



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



Aproveitamento do resíduo da pimenteira para remoção de Cr (VI) por adsorção

Autor: Aline Medeiros Dalbem

Orientador: Prof. Dra. Liliana Amaral Féris

Coorientadora: Nathali Ribeiro Batistel

Porto Alegre, janeiro de 2018.

Sumário

Sumário	ii
Resumo	iii
Lista de Figuras	iv
Lista de Tabelas	v
Lista de Símbolos	vi
Introdução	1
1 Revisão Bibliográfica	3
1.1 Contaminação de Efluentes por Cromo	3
1.2 Adsorção	6
1.3 Isotermas de Sorção	8
1.3.1 Isoterma de Langmuir	10
1.3.2 Isoterma de Freundlich	11
1.4 Adsorventes Alternativos	11
2 Materiais e Métodos	14
2.1 Materiais	14
2.1.1 Reagentes Utilizados	14
2.1.2 Equipamentos e Filtros	14
2.2 Métodos	15
2.2.1 Ensaio Preliminares	15
2.2.2 Ensaio de Sorção	15
2.2.3 Ensaio para Análise da Influência do pH	16
2.2.4 Ensaio para Análise da Influência da Concentração de Sólido	16
2.2.5 Ensaio para Análise da Influência do Tempo de Sorção	16
2.2.6 Isotermas de Equilíbrio de Sorção	16
3 Resultados e Discussão	18
3.1 Ensaio de Sorção	18
3.1.1 Determinação do pH de Sorção	18
3.1.2 Determinação da Concentração de Sólido Sorvente	19
3.1.3 Determinação do Tempo de Sorção	20
3.2 Isotermas de Equilíbrio de Sorção	22
4 Conclusões e Trabalhos Futuros	25
5 Referências	27
6 Anexo	33

Resumo

O processo de adsorção e uso de biossorventes obtidos de resíduos se revelam técnicas promissoras para remoção de cromo devido ao potencial econômico e à capacidade de remoção de Cr (VI) já apresentada em estudos da literatura. Neste contexto, o presente trabalho tem por objetivo avaliar a eficiência de remoção de Cr (VI) em soluções aquosas utilizando um resíduo proveniente da extração de óleo da pimenteira como biossorvente. Para tal, foram realizados experimentos de adsorção em batelada para analisar a influência do pH, da concentração de sólido sorvente e do tempo de contato no processo. Foram utilizadas as isotermas de Langmuir e Freundlich para avaliar o equilíbrio, com base na construção das curvas de adsorção foi possível caracterizar o processo de acordo com os modelos. As melhores condições experimentais de processo foram encontradas em pH 2, concentração de sólido sorvente de 10 g.L^{-1} e tempo de contato de 15 min. O modelo de Langmuir foi o modelo que descreveu da melhor forma os dados experimentais, indicando que o mecanismo de sorção é químico, com formação de monocamada e capacidade de adsorção do sólido sorvente (Q_{max}) de $14,65 \text{ mg.g}^{-1}$. Por fim, o biossorvente utilizado apresentou eficiência na remoção de cromo hexavalente em torno de 97%, exibindo grande potencial para sua aplicação.

Palavras-Chave: Adsorção. Tratamento efluente. Metais pesados. Cr (VI). Biossorvente.

Lista de Figuras

Figura 1: Mecanismo de adsorção.....	6
Figura 2: Classificação das isotermas proposta por Giles <i>et al.</i> (1960).	10
Figura 3: Ensaio da variação do pH para remoção do Cromo VI para rejeito folhas de pimenteira. Condições: tempo de contato 30 min, concentração de sólido 2,5 g.L ⁻¹ , concentração de Cr (VI) 20 ppm.....	18
Figura 4: Ensaio da variação de concentração de sorvente para remoção do Cromo VI para rejeito de extração supercrítica de folha de pimenta. Condições: tempo de contato 30 min, concentração de Cr (VI) 20 ppm.....	19
Figura 5: Variação do tempo de sorção para remoção do Cr (VI) para rejeito de extração supercrítica de folha de pimenta. Condições: pH 2, concetração de sólido 10 g.L ⁻¹ , concentração Cr (VI) 20 ppm.....	21
Figura 6: Isotermas obtidas para remoção do Cr (VI) utilizando resíduo de extração supercrítica de folha de pimenta. Condições: pH 2, concentração de sólido 10 g.L ⁻¹ e tempo de contato 15 min.....	22

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Diferenças entre adsorção física e química.....	7
Tabela 2 - Adsorventes alternativos utilizados para remoção de Cr (VI).....	13
Tabela 3 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich.....	23

Lista de Símbolos

- Q_{eq} quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente [mg.g^{-1}]
- Q_{max} quantidade máxima de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente [mg.g^{-1}]
- K_L constante de equilíbrio de adsorção ou constante de Langmuir [adimensional]
- C_{eq} concentração de equilíbrio do soluto na solução [mg.L^{-1}]
- K_F constante de Freundlich referente à capacidade da adsorção [adimensional]
- n constante relacionada à intensidade de adsorção [adimensional]
- A_f absorvância final pós sorção medida no comprimento de onda de 540 nm
- A_i absorvância da solução inicial medida no comprimento de onda de 540 nm
- R porcentagem de remoção de cromo [%]
- C_i concentração de adsorbato inicial [mg.L^{-1}]
- V volume da solução [L]
- M_{Ad} massa de adsorvente [g]
- R^2 coeficiente de determinação
- $Q_{e,calc}$ quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio, calculada pelo modelo [mg.g^{-1}]
- $Q_{e,exp}$ quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio, determinada experimentalmente [mg.g^{-1}]

Introdução

Ao longo dos anos, o crescimento populacional, a crescente urbanização e o desenvolvimento industrial contribuíram para poluição do meio ambiente, especialmente, diminuindo a qualidade da água, do solo e, por consequência, dos alimentos.

No que se refere à água, sua importância é incalculável. Além de possuir valor econômico, ambiental e social, consiste em recurso fundamental à sobrevivência animal e dos ecossistemas. Assim, o tratamento de efluentes dispostos nos corpos hídricos é essencial.

Considerando os resíduos sólidos industriais contendo metais pesados, estes se destacam por apresentarem alto impacto no meio ambiente, mesmo em baixas concentrações, uma vez que não são biodegradáveis e tendem a se acumular em organismos vivos. A toxicidade do metal pesado na água causa danos graves na circulação sanguínea, nos pulmões, rins, fígados e outros órgãos, além de prejudicar diretamente a vida marinha (AHMARUZZAMAN, 2011). Entre os metais, o cromo é considerado um dos principais poluentes, sendo que seu íon está na lista dos primeiros 20 contaminantes mais prejudiciais presentes no meio ambiente (RAI; EARY; ZACHARA, 1989).

Nesse cenário, diversos processos físicos, químicos e biológicos foram desenvolvidos para remover cromo de soluções aquosas, porém a alta demanda de energia e geração de subprodutos tóxicos envolvidos nessas técnicas são grandes limitantes (KUPPUSAMY *et al.*, 2016). Esses fatores e o aumento da consciência sobre a importância de cuidar e preservar o meio ambiente impulsiona a comunidade científica a buscar processos economicamente viáveis e eficazes para tratamento de efluentes líquidos contendo íons metálicos. Assim, no presente trabalho, o aproveitamento de um resíduo de extração de óleo da folha da pimenteira é analisado para a remoção de cromo (VI) por adsorção. A adsorção é uma técnica simples de ser implementada, a qual atua com eficiência na utilização de biossorventes.

São diversas as vantagens propostas por essa técnica, primeiramente a remoção de cromo, um metal pesado tóxico e cancerígeno, seguidamente a adsorção como um processo de baixa demanda energética e alta eficiência. Adicionalmente, no material

sorvente observa-se a oportunidade de aproveitamento de um resíduo natural proveniente da extração do óleo da pimenteira o qual possibilita alto rendimento e facilidade de operação.

Assim, o objetivo geral do trabalho constitui-se em avaliar a eficiência de remoção de Cr (VI) em soluções aquosas utilizando um resíduo proveniente da extração de óleo da pimenteira como bioissorvente.

Como objetivos específicos encontram-se:

- 1) Determinação das melhores condições experimentais de adsorção de cromo em soluções aquosas utilizando o resíduo da folha da pimenteira como bioissorvente: estudo do efeito do pH, da concentração de sólido sorvente e do tempo de contato.
- 2) Construção de isotermas de equilíbrio para avaliação do fenômeno de sorção.

O trabalho é dividido em cinco capítulos: revisão bibliográfica, a qual contextualiza o tema na bibliografia; materiais e métodos, que explica os materiais empregados e a metodologia aplicada nos ensaios realizados no Laboratório de Separação e Operações Unitárias (LASOP), do Departamento de Engenharia Química da UFRGS; resultados e discussões; conclusões e sugestões para trabalhos futuros; por fim a última parte consiste na listagem das referências utilizadas.

1 Revisão Bibliográfica

Este capítulo inicia com os principais conceitos, características e o cenário da contaminação do meio ambiente pelos efluentes contendo metais pesados como o cromo. O texto segue com uma revisão sobre processos de adsorção, suas peculiaridades e uma contextualização do uso dessa técnica em tratamento de rejeitos industriais. O próximo tópico é sobre as isotermas de sorção e os dois principais modelos de curvas de saturação utilizados no trabalho. Por fim, o uso de adsorventes alternativos é analisado no âmbito de tratamento de efluentes.

1.1 Contaminação de Efluentes por Cromo

A contaminação da água por metais pesados é um grave problema no mundo. Devido às indústrias, metais pesados como zinco, cobre, mercúrio e cromo são descartados no meio ambiente, sendo os principais setores responsáveis são mineração, curtimento de couro, produção têxtil e galvanoplastia (AHMARUZZAMAN, 2011). Diferentemente dos efluentes orgânicos, os inorgânicos não são biodegradáveis e podem causar doenças em seres vivos com graus de toxicidade diferenciados devido ao efeito cumulativo dos íons metálicos.

Entre os íons metálicos presentes em efluentes industriais, o cromo se destaca por ser tóxico, cancerígeno e bioacumulativo, ou seja, organismos vivos o absorvem a uma velocidade mais rápida do que conseguem metabolizar ou expelir o íon de cromo (NUSSEY; VAN VUREN; DU PREEZ, 2000). Mesmo peixes que costumam ser mais resistentes à toxicidade do cromo em comparação a outros organismos aquáticos podem sofrer com os efeitos da contaminação quando expostos a uma faixa de 0,013 a 50 mg.L⁻¹ (VAN DER PUTTE; BRINKHORST; KOEMAN, 1981).

O cromo pode apresentar diferentes formas estáveis em solução aquosa, seu estado de oxidação varia entre -2 e +6. Os estados mais comuns são Cr (III) e Cr (VI), os quais são caracterizados por diferentes propriedades físico-químicas, reatividade química e bioquímica (KOTAŚ; STASICKA, 2000). Sendo que Cr (VI) é mais tóxico e mutagênico que o Cr (III) (MORALES-BARRERA *et al.*, 2008). O cromo hexavalente é mais nocivo devido à alta reatividade com água, uma vez que possui íons de cromato de hidrônio e dicromato predominantes em solução ácida, enquanto que cromato prevalece sobre condições alcalinas (JUNG *et al.*, 2013).

Em contraste com o Cr (VI), o cromo trivalente, em condição ambiente, apresenta baixa solubilidade e é relativamente imóvel em meio aquoso (MOHAN; SINGH; SINGH, 2005). Além disso, os efluentes de curtimento de couro, torre de resfriamento, chapeamento, galvanoplastia, banhos de anodização e entre outros apresentam cromo hexavalente (MOHAN; PITTMAN, 2006). Por isso, a importância de encontrar tratamentos de efluentes os quais incluam a remoção desse metal.

O tratamento eficiente de efluentes é fundamental para evitar modificações nas características do solo e da água e a contaminação do meio ambiente. No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é o órgão consultivo e deliberativo do Sistema Nacional do Meio Ambiente que estabelece resoluções, quando se tratar de deliberação vinculada a diretrizes e normas técnicas, critérios e padrões relativos à proteção ambiental e ao uso sustentável dos recursos ambientais. No cenário da administração da deposição de cromo no meio ambiente, a Resolução CONAMA (2011) nº 430 determina que esses efluentes podem ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos receptores quando os teores de cromo hexa e trivalente forem inferiores a $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente.

Os resíduos gerados, principalmente, pelas indústrias galvânicas e metal-mecânicas apresentam grandes quantidades de efluentes contendo cromo com concentrações superiores ao padrão exigido pela legislação (OLIVEIRA, 2013). Desse modo, muitas tecnologias como precipitação química, precipitação eletroquímica, redução química, separação de membrana, osmose reversa, adsorção e biossorção são aplicadas para a remoção de cromo das águas residuais (SRIVASTAVA; AGRAWAL; MONDAL, 2015).

As técnicas de remoção de cromo de efluentes industriais incluem: redução seguida de precipitação química (ZHOU *et al.*, 1993), troca iônica (TIRAVANTI; PETRUZZELLI; PASSINO, 1997), redução (SEAMAN; BERTSCH; SCHWALLIE, 1999), adsorção (DAHBI; AZZI; DE LA GUARDIA, 1999), precipitação eletroquímica (KONGSRICHAROERN; POLPRASERT, 1996), extração por solvente (PAGILLA; CANTER, 1999), separação por membrana (CHAKRAVARTI *et al.*, 1995), evaporação, osmose reversa, separação por espuma e biossorção (AKSU *et al.*, 1996; AKSU; KUTSAL, 1990).

Kurniawan *et al.* (2006) estudaram diversas técnicas de tratamento de efluentes contendo metais pesados. Segundo a pesquisa, os métodos de troca iônica e de filtração por membrana são amplamente aplicados para o tratamento de águas residuais contaminadas com metal. Na referente pesquisa, a troca de íons atingiu resultado notável de 100% de uma remoção de Cd (II), Cr (III), Cu (II), Ni (II) e Zn (II) com uma concentração inicial de 100 mg.L⁻¹.

Fu e Wang (2011) ressaltam que a precipitação química é o processo de tratamento mais utilizado, uma vez que é um processo simples e de baixo custo. No entanto, a precipitação normalmente é adequada quando há alta concentração de poluente no efluente, sendo ineficiente quando a concentração de metal é baixa. Além disso, grandes volumes de lodo são gerados no processo suscitando despesas para o tratamento.

Huisman, Schouten e Schultz (2006) estudaram a tecnologia de precipitação química por sulfetos para remoção de metais tóxicos em baixas concentrações (0,01-1 ppm). A precipitação de metais seletiva permite a recuperação separada de efluentes, a geração de menor volume de lodo e os baixos custos de processo são as principais vantagens dessa tecnologia. Entretanto o custo dos reagentes utilizados (NaHS e H₂S) e a segurança do processo ainda são aspectos proibitivos para implantação industrial da precipitação química.

Dentre as metodologias de remoção de cromo de efluentes industriais, os processos analisados anteriormente possuem desvantagens como alto custo, alta demanda de energia e exigem monitoramento constante, além de não garantir a remoção adequada em alguns casos. Neste contexto, surge a adsorção como metodologia de tratamento mais viável e eficiente frente às citadas, podendo ser operada em escala de interação iônica e com uso de materiais alternativos como sólidos sorventes (HOLAN; VOLESKY, 1995).

A adsorção é um método efetivo e versátil para remoção de cromo, principalmente quando combinado com etapas de regeneração. Nesse processo não há formação de lodo e torna o sistema economicamente viável, especialmente quando adsorventes de baixo custo são utilizados (BAILEY *et al.*, 1999). É largamente estudada a

utilização de adsorventes disponíveis abundantemente e econômicos como resíduos industriais, lodo, materiais minerais e produtos agroindustriais (DE GISI *et al.*, 2016).

1.2 Adsorção

A adsorção é um processo de transferência de massa que envolve o acúmulo na interface, ou seja, a concentração de substâncias em uma superfície ou interface. O processo envolve a acumulação de substâncias entre duas fases, seja líquido-líquido, gás-líquido, sólido-líquido, sólido-gás. A adsorção e a absorção são mecanismos de sorção, porém a adsorção é um processo à base de superfície, enquanto que a absorção envolve todo o volume do material (DE GISI *et al.*, 2016). O mecanismo de operação é fundamentado no contato entre as fases, onde a área superficial total disponível de contato é essencial para balancear as forças de atração e ocorrer a adsorção (RAMALHO, 2012).

O mecanismo de adsorção pode ser simplificado por duas etapas determinantes. Primeiramente o adsorbato (cromo) se encontra submerso no seio da solução ao redor da camada limite ou filme de líquido que envolve a partícula sólida. A etapa 1 consiste no transporte por difusão do poluente através do filme até a entrada dos poros do sólido. Na segunda fase ocorre a difusão molecular do adsorbato através dos poros do sorvente (resíduo da pimenteira) (TAN; HAMEED, 2017).

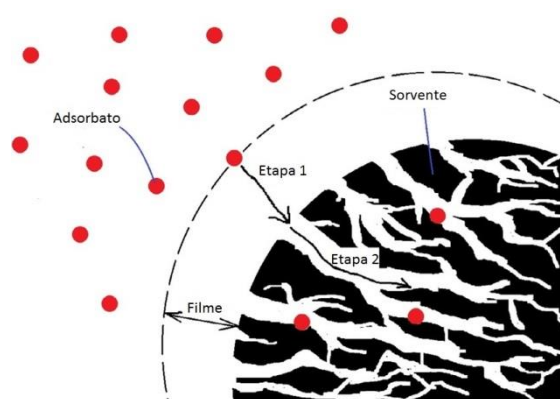


Figura 1: Mecanismo de adsorção.

Fonte: Adaptado de Tan e Hameed, 2017.

De acordo com a natureza da interação entre o adsorbato e o sorvente, a adsorção pode ser física ou química. No caso de sorção entre sólido-líquido, o material

retido na interface é o adsorbato, enquanto o sólido em que o adsorbato se acumula é denominado de sorvente ou adsorvente. Assim, cada substância possui propriedades específicas para a interação entre elas e a para a eficiência da sorção. Se no contato dessas substâncias as forças de atração entre moléculas prevalecerem sob forças químicas então o processo é chamado de fisissorção. Nesse caso, forças de van der Waals predominam e, como relativamente fracas, os resultados do processo são reversíveis (DE GISI *et al.*, 2016).

Em contrapartida da adsorção física, quando as forças de atração entre as moléculas são devido a ligações químicas o processo é denominado de quimissorção e este é dificilmente desfeito. A adsorção química ocorre em monocamada pela formação de ligações químicas que tendem a se acomodarem em sítios que propiciem o maior número de coordenação possível com o substrato, sendo assim mais resistentes que as físicas (KAST, 1985). Sob condições favoráveis, ambos os mecanismos podem acontecer de modo simultâneo ou alternado (DE GISI *et al.*, 2016).

A Tabela 1 apresenta as principais diferenças entre a natureza do mecanismo de adsorção. Destaca-se a especificidade dos compostos, o nível em que a sorção ocorre, a influência da temperatura e a polaridade das substâncias. É possível evidenciar que os principais fatores que afetam o processo são as propriedades dos materiais, como área superficial de contato, pH da solução, temperatura e tempo de agitação.

Tabela 1 - Diferenças entre adsorção física e química.

Característica	Adsorção Física	Adsorção Química
Adsorvente	Todos os sólidos	Alguns sólidos
Cobertura	Monocamada ou multicamada	Somente monocamada
Dependência com a temperatura	Significante a temperaturas relativamente baixas	Possível em uma ampla faixa de temperatura
Taxa e reversibilidade	Rápida e reversível	Pode ser lenta e irreversível
Transferência de elétrons	Sem transferência de elétrons	Formação de ligações entre adsorbato e adsorvente

Fonte: Adaptado de Ruthven, 1985.

Devido à versatilidade, facilidade, economia e eficiência, a adsorção é o método preferencial no tratamento de água contendo metais pesados (LAKHERWAL, 2014). Entre muitos tipos de adsorventes, o carvão ativado é o mais utilizado para remoção de cromo de soluções aquosas por causa de suas características de porosidade, alta capacidade de adsorção e baixo custo (GOTTIPATI; ECOCARB; ROURKELA, 2012).

Gottipati, Ecocarb e Rourkela (2012) estudaram dois tipos de cartão ativado na remoção de Cr (III) e Cr (VI). Dentre eles o tipo ACII, o qual apresentou elevada porosidade, reportou melhores resultados na adsorção de 89,62% de cromo trivalente e 71,33% de cromo hexavalente; nas seguintes condições: concentração inicial de metal de 6,85 mg.L⁻¹, pH igual a 2, dose de adsorvente de 0,5 g.L⁻¹ e tempo de sorção de 1 h.

Bagbi *et al.* (2017) investigaram a adsorção de cromo e chumbo em águas residuais de indústrias com o uso de nanopartículas de magnetita sintetizadas. Diversas condições de processo foram analisadas; as máximas remoções encontradas foram de 40% de Pb e 71% de Cr (VI), com pH 6 e 2, respectivamente. O equilíbrio foi atingido com 25 minutos de sorção e 25 °C. As nanopartículas demonstraram excelentes resultados como materiais adsorventes, além de apresentar a vantagem de reuso após regeneração.

Albadarin *et al.* (2012) analisaram o tratamento da descarga de uma fábrica aeroespacial de grande porte no Reino Unido. Utilizou-se Cr (VI) em solução de 50 mg.L⁻¹ e dolomita como sólido adsorvente. Os resultados obtidos revelaram como máxima remoção de 90% sob pH 2 e concentração de adsorvente de 1 g.L⁻¹.

Souza, Peixoto e Toledo (1995), na Enciclopédia agrícola brasileira: A-B, comentaram sobre a relação entre o aumento da massa de adsorvente com o aumento da concentração de adsorbato na solução. Essa relação é estudada através das isotermas de adsorção, as quais são obtidas a partir de dados do equilíbrio e são fundamentais para saber sobre o processo de remoção e informações básicas de processo.

1.3 Isotermas de Sorção

As isotermas de adsorção são úteis para estudar tanto a remoção de natureza química quanto física, desde que o equilíbrio tenha sido atingido e o processo seja reversível, ou seja, sem mudança no adsorbato entre a adsorção e a dessorção. Para

determinar a isoterma de um processo, uma massa conhecida de sorvente é agitada com uma solução de concentração também conhecida a uma temperatura fixa. O experimento é conduzido até que a concentração do sobrenadante seja constante, ou seja, até que o equilíbrio seja atingido (FLORENCE; ATTWOOD; ROTHSCHILD, 2003). A isoterma no processo de adsorção líquido-sólido consiste, então, da curva de quantidade adsorvida versus a quantidade de poluente a uma temperatura fixa.

Giles *et al.* (1960) classificaram casos de adsorção a fim de relacionar perfil da isoterma com a natureza da adsorção; a categorização foi desenvolvida para adsorção de componentes orgânicos de uma mistura aquosa. Giles *et al.* (1960) organizaram as isotermas em quatro classes principais: S (*sigmoidal*), L (Langmuir), H (*high affinity*) e C (*constant partition*), fazendo a distinção de acordo com a inclinação da porção inicial da curva.

A classificação de Giles *et al.* (1960) está representada na Figura 2. A isoterma do tipo S (*sigmoidal*) representa a situação na qual as interações sorvente-adsorbato são mais fracas que as restantes com o solvente. A isoterma L (Langmuir) é a mais comum, ela possui a curvatura inicial voltada para baixo e segue praticamente constante, uma vez que acompanha a disponibilidade de sítios ativos. Na curva tipo H (*high affinity*) é evidente a alta afinidade do adsorbato com o sorvente. Por fim, a C (*constant partition*) apresenta o início linear quando o número de sítios ativos é constante.

A forma da isoterma indica informações valiosas como a porosidade do adsorvente, grau de interação entre adsorvente e o adsorbato. Nesse contexto, dois modelos se destacam na literatura por sua aplicabilidade: modelo de Langmuir (1918) e de Freundlich (1906).

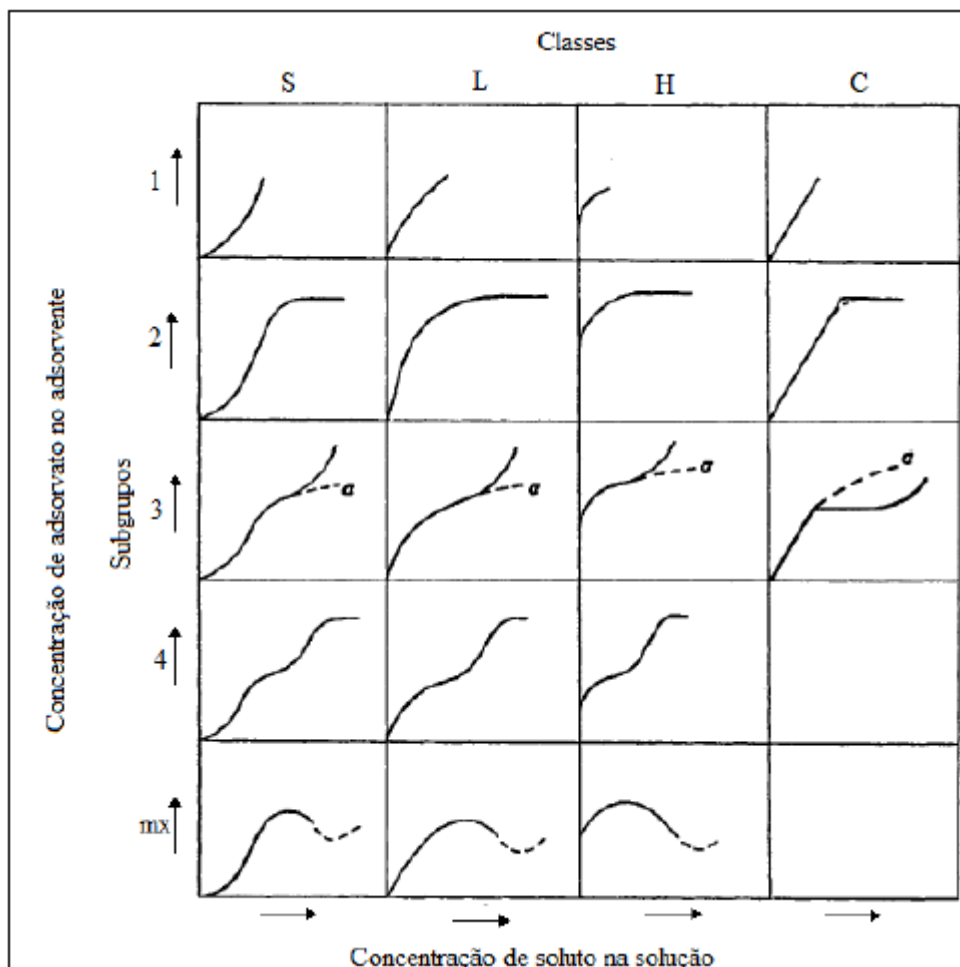


Figura 2: Classificação das isotermas proposta por Giles *et al.* (1960).

Fonte: Adaptado de Giles *et al.* (1960).

1.3.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir foi desenvolvido inicialmente para adsorção física e depois ampliado para quimiossorção, essa isoterma emprega algumas hipóteses (LANGMUIR, 1918):

- as moléculas são adsorvidas em sítios ativos que acomodam somente uma espécie;
- a energia de uma substância adsorvida é a mesma em qualquer ponto da superfície; mesmo se houver outras espécies na vizinhança;
- a monocamada delimita a quantidade de material que pode ser adsorvido;
- adsorção é localizada e ocorre por colisão das espécies com os sítios ativos.

A partir dessas premissas Langmuir apresenta uma a fim de descrever os dados no seu modelo.

$$Q_{eq} = \frac{Q_{max} \cdot K_L \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad (1)$$

Onde Q_{eq} é quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$], Q_{max} é quantidade máxima de soluto adsorvido relacionada à cobertura de uma monocamada [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$], K_L é a constante de equilíbrio de adsorção ou constante de Langmuir [adimensional] e C_{eq} é concentração de equilíbrio do soluto na solução [$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$].

1.3.2 Isoterma de Freundlich

Além da isoterma de Langmuir, o modelo de Freundlich (1906) é bastante útil, uma vez que ele assume a teoria de multicamadas e pode ser aplicado para sistemas heterogêneos. Além disso, essa isoterma admite uma distribuição logarítmica de sítios ativos que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorbato (MEZZARI, 2002).

A equação de Freundlich é descrita pela equação 2 abaixo:

$$Q_{eq} = K_F \cdot C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

Onde K_F é a constante de Freundlich referente à capacidade da adsorção e n é a constante relacionada à intensidade de adsorção, ambos adimensionais.

1.4 Adsorventes Alternativos

No que se refere ao tratamento de efluentes industriais, a adsorção surge como um método bastante oportuno. Entre as vantagens destacam-se alta eficiência, baixo custo, facilidade de operação, potencial de recuperação de material e possibilidade de uso de materiais alternativos que não prejudiquem o meio ambiente (JIMÉNEZ-CEDILLO *et al.*, 2013; MANZOOR *et al.*, 2013; MISHRA; BALOMAJUMDER; AGARWAL, 2010). Nguyen *et al.* (2013) ressaltam o potencial de bioadsorventes baseados em resíduos agrícolas com relação à capacidade adsorvente de metais pesados em tratamento de efluentes.

Os biossorventes podem ser resíduos de extração de óleo de plantas, ou diferentes partes de vegetação como casca, caule, raiz, flor, pele, ou biomassa de frutos, entre outros. Esses compostos possuem, em maioria, celulose e lignina os quais contêm um alto teor de grupos hidroxila, além de apresentarem uma variedade grande outros grupos funcionais como fenólicos, carboxilas, amidos e álcoois. Tais componentes substituem íons de hidrogênio por íons metálicos em solução ou doam um par de elétrons para formar complexos com os íons metálicos em soluções. Assim, esses resíduos agrícolas possuem ótimas habilidades de adsorver metais pesados (OKORO; OKORO, 2011).

A eficiência de adsorventes alternativos varia consideravelmente com o tipo de metal pesado. Fatores como condições de processamento da adsorção, momento da colheita dos resíduos agrícolas como sorventes, pré-tratamento desses biossorventes, entre outros, podem influenciar na remoção. Além disso, a presença e concentração de diferentes grupos funcionais afetam diretamente a eficácia da remoção. Assim, biossorventes tendem a preferir alguns metais pesados a outros (NGUYEN *et al.*, 2013).

A Tabela 2 apresenta alguns exemplos de materiais adsorventes obtidos da natureza ou resíduos industriais eficientes na remoção de cromo hexavalente. Destacam-se os compostos obtidos de plantas como principais biossorventes de Cr (VI), uma vez que possuem grupos funcionais que facilitam a adsorção.

Tabela 2 - Adsorventes alternativos utilizados para remoção de Cr (VI).

Referência	Adsorvente	Características	Resultados
SREENIVAS <i>et al.</i> , 2014	Pele de abóbora-d'água em pó.	Planta abóbora- d'água, também conhecida como melão-de-inverno.	Remoção de 91% Cr (VI) com 6 g.L ⁻¹ de adsorvente e 125 mg.L ⁻¹ de solução.
KUPPUSAMY <i>et al.</i> , 2016	Folhas de Melaleuca.	Folhas secas da planta Melaleuca.	Remoção de 99% Cr (VI) com 5 g.L ⁻¹ de adsorvente e 250 mg.L ⁻¹ de solução.
DAKIKY <i>et al.</i> , 2002	Tecido lã, partes do pinheiro, folhas de cactos.	Resíduos coletados na natureza, lavados e secados.	Lã natural apresentou melhor remoção de Cr (VI) comparativamente.
SRIVASTAVA; AGRAWAL; MONDAL, 2015	Casca de <i>Lagerstroemia speciosa</i> .	Casca de árvore nativa da Índia.	Máxima adsorção de Cr (VI) de 24,39 mg.g ⁻¹ .
MISHRA; TRIPATHI; RAI, 2014	Biomassa seca de <i>Hydrilla verticillata</i> .	Biomassa seca a luz do sol da planta aquática <i>H. verticillata</i> .	Máxima adsorção de Cr (VI) de 29,43 mg.g ⁻¹ .
AHMARUZZAMAN, 2011	Cinzas volantes ou cinzas de combustível pulverizadas.	Pó mineral residual das centrais termoelétricas a carvão.	Máxima adsorção de Cr (VI) de 23,86 mg.g ⁻¹ .

2 Materiais e Métodos

Este capítulo aborda os materiais empregados e a metodologia seguida para a realização dos procedimentos experimentais realizados no Laboratório de Separação e Operações Unitárias (LASOP), do Departamento de Engenharia Química da UFRGS. Além disso, serão reveladas as técnicas de análise utilizadas durante a pesquisa.

2.1 Materiais

2.1.1 Reagentes Utilizados

Foi utilizada a solução de cromo obtida a partir de dicromato de potássio (KCr_2O_7 , Dinâmica). A solução estoque sintetizada de 500 ppm de Cr foi diluída para 5 ppm utilizada nos ensaios preliminares e depois para 20 ppm aplicada nos testes de sorção. O sólido sorvente consiste no resíduo da extração supercrítica do óleo da pimenteira realizado em laboratório parceiro da Pontifícia Universidade Católica do RS, dessa amostra nenhum pré tratamento foi realizado.

Para o ajuste do pH foram utilizados ácido sulfúrico (H_2SO_4 , marca Anidrol), e hidróxido de sódio (NaOH, marca Neon). O indicador difenilcarbazida ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$, marca Vetec) e acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, marca Panreac) foi utilizado para a análise um espectrofotômetro. Além disso, para a limpeza da vidraria utilizada nos experimentos com cromo foi utilizado ácido nítrico (HNO_3 , marca Vetec).

2.1.2 Equipamentos e Filtros

Foi utilizado o agitador de Wagner, modelo MA160BP marca Marconi, para realização dos ensaios de sorção. A pesagem da amostra de resíduo da pimenteira foi realizada em uma balança semi-analítica Ohaus, modelo Adventurer. O ajuste de pH da solução foi feito em um Medidor de pH Ohaus, modelo Starter3100. Para a análise da remoção de cromo, utilizou-se um espectrofotômetro Thermo Scientific, modelo Genesis 10S UV-VS no comprimento de onda de 540 nm de acordo com a NBR 13738 (ABNT, 1996) em anexo. Foram utilizados filtros qualitativos com diâmetro de 11 cm e teor de cinzas de $9 \cdot 10^{-5}$ g da marca Unifil para a filtragem da solução após os ensaios de sorção.

2.2 Métodos

2.2.1 Ensaio Preliminares

Os ensaios preliminares foram realizados para conhecer o comportamento do sólido em contato com a solução de cromo. A concentração de poluente escolhida para esses ensaios foi a de 5 ppm de cromo. O primeiro experimento utilizou 100 mL de solução com concentração inicial de 5 ppm de cromo, massa de 1 g de resíduo da pimenteira e tempo de 1 hora de agitação, resultando em adsorção total de cromo, de 100%. Na segunda análise foi reduzido o tempo de sorção para 30 minutos, mantendo fixadas as outras variáveis. Novamente, foi obtido 100% de remoção de cromo.

2.2.2 Ensaio de Sorção

Os ensaios de sorção foram realizados em frascos Schott, utilizando-se 100 mL de solução de cromo de 20 ppm. A concentração de 20 ppm foi escolhida após os ensaios preliminares. A solução foi obtida por diluição da solução estoque de dicromato de potássio de 500 ppm anteriormente sintetizada.

Em seguida, uma quantidade do resíduo da pimenteira foi pesada e adicionada em cada ensaio. A mistura sorvente/adsorbato então foi colocada em um agitador de Wagner a 30 rpm. Assim, avaliou-se como parâmetros pH, concentração de sólido sorvente e tempo de contato influenciam a eficiência da remoção.

Ao final da agitação, as soluções foram filtradas e diluídas até 1 ppm para realizar a análise do espectro. Previamente a leitura no espectrômetro, ajustou-se o pH de cada ensaio para 1, de acordo com a norma NBR 13738 (ABNT, 1996). Prontamente, foi adicionado 1 mL do indicador difenilcarbazida sob agitação. Em seguida, determinou-se a concentração final da solução de cada ensaio através de espectrofotometria no comprimento de onda de 540 nm com a utilização da curva de calibração em anexo.

A porcentagem de remoção de cromo foi calculada de acordo com a equação 3 abaixo, respectivamente:

$$R = 1 - \frac{A_f}{A_i} \cdot 100 \quad (3)$$

Onde A_f é absorvância final pós sorção medida no comprimento de onda de 540 nm, A_i é absorvância da solução inicial medida no comprimento de onda de 540 nm e R é porcentagem de remoção de cromo.

2.2.3 *Ensaio para Análise da Influência do pH*

O pH foi a primeira variável a ser analisada. Foram realizados testes com pH 2, 4, 6, 8 e 10, mantendo-se constantes o tempo de residência, a concentração inicial de 20 ppm de Cr e a concentração de adsorvente.

Nestes ensaios, o tempo experimental foi fixado em 30 minutos, a massa de resíduo de 0,25 g e a concentração inicial de cromo em 20 ppm. O ajuste do pH foi realizado com soluções de NaOH ou H₂SO₄ no pHmetro de bancada da marca Ohaus.

2.2.4 *Ensaio para Análise da Influência da Concentração de Sólido*

Após determinação do pH de sorção, a concentração de sorvente foi a segunda variável a ser analisada. Foram realizados testes com 1,5 g.L⁻¹, 2,5 g.L⁻¹, 5,0 g.L⁻¹, 7,5 g.L⁻¹ e 10 g.L⁻¹, 12,5 g.L⁻¹ e 15 g.L⁻¹ de resíduo da pimenteira, concentração inicial de 20 ppm de Cr (VI), tempo de residência e pH de 2. A análise de variação da concentração foi realizada em triplicata para minimizar os erros experimentais.

2.2.5 *Ensaio para Análise da Influência do Tempo de Sorção*

Conhecendo os resultados dos estudos de pH e concentração de sólido que apresentaram resultados de remoção favoráveis, foi realizado ensaio da influência do tempo de contato entre adsorvente e adsorbato na amostra. Partindo-se da solução de 20 ppm de poluente, fixando-se pH 2 e concentração de 10 g.L⁻¹ foram realizados ensaios com tempos de 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 90 e 120 minutos.

2.2.6 *Isotermas de Equilíbrio de Sorção*

As isotermas de sorção foram determinadas em ensaios variando a concentração inicial de cromo entre 5 a 200 ppm. Frascos contendo 100 mL de solução, 1 g de sólido, com pH 2 foram agitados em um Agitador de Wagner por 15 minutos em temperatura constante de 25 °C. Após esse período, as soluções foram filtradas e a quantificação de

romo residual foi realizada. A quantidade de metal adsorvido foi determinada por um balanço de massa do sorvato, seguindo a Equação 4.

$$Q_{eq} = \frac{(C_i - C_{eq})}{M_{Ad}} \cdot V \quad (4)$$

Onde Q_{eq} é quantidade de soluto sorvido na fase sólida [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$], C_i é a concentração de adsorbato inicial [$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$], C_{eq} é concentração final ou de equilíbrio do adsorbato [$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$], V é o volume da solução [L] e M_{Ad} é massa de adsorvente [g].

Os dados de Q_{eq} e C_{eq} foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich. Os parâmetros desses modelos os foram calculados a partir do ajuste dos dados experimentais aos modelos. O erro em relação ao modelo foi calculado de acordo com a Equação 5.

$$Erro = \sum_{i=1}^n \left(\frac{Q_{e,calc} - Q_{e,exp}}{Q_{e,exp}} \right)^2 \quad (5)$$

Onde $Q_{e,calc}$ é a quantidade de cromo adsorvida no equilíbrio, calculada pelo modelo [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$], e $Q_{e,exp}$ é a quantidade de nitrato sorvida no equilíbrio [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$], determinada experimentalmente.

3 Resultados e Discussão

3.1 Ensaios de Sorção

A partir dos ensaios preliminares, foi possível conhecer as condições experimentais do processo.

3.1.1 Determinação do pH de Sorção

O primeiro parâmetro a ser analisado na remoção de cromo foi o pH, uma vez que, dentro de outros fatores, pH aparece como uma variável fundamental no controle de adsorção de metais pesados com biossorventes (NGUYEN *et al.*, 2013). Park, Yun e Park (2010) afirmaram que o valor do pH pode afetar a carga na superfície dos materiais, além do grau de ionização e competitividade dos íons no metal com os íons na solução. Sendo que essa dependência pode ser explicada pelo o envolvimento de grupos funcionais na adsorção do metal (KUMAR *et al.*, 2012).

A Figura 3 apresenta o efeito da variação de pH da solução de 20 ppm contendo cromo hexavalente na remoção do metal, fixadas as condições de tempo de sorção, concentração inicial e massa de sólido. A partir da Figura 3, pode-se observar que o pH 2 apresentou alta remoção, a qual se repetiu no efeito da massa e tempo a seguir.

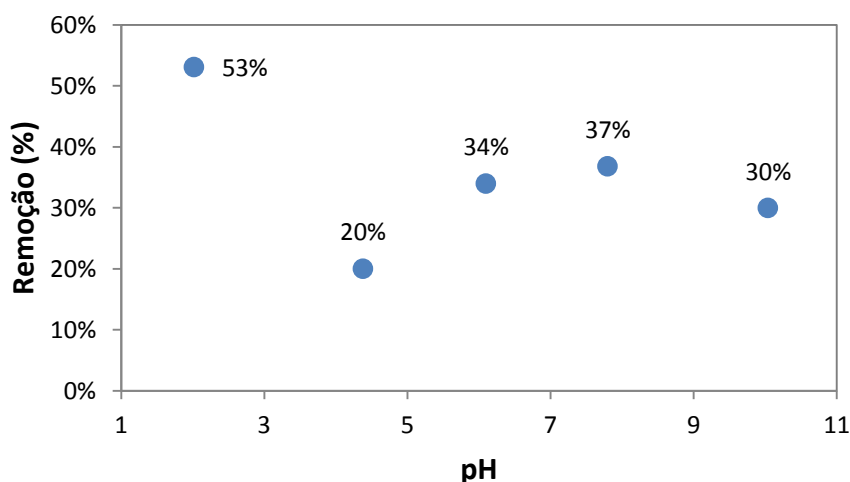


Figura 3: Ensaio da variação do pH para remoção do Cromo VI para rejeito folhas de pimenteira. Condições: tempo de contato 30 min, concentração de sólido 2,5 g.L⁻¹, concentração de Cr (VI) 20 ppm.

O meio neutro foi considerado, uma vez que trabalhar com soluções ácidas geram cuidados especiais e custos. A fim de verificar se o meio ácido proporciona maior remoção, foram realizados ensaios de sorção com 10 g.L^{-1} de sorvente e 15 minutos de contato em pH 2 e pH 7. Os resultados comprovaram significativa diferença de remoção de cromo, 69% versus 98% em pH 7 e pH 2, respectivamente.

Sendo assim, o meio ácido favorece a adsorção, pois nele a superfície do sorvente fica carregada com cátions H^+ , o que aumenta a atração eletrostática entre o sorvente, carregado positivamente, e os ânions cromato do poluente, levando a uma maior eficiência na remoção. Enquanto que em pH superior a 8 ocorre menor adsorção de Cr (VI) devido à competição dos ânions e OH^- disponíveis para serem sorvidos na superfície do sólido onde predomina a presença de OH^- (BENHAMMOU *et al.*, 2007; GARG *et al.*, 2007).

3.1.2 Determinação da Concentração de Sólido Sorvente

A Figura 4 mostra a influência da concentração de resíduos da pimenteira na remoção de cromo hexavalente em solução a partir de ensaios em triplicata. Como esperado, quanto maior quantidade de sorvente, maior foi a porcentagem removida de cromo da solução, fixadas a concentração inicial de 20 ppm, tempo de ensaio de 30 minutos e pH 2 determinados anteriormente nos ensaios de variação do pH.

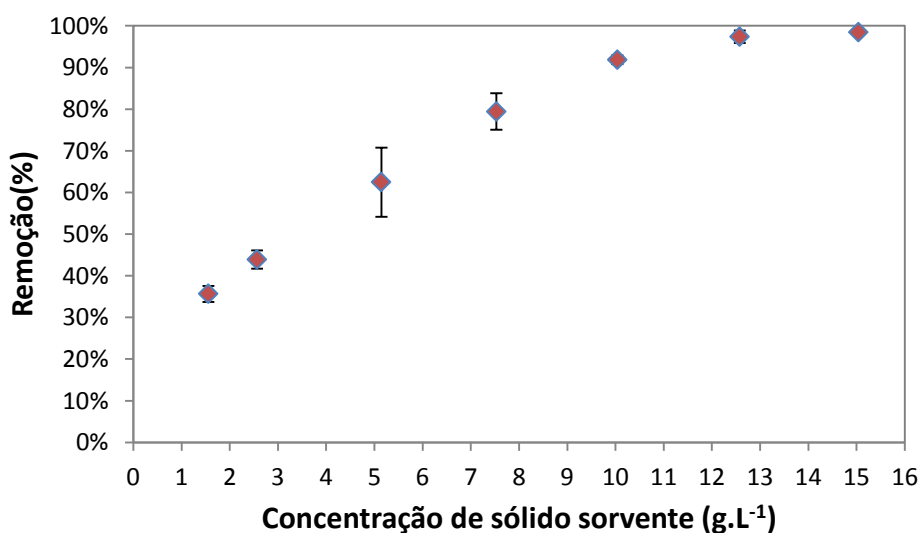


Figura 4: Ensaio da variação de concentração de sorvente para remoção do Cromo VI para rejeito de extração supercrítica de folha de pimenta. Condições: tempo de contato 30 min, concentração de Cr (VI) 20 ppm.

A concentração de sólido sorvente é um parâmetro que determina a capacidade de remoção do biossorvente a uma concentração inicial fixa de metal. Com base na Figura 4, observa-se o aumento da taxa de remoção de cromo gradativamente com o aumento da quantidade de adsorvente. No ensaio realizado com 10 g.L⁻¹ de sorvente a porcentagem de remoção de metal ultrapassou 90%; sendo que com 12,5 g.L⁻¹ 98% do cromo da solução inicial foi adsorvido. A partir deste ponto, nota-se que a utilização de quantidades crescentes de sólido não alterou consideravelmente a eficiência do processo.

As variações na remoção representadas pelas barras de erro na Figura 4 são decorrentes da falta de uniformidade do material tanto no tamanho de partículas quanto na pureza, visto que é um biossorvente obtido da extração supercrítica da folha da pimenteira e pode apresentar resíduos de outros componentes da planta. Apesar da heterogeneidade do sólido sorvente o erro diminui conforme a massa de sólido sorvente aumenta comprovando a capacidade adsorvente de cromo hexavalente em concentrações elevadas. A melhor condição foi de 1 g de sólido, 10 g.L⁻¹, visto que o erro experimental admitido é 5%, alguns pontos não são significativamente diferentes e por isso considera-se que a remoção de Cr (VI) foi adequada.

3.1.3 *Determinação do Tempo de Sorção*

De posse das melhores condições de processo provenientes dos ensaios de pH e concentração de sorvente, o tempo de contato foi estudado para a adsorção de Cr (VI) em solução aquosa no biossorvente obtido da pimenteira. A Figura 5 apresenta a remoção do poluente em função do tempo de sorção em ensaios em duplicata utilizando pH 2, concentração de sólido de 10 g.L⁻¹ e concentração de sólido 20 ppm. O estudo do efeito do tempo foi realizado em 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 90 e 120 minutos. Observou-se que no tempo de 120 minutos obteve-se remoção total do cromo hexavalente em solução.

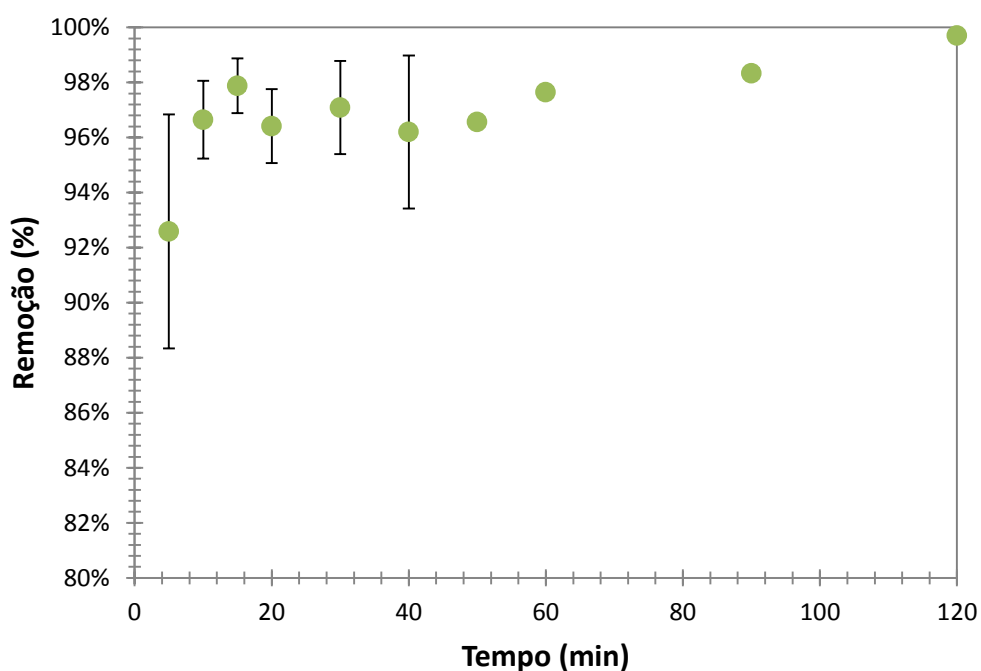


Figura 5: Variação do tempo de sorção para remoção do Cr (VI) para rejeito de extração supercrítica de folha de pimenta. Condições: pH 2, concentração de sólido 10 g.L^{-1} , concentração Cr (VI) 20 ppm.

Com base na Figura 5 observam-se que algumas oscilações as quais podem ser atribuídas novamente à heterogeneidade do material por ser um bioissorvente natural da extração de óleo. Apesar das flutuações nos pontos, nota-se que quanto maior o tempo de contato, maior é a porcentagem de remoção de cromo.

É importante ressaltar que a partir do tempo de 15 minutos a porcentagem de remoção de Cr (VI) varia em 2% o que significa que todos os pontos a seguir não apresentam diferença significativa entre eles e o processo de adsorção pode ser considerado em equilíbrio.

A alta remoção de Cr (VI) em um tempo de contato menor pode ser justificada pela hipótese de que o processo de adsorção estudado ocorre devido, principalmente à formação de ligações iônicas que são interações fortes. No ponto referente a 15 minutos o equilíbrio do processo foi atingido e a remoção obtida foi de 98% (erro < 1%) sendo escolhido como tempo adequado para a realização do estudo da isoterma de sorção.

3.2 Isotermas de Equilíbrio de Sorção

O estudo das isotermas de sorção determina o mecanismo de adsorção, uma vez que fornece informações tais como: capacidade de adsorção, eficiência de remoção e dados do equilíbrio. Além disso, o perfil da isoterma indica a natureza da adsorção e a ajuda a entender a interação entre sorvente e adsorbato. As isotermas, representadas na Figura 6, foram construídas a partir de ensaios variando a concentração inicial: 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 150 e 200 ppm. Foram mantidos fixos os parâmetros encontrados anteriormente: pH 2, concentração de resíduo da pimenteira 10 g.L⁻¹ e 15 minutos de tempo de contato.

A isoterma relaciona a massa (mg) de Cr (VI) removida por grama de sólido sorvente (Q_{eq}) com a concentração final de Cr (VI) em solução (C_0) a fim de analisar o modelo de isoterma presente na literatura que melhor descreve os dados experimentais. Na Figura 6 foram plotadas as curvas com valores preditos pelos modelos de Langmuir e Freundlich e comparadas com os dados obtidos experimentalmente. Enquanto que na Tabela 3 são apresentados os parâmetros que permitem avaliar quantitativamente o processo de adsorção e o ajuste aos dados experimentais.

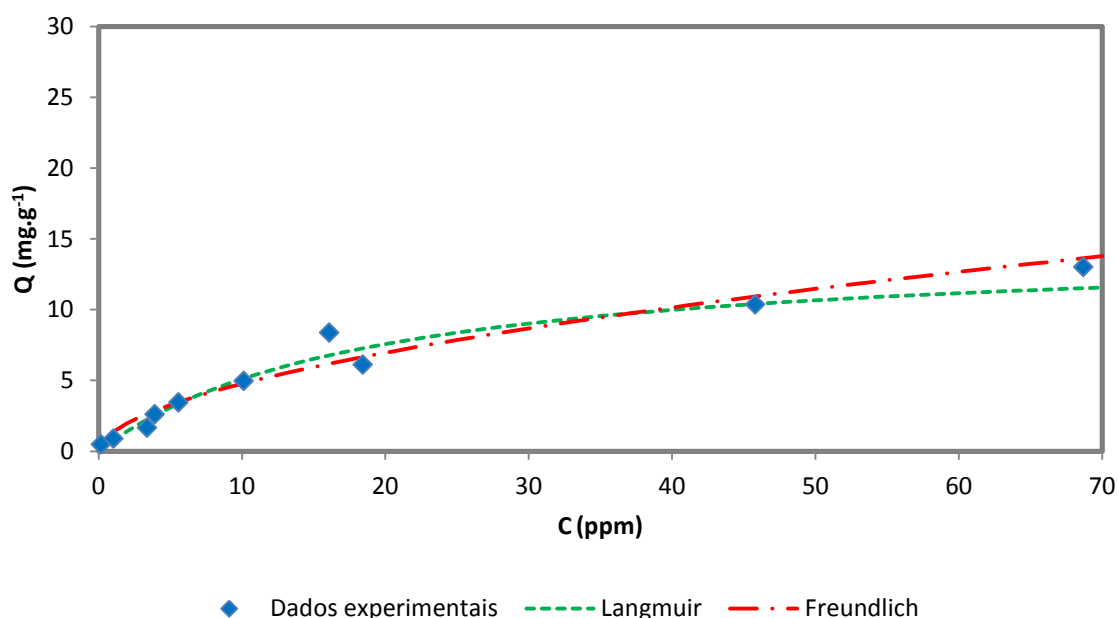


Figura 6: Isotermas obtidas para remoção do Cr (VI) utilizando resíduo de extração supercrítica de folha de pimenta. Condições: pH 2, concentração de sólido 10 g.L⁻¹ e tempo de contato 15 min.

Tabela 3 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich.

	Freundlich		Langmuir
K_f	1,359	$Q_{máx}$	14,651 mg.g ⁻¹
n	1,835	K_L	0,053
R^2	0,936	R^2	0,956
erro	0,129	erro	0,085

A Tabela 3 fornece os parâmetros dos modelos de isoterma de adsorção utilizados no estudo e respectivos coeficientes de determinação. No modelo de Freundlich, k_f é a constante relacionada a capacidade de adsorção, n permite avaliar quantitativamente o comportamento das isotermas, tendo em vista que o valor encontrado maior do que a unidade indica uma adsorção favorável (PORTINHO, 2016). No quadro de Langmuir, $Q_{máx}$ representa a quantidade máxima de soluto adsorvido, relacionada à cobertura de uma monocamada, K_L é a constante de equilíbrio que relacionada às forças de interação entre adsorbato e sorvente.

Além desses parâmetros, com base na Tabela 3, pode-se avaliar a qualidade do ajuste do modelo com o valor R^2 . Apesar da tendência da curva de Freundlich se aproximar melhor dos dados experimentais e da proximidade dos valores de R^2 , ao comparar os coeficientes de determinação, o modelo de Langmuir se ajustou melhor aos dados empíricos ($R^2=0,956$) do que o modelo de Freundlich ($R^2=0,936$). Conclui-se, então, que o mecanismo de sorção é químico, ocorrendo formação de fortes ligações entre o sorvente e o adsorbato, com formação de monocamada.

Ainda, algumas deduções a respeito do material biossorvente e do processo podem ser feitas. A curva de Langmuir é característica de sólidos microporosos com área superficial externa relativamente pequena e tende a um valor constante, já que o modelo não prevê formação de multicamadas. Assim, a adsorção é restringida pelo volume de microporos acessível, sendo que quando todos os microporos, ou sítios ativos, são preenchidos, o limite de saturação é atingido. Nessa lógica, o resíduo da extração de óleo da pimenteira teoricamente é um ótimo sorvente com área superficial não tão significativa, porém com grande capacidade adsortiva, pois o limite de ocupação dos sítios ativos nunca foi atingido nos ensaios.

Por fim, a diferença entre os pontos experimentais e a curva obtida pelo modelo de Langmuir possivelmente é devido à hipótese de que o número de sítios ativos é fixo, sendo equivalentes e possuindo a mesma probabilidade de adsorver uma única molécula de adsorbato, independentemente da ocupação de sítios vizinhos. Como a possibilidade de qualquer sítio ser preenchido é igual, o modelo assume a perfeita uniformidade na camada microscópica da superfície (ATKINS; PAULA, 2004). Sendo essas considerações dissonantes com a realidade, em razão de que a superfície do sólido não é homogênea e a distribuição do calor não pode ser considerada uniforme; à medida que o sorvente é coberto pelo poluente, a tendência de ocupação dos sítios ativos diminui. Desse modo, ocorrendo divergências entre os dados dos ensaios de sorção com o modelo de isoterma.

4 Conclusões e Trabalhos Futuros

Foram realizados ensaios a fim de determinar as melhores condições no processo de adsorção utilizando o biossorvente resíduo de extração de óleo de pimenteira como sólido sorvente para o tratamento de solução aquosa contendo cromo hexavalente.

O processo foi facilitado em meio ácido, onde a superfície positivamente carregada do sorvente favoreceu a formação de ligações com o Cr (VI). Assim, as melhores condições experimentais encontradas foram pH 2, concentração de sólido sorvente de 10 g.L^{-1} e tempo de residência de 15 min.

Foram realizados ensaios para construção das isotermas de adsorção na temperatura $25 \text{ }^\circ\text{C}$, o modelo de Langmuir apresentou tendência semelhante aos dados experimentais e resultados mais adequados, indicando que o mecanismo de sorção é químico, com formação de monocamada.

A capacidade de adsorção calculada pelo modelo de Langmuir é $14,65 \text{ mg}$ de Cr (VI) em 1 g de sólido sorvente. Assim para a concentração de 20 ppm em 100 ml de solução é necessário utilizar no mínimo $0,14 \text{ g}$ de sólido sorvente para remoção completa.

O biossorvente utilizado apresentou alta capacidade de adsorção remoção de cromo hexavalente de aproximadamente 98% , com erro de 1% . Além disso, o mecanismo de adsorção provavelmente é guiado por forças iônicas que conferem rapidez ao processo.

Pode-se concluir que o processo é adequado para remoção de Cr (VI) considerando a legislação no Brasil que estabelece limite de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ (CONAMA, 2011) devido à alta capacidade de adsorção do sólido sorvente e menor tempo para atingir o equilíbrio. A fim de verificar de maneira evidente a adequação ao padrão com uso do resíduo da pimenteira para remoção de cromo por adsorção é sugerido uma análise mais precisa.

O aperfeiçoamento do estudo das isotermas de sorção seria importante para caracterizar o resíduo da pimenteira como biossorvente. Além disso, visto o evidente potencial para aplicação desse resíduo na remoção de cromo de efluentes, seria

interessante implementar um balanço ambiental do processo para estudo de viabilidade econômica e ambiental.

5 Referências

ABNT. Nbr 13738. 1996.

AHMARUZZAMAN, M. **Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals** *Advances in Colloid and Interface Science*, 2011.

AKSU, Z. et al. Investigation of Biosorption of Chromium(VI) on *Cladophora Crispata* in Two-Stage Batch Reactor. **Environmental Technology**, v. 17, n. 2, p. 215–220, 11 fev. 1996.

AKSU, Z.; KUTSAL, T. A comparative study for biosorption characteristics of heavy metal ions with *C. vulgaris*. **Environmental Technology**, v. 11, n. 10, p. 979–987, 17 out. 1990.

ALBADARIN, A. B. et al. Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 179, p. 193–202, 1 jan. 2012.

ATKINS, P.; PAULA, J. DE. **Físico-Química**. [s.l.] LTC, 2004.

BAGBI, Y. et al. Lead and Chromium Adsorption from Water using L-Cysteine Functionalized Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 7672, 9 dez. 2017.

BAILEY, S. E. et al. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Research**, v. 33, n. 11, p. 2469–2479, 1 ago. 1999.

BENHAMMOU, A. et al. Chromium(VI) adsorption from aqueous solution onto Moroccan Al-pillared and cationic surfactant stevensite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, n. 1–2, p. 104–109, 9 fev. 2007.

CHAKRAVARTI, A. K. et al. Liquid membrane multiple emulsion process of chromium(VI) separation from waste waters. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 103, n. 1–2, p. 59–71, 2 out. 1995.

CONAMA. Resolução CONAMA No 430, de 13 de maio de 2011. Complementa e altera a Resolução nº 357/2005. **Diário Oficial da União**, 2011.

DAHBI, S.; AZZI, M.; DE LA GUARDIA, M. Removal of hexavalent chromium from wastewaters by bone charcoal. **Fresenius' journal of analytical chemistry**, v. 363, n. 4, p. 404–407, 17 fev. 1999.

DAKIKY, M. et al. Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. **Advances in Environmental Research**, v. 6, p. 533–540, 2002.

DE GISI, S. et al. **Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review** *Sustainable Materials and Technologies*, 2016.

FLORENCE, A. T. (ALEXANDER T.; ATTWOOD, D.; ROTHSCHILD, Z. **Princípios físico-químicos em farmácia**. [s.l.] EDUSP, 2003.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solutions. **Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385–471, 1906.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 407–418, 1 mar. 2011.

GARG, U. K. et al. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, n. 1–2, p. 60–68, 9 fev. 2007.

GILES, C. H. et al. 786. 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. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 3973, 1960.

GOTTIPATI, R.; ECOCARB, G.; ROURKELA, T. Application of response surface methodology for optimization of Cr (III) and Cr (VI) adsorption on commercial activated ... **Research Journal of Chemical Sciences**, v. 2, n. January 2012, p. 40–48, 2012.

HOLAN, Z.; VOLESKY, B. **Biosorption of Heavy Metals**. [s.l.] CRC Press, 1995. v. 11

HUISMAN, J. L.; SCHOUTEN, G.; SCHULTZ, C. Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry. **Hydrometallurgy**, v. 83, n. 1–4, p. 106–113, 1 set. 2006.

- JIMÉNEZ-CEDILLO, M. J. et al. As(III) and As(V) sorption on iron-modified non-pyrolyzed and pyrolyzed biomass from *Petroselinum crispum* (parsley). **Journal of Environmental Management**, v. 117, p. 242–252, 15 mar. 2013.
- JUNG, C. et al. Hexavalent chromium removal by various adsorbents: Powdered activated carbon, chitosan, and single/multi-walled carbon nanotubes. **Separation and Purification Technology**, v. 106, p. 63–71, 2013.
- KAST, W. **Principles of adsorption and adsorption processes**. [s.l.] Wiley, 1985. v. 19
- KONGSRICHAROERN, N.; POLPRASERT, C. Chromium removal by a bipolar electro-chemical precipitation process. **Water Science and Technology**, v. 34, n. 9 pt 5, p. 109–116, 1 jan. 1996.
- KOTAŚ, J.; STASICKA, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. **Environmental Pollution**, v. 107, n. 3, p. 263–283, 1 mar. 2000.
- KUMAR, P. S. et al. Removal of cadmium(II) from aqueous solution by agricultural waste cashew nut shell. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 29, n. 6, p. 756–768, 24 jun. 2012.
- KUPPUSAMY, S. et al. Potential of *Melaleuca diosmifolia* leaf as a low-cost adsorbent for hexavalent chromium removal from contaminated water bodies. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 100, p. 173–182, 2016.
- KURNIAWAN, T. A. et al. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. **Chemical Engineering Journal**, v. 118, n. 1–2, p. 83–98, 1 maio 2006.
- LAKHERWAL, D. Adsorption of Heavy Metals: A Review. **International Journal of Environmental Research and Development**, v. 4, n. 1, p. 2249–3131, 2014.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.
- MANZOOR, Q. et al. Organic acids pretreatment effect on *Rosa bourbonia* phyto-biomass for removal of Pb(II) and Cu(II) from aqueous media. **Bioresource Technology**, v. 132, p. 446–452, 1 mar. 2013.

MEZZARI, I. A. Utilização de Carvões Adsorventes para o Tratamento de Efluentes contendo Pesticidas. p. 117, 2002.

MISHRA, A.; TRIPATHI, B. D.; RAI, A. K. Biosorption of Cr(VI) and Ni(II) onto *Hydrilla verticillata* dried biomass. **Ecological Engineering**, v. 73, p. 713–723, 2014.

MISHRA, V.; BALOMAJUMDER, C.; AGARWAL, V. K. Zn(II) ion biosorption onto surface of eucalyptus leaf biomass: Isotherm, Kinetic, and mechanistic modeling. **Clean - Soil, Air, Water**, v. 38, n. 11, p. 1062–1073, 2010.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U. **Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water** *Journal of Hazardous Materials*, 2006.

MOHAN, D.; SINGH, K. P.; SINGH, V. K. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using low-cost activated carbons derived from agricultural waste materials and activated carbon fabric cloth. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 4, p. 1027–1042, 2005.

MORALES-BARRERA, L. et al. Isolation, identification and characterization of a *Hypocrea tawa* strain with high Cr(VI) reduction potential. **Biochemical Engineering Journal**, v. 40, n. 2, p. 284–292, 1 jun. 2008.

NGUYEN, T. A. H. et al. **Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater** *Bioresource Technology*, 2013.

NUSSEY, G.; VAN VUREN, J. H. J.; DU PREEZ, H. H. Bioaccumulation of chromium, manganese, nickel and lead in the tissues of the moggel, *Labeo umbratus* (Cyprinidae), from Witbank Dam, Mpumalanga. **Water SA**, v. 26, n. 2, p. 269–284, 2000.

OKORO, I. A.; OKORO, S. O. Agricultural by Products as Green Chemistry Absorbents for the Removal and Recovery of Metal Ions from Waste-Water Environments. **Continental J. Water, Air and Soil Pollution**, v. 2, n. 1, p. 15–22, 2011.

OLIVEIRA, R. F. Estudo de Adsorção de cromo Hexavalente em Altas concentrações. p. 63, 2013.

PAGILLA, K. R.; CANTER, L. W. Laboratory studies on remediation of chromium-

contaminated soils. **J. Environ. Engin.**, v. 125, n. 3, p. 243–248, mar. 1999.

PARK, D.; YUN, Y.-S.; PARK, J. M. The past, present, and future trends of biosorption. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 15, n. 1, p. 86–102, 18 fev. 2010.

PORTINHO, R. Aproveitamento Do Engaço Da Uva Para Remoção De Cafeína Por Adsorção. 2016.

RAI, D.; EARY, L. E.; ZACHARA, J. M. Environmental chemistry of chromium. **Science of The Total Environment**, v. 86, n. 1–2, p. 15–23, 1 out. 1989.

RAMALHO, R. S. **Introduction to wastewater treatment processes**. [s.l.] Elsevier, 2012.

RUTHVEN. **Principles of adsorption and adsorption processes**. [s.l.] Wiley, 1985. v. 19

SEAMAN, J. C.; BERTSCH, P. M.; SCHWALLIE, L. In Situ Cr (VI) Reduction within and Aquifer Systems Using Fe (II) Solutions. **Environ. Sci. Technol.**, v. 33, n. 6, p. 938–944, 1999.

SOUZA, J. S. I. DE; PEIXOTO, A. M.; TOLEDO, F. F. DE. **Enciclopédia agrícola brasileira**. [s.l.] Edusp, 1995.

SREENIVAS, K. M. et al. Re-utilization of ash gourd (*Benincasa hispida*) peel waste for chromium (VI) biosorption: Equilibrium and column studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 455–462, 1 mar. 2014.

SRIVASTAVA, S.; AGRAWAL, S. B.; MONDAL, M. K. Biosorption isotherms and kinetics on removal of Cr(VI) using native and chemically modified *Lagerstroemia speciosa* bark. **Ecological Engineering**, v. 85, p. 56–66, 2015.

TAN, K. L.; HAMEED, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 74, p. 25–48, 1 maio 2017.

TIRAVANTI, G.; PETRUZZELLI, D.; PASSINO, R. Pretreatment of tannery wastewaters by an ion exchange process for Cr(III) removal and recovery. **Water Science and Technology**, v. 36, n. 2–3, p. 197–207, 1 jan. 1997.

VAN DER PUTTE, I.; BRINKHORST, M. A.; KOEMAN, J. H. Effect of pH on the acute toxicity

of hexavalent chromium to rainbow trout (*Salmo gairdneri*). **Aquatic Toxicology**, v. 1, n. 2, p. 129–142, 1 jun. 1981.

ZHOU, X. et al. A process monitoring/controlling system for the treatment of wastewater containing chromium(VI). **Water Research**, v. 27, n. 6, p. 1049–1054, 1 jun. 1993.

6 Anexo

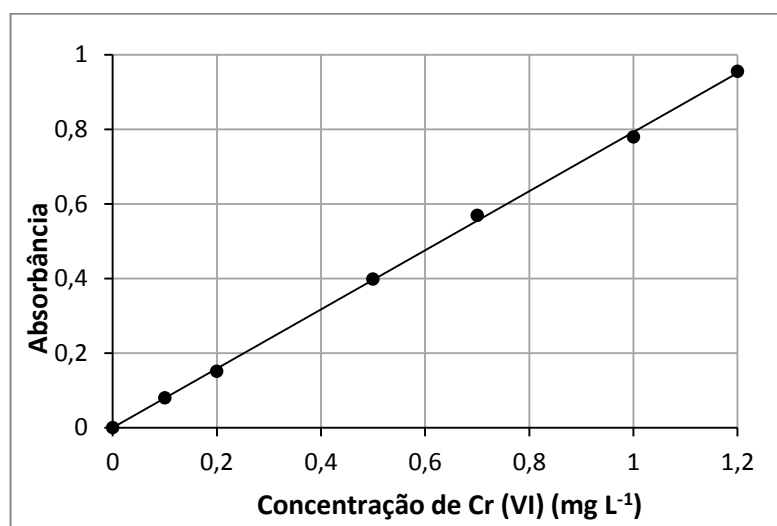
Retirada de DAFNE 2017

APLICAÇÃO DO REJEITO DO BENEFICIAMENTO DO CARVÃO DE MOATIZE (MOÇAMBIQUE) COMO ADSORVENTE NA REMOÇÃO DE CROMO VI

Tese de mestrado

Determinação da concentração de cromo hexavalente

A concentração de cromo VI foi determinada por espectroscopia ultravioleta conforme o Standard Methods 3500 – Cr. A curva de calibração foi construída utilizando-se soluções com diferentes concentrações de cromo VI



Curva de calibração para a quantificação de cromo hexavalente em solução aquosa por espectroscopia ($\lambda = 540 \text{ nm}$).

A partir da linearização dos dados experimentais apresentados na Figura 3.2, obtém-se a Equação 3.4 que apresenta um coeficiente de determinação $R^2=0,999$.

$$y = 0,7927x \quad (3.4)$$

Onde:

y = absorbância

x = concentração de Cr(VI) (mg L⁻¹)



**ABNT-Associação
Brasileira de
Normas Técnicas**

Sede:
Rio de Janeiro
Av. Treze de Maio, 13 - 28ª andar
CEP 20003-900 - Caixa Postal 1880
Rio de Janeiro - RJ
Tel: PABX (021) 210-3122
Fax: (021) 240-0346/332-2143
Endereço Telegráfico:
NORMATÉCNICA

Copyright © 1996,
ABNT-Associação Brasileira
de Normas Técnicas
Printed in Brazil
Impresso no Brasil
Todos os direitos reservados

NOV 1996

NBR 13738

Água - Determinação de cromo hexavalente - Método colorimétrico da difenilcarbazida

Método de ensaio

Origem: Projeto 01:602.03-017/1995
CEET - Comissão de Estudo Especial Temporária de Meio Ambiente
CE-01:602.03 - Comissão de Estudo de Análises Inorgânicas
NBR 13738 - Water - Hexavalent chromium determination - Diphenylcarbazide
colorimetric methods - Method of test
Descriptors: Water. Hexavalent chromium. Colorimetric methods.
Diphenylcarbazide
Esta Norma cancela e substitui a NBR 11012/1990
Válida a partir de 30.12.1996

Palavras-chave: Água. Cromo hexavalente. Método colorimétrico. Método da difenilcarbazida

2 páginas

SUMÁRIO

- 1 Objetivo
- 2 Documento complementar
- 3 Definição
- 4 Aparelhagem
- 5 Execução do ensaio
- 6 Resultados

1 Objetivo

Esta Norma prescreve o método colorimétrico da difenilcarbazida para determinação de cromo hexavalente (Cr⁶⁺) em amostras de águas naturais, águas minerais e de mesa, de abastecimento, efluentes domésticos e industriais, em concentrações superiores a 0,005 mg Cr⁶⁺/L.

2 Documento complementar

Na aplicação desta Norma é necessário consultar:

NBR 9898 - Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores - Procedimento

3 Definição

Para os efeitos desta Norma é adotada a definição de 3.1.

3.1 Cromo hexavalente

Toda a quantidade do metal cromo na forma hexavalente presente em uma amostra de água.

4 Aparelhagem

A aparelhagem necessária à execução do ensaio é a seguinte:

- a) balões volumétricos;
 - b) pipetas graduadas;
 - c) pipetas volumétricas;
 - d) provetas;
 - e) espectrofotômetro, para uso a 540 nm, com caminho óptico de 10 mm ou mais, provido de cubetas calibradas;
- Nota: Alternativamente, pode ser utilizado fotômetro de filtro, com caminho óptico de 10 mm ou mais, equipado com filtro amarelo-esverdeado, tendo a máxima transmitância em torno de 540 nm.
- f) filtro de membrana, porosidade 0,45 µm.

5 Execução do ensaio

5.1 Princípio do método

O cromo hexavalente pode ser determinado colorimetricamente, pela reação com difenilcarbazida em solução ácida; quando um composto de cor vermelha-violeta for produzido, a sua transmitância deve ser lida em comprimento de onda de 540 nm.

5.2 Reagentes e soluções

Nota: Usar água destilada ou deionizada, isenta de cromo, para preparar reagentes e soluções.

5.2.1 Solução-estoque de cromo

Dissolver 141,4 mg de dicromato de potássio p.a., $K_2Cr_2O_7$, em água, e diluir a 1000 mL.

Nota: 1,00 mL desta solução equivale a 0,05 mg Cr.

5.2.2 Solução-padrão de cromo

Diluir 10,0 mL de solução-estoque de cromo (5.2.1) a 100 mL de água.

Nota: 1,00 mL desta solução equivale a 0,005 mg Cr.

5.2.3 Solução de ácido sulfúrico 6 N

Diluir 81 mL de ácido sulfúrico concentrado p.a., H_2SO_4 , a 500 mL com água.

5.2.4 Solução de ácido sulfúrico 0,2 N

Diluir 17 mL da solução de ácido sulfúrico 6 N (5.2.3) a 500 mL com água.

5.2.5 Solução de difenilcarbazida

Dissolver 250 mg de 1,5 difenilcarbazida p.a., $C_{12}H_{14}N_4O$, em 50 mL de acetona p.a., CH_3COCH_3 , e armazenar em frasco escuro a 4° C.

Nota: Descartar a solução quando descolorir.

5.3 Interferentes

5.3.1 Molibdênio hexavalente e sais de mercúrio reagem com a difenilcarbazida, produzindo cor, mas a intensidade é bem menor que aquela do cromo no pH da reação.

Nota: Concentrações tão elevadas quanto 200 mg Mo/L ou Hg/L podem ser toleradas.

5.3.2 Vanádio interfere fortemente, entretanto pode estar presente em concentrações superiores a dez vezes a do cromo, sem causar problemas.

5.3.3 A provável interferência do permanganato é eliminada pela redução prévia com azida.

5.3.4 Ferro em concentração superior a 1 mg Fe/L pode produzir cor amarela, entretanto o íon férrico produz fraca coloração e não dificulta o desenvolvimento do método, se a transmitância for medida no comprimento de onda selecionado.

5.3.5 Cor e turbidez interferem, sendo necessária a preparação de uma prova em branco com a amostra, adicionada de todos os reagentes, com exceção da solução de difenilcarbazida (5.2.5).

5.4 Procedimento**5.4.1 Coleta de amostra**

As amostras devem ser coletadas e preservadas conforme a NBR 9898.

5.4.2 Desenvolvimento da cor

5.4.2.1 Filtrar uma porção da amostra através de filtro de membrana 0,45 μm .

5.4.2.2 Medir 100 mL da amostra filtrada ou alíquota diluída a 100 mL.

5.4.2.3 Ajustar o pH da amostra a $1,0 \pm 0,3$, com solução de ácido sulfúrico 0,2 N (5.2.4).

5.4.2.4 Adicionar 2,0 mL de solução de difenilcarbazida (5.2.5).

5.4.2.5 Misturar e aguardar cerca de 5 min a 10 min para completo desenvolvimento da cor.

5.4.2.6 Transferir para cubeta apropriada e fazer a medida em espectrofotômetro a 540 nm.

5.4.2.7 Usar uma porção da amostra tratada da mesma forma que a amostra analisada, com exceção da adição de solução de difenilcarbazida (5.2.5). Usar esta prova em branco para acertar o 100% da transmitância.

5.4.2.8 Determinar a concentração de cromo hexavalente, usando a curva de calibração (5.4.3).

5.4.3 Preparo da curva de calibração

5.4.3.1 Preparar padrões de cromo hexavalente na faixa de 0,05 mg Cr^{6+}/L , a 20 mg Cr^{6+}/L , usando solução-padrão de cromo (5.2.2), conforme a Tabela.

Tabela - Escala de padrões

mg Cr^{6+}/L	Volume da solução-padrão de cromo em mL - Diluir a 100 mL
0,05	1,0
0,10	2,0
0,15	3,0
0,20	4,0
0,50	10,0

5.4.3.2 Tratar cada padrão conforme descrito em 5.4.2.3 até 5.4.2.6, utilizando água destilada ou deionizada como prova em branco.

5.4.3.3 Construir uma curva de calibração, transmitância ou absorbância x mg Cr^{6+}/L .

Notas: a) Opcionalmente, pode-se fazer a regressão linear dos padrões de absorbância/concentração e, com a equação obtida, elaborar uma tabela.

b) Elaborar nova curva de calibração cada vez que forem preparados novos reagentes ou após alguma alteração no aparelho.

6 Resultados**6.1 Cálculo e expressão dos resultados**

6.1.1 A concentração de cromo hexavalente deve ser obtida diretamente na curva de calibração em mg Cr^{6+}/L .

6.1.2 No caso de diluição da amostra, usar o fator de diluição para calcular a concentração em mg/L da amostra original.