2010.

MORAES, S. L.; TEIXEIRA, C. E.; MAXIMIANO, A. M. S. **Guia de elaboração de planos de intervenção para o gerenciamento de áreas contaminadas**. 1ª ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 2014.

MOSIEWICKI, M. A.; ROJEK, P.; MICHALOWSKI, S.; ARANGUREN, M. I.; PROCIAK, A. Rapeseed Oil-Based Polyurethane Foams Modified with Glycerol and Cellulose Micro/Nanocrystals. **Journal Of Applied Polymer Science**, e. 41602, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.41602>

MOURA, J. M. DE.; SOUZA, T. M. DE.; LOURENÇO, G. Z.; VILLEGAS, T. A.; PINZÓN, F. M. **Análise da eficiência energética em segmentos industriais selecionados: Segmento Celulose e Papel**. Empresa de Pesquisa Energética; Qualitec-Appplus. 2018. Disponível em:<http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-314/topico-407/PRODUTO%204_Vpublicacao.pdf>. Acesso em: 17 fev. 2020.

MUTESA, L.; NDISHIMYE, P.; BUTERA, Y.; SOUOPGUI, J.; UWINEZA, A.; RUTAYISERE, R.; NDORICIMPAYE, E.L.; MUSONI, E.; RUJENI, N.; NYATANYI, T.; NTAGWABIRA, E.; SEMAKULA, M.; MUSANABAGANWA, C.; NYAMWASA, D.; NDASHIMYE, M.; UJENEZA, E.; MWIKARAGO, I. E.; MUVUNYI, C. M.; MAZARATI, J. B.; NSANZIMANA, S.; TUROK, N.; NDIFON, W. A pooled testing strategy for identifying SARS-CoV-2 at low prevalence. **Nature**, v. 589, p. 276-280, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2885-5>

MYMRIN, V.; CUSMA, D. F.; NAGALLI, A.; PICHORIM, A.; CATAI, R. E.; PAWLOWSKY, U. New compositions of the materials from cellulose industry waste. **Clean Techn Environ Policy**, v. 18, p. 2007-2017, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10098-016-1129-8>

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NGHIEM, L. D.; MORGAN, B.; DONNER, E.; SHORT, M. D. The COVID-19 pandemic: Considerations for the waste and wastewater services sector. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 1, e. 100006, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2020.100006>

NGUYEN, T. A. H.; NGO, H. H.; GUO, W. S.; ZHANG, J.; LIANG, S.; YUE, Q. Y.; LI, Q.; NGUYEN, T. V. Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater. **Bioresource Technology**, v. 148, p. 574-585, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.124>

NIKKHAH, A. A.; ZILOUEI, H.; ASADINEZHAD, A.; KESHAVARZ, A. Removal of oil from water using polyurethane foam modified with nano clay. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 278-285, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.077>

OEHMEN, A.; VERGEL, D.; FRADINHO, J.; REIS, M. A. M.; CRESPO, J. C.; VELIZAROV, S. Mercury removal from water streams through the ion exchange membrane bioreactor concept. **Journal of Hazardous Materials**, v. 264, p. 65-70, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.10.067>

OKBAH, M. A.; DANGO, E. A. S.; ZOKM, G. M. E. Heavy metals in Fish Species from Mediterranean Coast, Tripoli Port (Libya): A comprehensive assessment of the potential adverse effects on human health. **Egyptian Journal of Aquatic Biology & Fisheries**, v. 22, n. 5, p. 149-164, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.21608/EJABF.2018.19514>

OLIVEIRA, C. P. M.; PIMENTO, G. H. A.; SILVA, M. A.; RAMOS, M. M. M.; SIQUEIRA, M. C.; FONSECA, Y. A. Extração da lignina presente no licor negro para adsorção de íons de metais pesados. **Percorso Acadêmico**, v. 7, n. 14, p. 468-482, 2017.

OLIVEIRA, G. M. T. S.; OLIVEIRA, E. S.; SANTOS, M. L. S.; MELO, N. F. A. C.; KRAG, M. N. Concentrações de metais pesados nos sedimentos do lago Água Preta (Pará, Brasil). **Engenharia Sanitaria Ambiental**, v. 23, n. 3, p. 599-605, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1413-41522018152875>

OMAR, N. A.; PRAVEENA, S. M.; ARIS, A. Z.; HASHIM, Z. Health Risk Assessment using in vitro digestion model in assessing bioavailability of heavy metal in rice: A preliminary study. **Food Chemistry**, v. 188, p. 46-50, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.04.087>

ORIBAYO, O.; FENG, X.; REMPEL, G. L.; PAN, Q. Synthesis of lignin-based polyurethane/graphene oxide foam and its application as an absorbent for oil spill clean-ups and recovery. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 191-202, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.054>

ORLANDI, G.; CAVASOTTO, J.; MACHADO, F. R. S.; COLPANI, G. L.; MAGRO, J. D.; DALCANTON, F.; MELLO, J. M.M.; FIORI, M. A. An adsorbent with a high adsorption capacity obtained from the cellulose sludge of industrial residues. **Chemosphere**, v. 169, p. 171–180, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.071>

OSSMAN, M. E.; ABDELFAHATTAH, M. Polyurethane Composites for Dye and Heavy Metal Removal: (Adsorption Kinetics and Isotherms Studies). In: International Conference on Agricultural, Chemical, Biological and Environmental Sciences, 13, 2018. **Anais [...]**. Paris, 2018, p.60-65. DOI: <http://dx.doi.org/10.17758/URUAE2.AE06182011>

OUHADI, V. R.; YONG, R. N.; SHARIATMADARI, N.; SAEIDIJAM, S.; GOODARZI, A. R.; SAFARI-ZANJANI, M. Impact of carbonate on the efficiency of heavy metal removal from kaolinite soil by the electrokinetic soil remediation method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 173, p. 87–94, 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.052>

PARK, D.; LARSON, A. M.; KLIBANOV, A. M.; WANG, Y. Antiviral and Antibacterial Polyurethanes of Various Modalities. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 169, p. 1134–1146, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12010-012-9999-7>

PECCIE, J.; ZULLI, A.; BRACKNEY, D. E.; GRUBAUGH, N. D.; KAPLAN, E. H.; CASANOVAS-MASSANA, A.; KI, A. I.; MALIK, A. A.; WANG, D.; WANG, M.; WARREN, J. L.; WEINBERGER, D. M.; ARNOLD, W.; OMER, S. B. Measurement of SARS-CoV-2 RNA in wastewater tracks community infection dynamics. **Nature Biotechnology**, v. 38, p. 1164-1167, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41587-020-0684-z>

PINON, A.; VIALETTE, M. Survival of Viruses in Water. **Intervirology**, v. 61, p. 214-222, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1159/000484899>

PINTO, M. L.; PIRES, J.; CARVALHO, A. P.; CARVALHO, M. B.; BORDADO, J. C. Synthesis and regeneration of polyurethane/adsorbent composites and their characterization by adsorption methods. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 89, p. 260-269, 2006. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.10.035>

PITON, G. L. **Caracterização do setor de papel e celulose no período recente**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso, Instituto de Economia, Universidade Estadual de Campinas, 2015.

POLO, D.; QUINTELA-BALUJA, M.; CORBISHLEY, A.; JONES, D. L.; SINGER, A. C.; GRAHAM, D. W.; ROMALDE, J. L. Making waves: Wastewater-based epidemiology for COVID-19 –approaches and challenges for surveillance and prediction. **Water Research**, v. 186, e. 116404, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116404>

POTT, C. M.; ESTRELA, C. C. Histórico Ambiental: desastres ambientais e o despertar de um novo pensamento. **Estudos Avançados**, v. 31, n. 89, p.271-283, 2017.

PÖYKIÖ, R.; NURMESNIEMI, H.; KUOKKANEN, T.; PERÄMÄKI, P. Green liquor dregs as an alternative neutralizing agent at a pulp mill. **Environmental Chemistry Letters**, v. 4, p. 37-40, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10311-005-0031-0>

QUINA, M. J.; PINHEIRO, C. T. Inorganic Waste Generated in Kraft Pulp Mills: The Transition from Landfill to Industrial Applications. **Applied Sciences**, v. 10, n. 2317, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/app10072317>

RAMADAN, H. S.; MOBARAK, M.; LIMA, E. C.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; LI, Z.; SELIEM, M. K. Cr(VI) adsorption onto a new composite prepared from Meidum black clay and pomegranate peel extract: Experiments and physicochemical interpretations. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.9, n.4, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105352>.

RECK, I. M.; PAIXÃO, R. M.; BERGAMASCO, R.; VIEIRA, M. R.; VIEIRA, A. M. S. Removal of tartrazine from aqueous solutions using adsorbents based on activated carbon and *Moringa oleifera* seeds. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 85-97, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.237>

RIBEIRO, M. A. C. **Contaminação do Solo por Metais Pesados**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente – Gestão e Ordenamento Ambiental), Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologias, Lisboa, 2013.

RIBEIRO, A. P. Avaliação do uso de resíduos sólidos inorgânicos da produção de celulose em materiais cerâmicos. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

ROCHA, C. H. B.; AZEVEDO, L. P. Avaliação da presença de metais pesados nas águas superficiais da Bacia do Córrego São Mateus, Juiz de Fora (MG), Brasil. **Revista Espinhaço**, v. 4, n. 2, 2015. DOI: <https://doi.org/10.5281/zenodo.3962508>

RODRIGUES, F. I. L.; SANTIAGO, L. F.; SILVA, J. E.; PACÍFICO, S. N.; FERREIRA, A. S.; NONATO, E. C.; MELO, L. C.; VIEIRA, D. S.; LIMA, D. R.; SOUSA NETO, V. O. Utilizando casca de coco quimicamente modificada para remoção de cobre (ii): estudo de cinética e mecanismo de adsorção. **Brazilian Journal of Animal and Environmental Research**, v. 2, n. 1, p.606-612, 2019.

RODRIGUES, R. F.; TREVENZOLI, R. L.; SANTOS, L. R. G.; LEÃO, V. A.; BOTARO, V. R. Heavy metals sorption on treated wood sawdust, **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 11, n. 1, p. 21-26, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1413-41522006000100004>

ROLLEMBERG, S. L. S.; BARROS, A. N.; LIMA, J. P. M. Avaliação da contaminação, sobrevivência e remoção do coronavírus em sistemas de tratamento de esgoto sanitário. **Revista Tecnologia Fortaleza**, v. 41, n. 1, p. 1-15, 2020. DOI: <https://doi.org/10.5020/23180730.2020.10849>

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SADEGHI, M.; SEMSARZADEH, M. A.; BARIKANI, M.; GHALEI, B. Study on the morphology and gas permeation property of polyurethane membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 385-386, p. 76-85, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2011.09.024>

SAHODARAN, N. K.; RAY, J. G. Heavy metal contamination in “chemicalized” green revolution banana fields in southern India. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 27, p. 26874-26886, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2729-0>

SANTOS, O. S. H.; SILVA, M. C.; SILVA, V. R.; MUSSEL, W. N.; YOSHIDA, M. I. Polyurethane foam impregnated with lignin as a filler for the removal of crude oil from contaminated water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 324, p. 406–413, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.11.004>

SANTOS, V. R.; CABRELON, M. D.; TRICHES, E. S.; QUINTEIRO, E. Green liquor dregs and slaker grits residues characterization of a pulpand paper mill for future application on ceramic products. **Journal of Cleaner Production**, v. 240, e. 118220, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118220>

SCHILLER, A. P.; SCHWANTES, D.; GONÇALVES JUNIOR, A. C.; MANFRIN, J.; KLAIS, B. T.; PARRALES, A. F.; KUHN, A. Teores de metais pesados em cursos hídricos de Toledo – PR. **Revista de Ciências Ambientais**, v. 11, n. 3, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.18316/rca.v11i3.3139>

SCHIO, R. R.; ROSA, B. C.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A.; MALLMANN, E. S.; DOTTO, G. L. Synthesis of a bio–based polyurethane/chitosan composite foam using ricinoleic acid for the adsorption of Food Red 17 dye. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 121, p. 373-380, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.09.186>

SCHULZ, H. R.; GALLIO, E.; ACOSTA, A. P.; GATTO, D. A. Evaluation of physical properties of six forest wood species. **Matéria (Rio Janeiro)**, v. 25, n. 3, 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620200003.1095>

SEDOGODI, K. R.; JOHAKIMU, J. K.; SITHOLE, B. B. Beneficiation of pulp mill waste green liquor dregs: Applications in treatment of acid mine drainage as new disposal solution in South Africa. **Journal of Cleaner Production**, v. 246, e.118979, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118979>

SEYYEDALIPOUR, S. F.; KEBRIA, D. Y.; MALIDARREH, N. R.; NOROUZNEJAD, G. Study of Utilization of Pulp and Paper Industry Wastes in Production of Concrete. **Journal of Engineering Research and Applications**, v. 4, n. 1, p. 115-122, 2012.

SEWSYNKER-SUKAI, Y.; DAVID, A. N.; KANA, E. B. G. Recent developments in the application of kraft pulping alkaline chemicals for lignocellulosic pretreatment: Potential beneficiation of green liquor dregs waste. **Bioresource Technology**, v. 306, e. 123225, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123225>

SHASHIREKHA, V.; SRIDHARAN, M. R.; SWAMY, M. Biosorption of trivalent chromium by free and immobilized blue green algae: Kinetics and equilibrium studies. **Journal of Environmental Science and Health Part A**, v. 43, n. 4, p. 390-401, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1080/10934520701795608>

SHERCHAN, S. P.; SHAHIN, S.; WARD, L. M.; TANDUKAR, S.; AWN, T. G.; SCHIMTZ, B.; AHMED, W.; KITAJIMA, M. First detection of SARS-CoV-2 RNA in wastewater in North America: A study in Louisiana, USA. **Science of the Total Environment**, v. 743, e. 140621, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140621>

SILVA, L. S.; GALINDO, I. C. L.; NASCIMENTO, C. W. A.; GOMES, R. P.; FREITAS, L.; OLIVEIRA, I. A.; CAMPOS, M. C. C.; CUNHA, J. M. Heavy metals in waters used for human consumption and crop irrigation. **Ambiente & Água**, v. 13, n. 4, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.1999>

SILVA, V.; MOSIEWICKI, M. A.; YOSHIDA, M. I.; SILVA, M. C.; STEFANI, P. M.; MARCOVICH, N. E. Polyurethane foams based on modified tung oil and reinforced with rice husk ash I: Synthesis and physical chemical characterization. **Polymer Testing**, v. 32, p. 438-446, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.01.002>

SOARES, D. R. **Economia Circular na Indústria de Celulose tipo Kraft: aproveitamento de resíduos dregs e grits**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana e Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana e Ambiental, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

SONG, J. KONG, H.; JANG, J. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by polyrhodanine-encapsulated magnetic nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 359, p. 505-511, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2011.04.034>

SORIANO, S.; CASSELLA, R. J. Solid-phase extraction of Cu (II) using polyurethane foam and eriochrome black T as ligand for its determination in waters by flame atomic absorption spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 7, p. 1172-1179, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20130151>

SOUZA, A. K. R.; MORASSUTI, C. Y.; DEUS, W. B. Poluição do ambiente por metais pesados e utilização de vegetais como bioindicadores. **Acta Biomedica Brasiliensia**, v. 9, n. 3, p. 95-106, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.18571/acbm.189>

STREET, R.; MALEMA, S.; MAHLANGENI, N.; MATHEE, A. Wastewater surveillance for Covid-19: An African perspective. **Science of the Total Environment**, v. 743, e. 140719, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140719>

SHU, J. *et al.* Copper loaded on activated carbon as an efficient adsorbent for removal of methylene blue. **RSC Adv.**, v. 7, p. 14395-14405, 2017. <https://doi.org/10.1039/C7RA00287D>

TAN, S.; ABRAHAM, T.; FERENCE, D.; MACOSKO, C. W. Rigid polyurethane foams from a soybean oil-based Polyol. **Polymer**, v. 52, p. 2840-2846, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2011.04.040>

TANG, Z. *et al.* A materials - science perspective on tackling COVID-19. **Nature Reviews: Materials**, v. 5, p. 847-860, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41578-020-00247-y>

TEDESCO, M. J; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995.

TEPANOSYAN, G.; SAHAKYAN, L.; BELYAEVA, O.; MAGHAKYAN, N.; SAGHATELYAN, A. Human health risk assessment and riskiest heavy metal origin identification in urban soils of Yerevan, Armenia. **Chemosphere**, v. 184, p. 1230-1240, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.108>

THEY, N. H. **Você sabe o que é um vírus?**. Microbiologando. 2020. Disponível em: <<https://www.ufrgs.br/microbiologando/2020/04/12/voce-sabe-o-que-e-um-virus/>>. Acesso em: 2 junho 2021.

THOMÉ, R. **Manual de Direito Ambiental**. Salvador: Juspodivm, 2019.

TOLEDO, F. H. S. F. DE. *et al.* Composto de resíduos da fabricação de papel e celulose na produção de mudas de eucalipto. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, n.7, p.711-716, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v19n7p711-716>

TORTORA, G. J.; BERDELL, R. F.; CASE, C. L. **Microbiologia**. 10ª ed. Porto Alegre: Artmed, 2012.

TROVATI, G. *et al.* Characterization of polyurethane resins by FTIR, TGA, and XRD. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, n. 1, p. 263–268, 2010. DOI: <http://dx.doi.org/doi:10.1002/app.31096>

UNITED NATIONS WORLD WATER ASSESSMENT PROGRAMME. **The United Nations world water development report 2018: nature-based solutions for water**. 2018. Disponível em: <<https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000261424>>. Acesso em 20 junho 2021.

UZUNIAN, A. Coronavírus SARS-CoV-2 e Covid-19. **Jornal Brasileiro de Patologia e Medicina Laboratorial**, v. 56, p. 1-4, 2020. DOI: <https://doi.org/10.5935/1676-2444.20200053>

WHO. World Health Organization. **Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first addendum**. WHO Library Cataloguing-in-Publication Data, 2017. Disponível em: <<https://www.who.int/publications/i/item/9789241549950>>. Acesso em: 2 junho 2021.

WHO. World Health Organization. **WHO Director-General's opening remarks at the media briefing on COVID-19 - 11 March 2020**. 2020. Disponível em: <<https://www.who.int/director-general/speeches/detail/who-director-general-s-opening-remarks-at-the-media-briefing-on-covid-19---11-march-2020>>. Acesso em: 14 março 2020.

WIGGINTEN, K. R.; ELLENBERG, R. M. Emerging investigators series: the source and fate of pandemic viruses in the urban water cycle. **Environmental Science: Water Research & Technology**, v. 1, n. 6, p. 735-746, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1039/c5ew00125k>

WOLFF, E. **O uso de lodo de estação de tratamento de água e resíduos da indústria de celulose (dregs, grits e lama de cal) na produção de cerâmica vermelha**. 2008. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.

WONG, A. C. P.; LI, X.; LAU, S. K. P.; WOO, P. C. Y. Global Epidemiology of Bat Coronaviruses. **Viruses**, v. 11, n. 174, 2019. DOI: <https://doi.org/10.3390/v11020174>

WONG, M. L.; MEDRANO, J. F. Real-time PCR for mRNA quantitation. **Bio Techniques**, v. 39, n. 1, p. 75-85, 2005. DOI: <https://doi.org/10.2144/05391RV01>

WORCH, E. **Adsorption technology in water treatment: Fundamentals, processes, and modeling**. Germany: De Gruyter, 2012.

WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetic sin dye-chitosan systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, p. 366-373, 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.014>

WU, W. *et al.* Assessment of heavy metal pollution and human health risks in urban soils around an electronics manufacturing facility. **Science of the Total Environment**, v. 630, p. 53–61, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.183>

WU, Y. *et al.* Environmental remediation of heavy metal ions by novel-nanomaterials: A review. **Environmental Pollution**, v. 246, p. 608-620, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.12.076>

XIAO, F.; TANG, M.; ZHENG, X. Evidence for Gastrointestinal Infection of SARS-CoV-2. **Gastroenterology**, v. 158, p. 1831-1833, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1053/j.gastro.2020.02.055>

XIAO, R.; WANG, S.; LI, R.; WANG, J. J.; ZHANG, Z. Soil heavy metal contamination and health risks associated with artisanal gold mining in Tongguan, Shaanxi, China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 141, p. 17-24, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.03.002>

YANG, W.; CAI, C.; DAI, X. The potential exposure and transmission risk of SARS-CoV-2 through sludge treatment and disposal. **Resources, Conservation & Recycling**, v. 162, e. 105043, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105043>

ZEINAD, A. K.; NOVARETTI, M. C. Z.; CHAMONE, D. A. F. Vírus do Nilo Ocidental – Nova ameaça à segurança transfusional?. **Revista Brasileira de Hematologia e Hemoterapia**, v. 26, n. 2, p. 114-121, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1516-84842004000200009>

ZHAO, H.; XIA, B.; FAN, C.; ZHAO, P.; SHEN, S. Human health risk from soil heavy metal contamination under different land uses near Dabaoshan Mine, Southern China. **Science of the Environment**, v. 417-418, p. 45-54, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.12.047>

ZHOU, L. C.; LI, Y. F.; BAI, X.; ZHAO, G. H. Use of microorganisms immobilized on composite polyurethane foam to remove Cu(II) from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, p. 1106-1113, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.118>

ISIK-GULSAC, I. Investigation of impregnated activated carbon properties used in hydrogen sulfide fine removal. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 33, p. 1021-1030, 2016. <https://dx.doi.org/10.1590/0104-6632.20160334s20150164>