



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

EDIPO SILVA DE OLIVEIRA

**REMOÇÃO DE ÍONS CROMO PROVENIENTES DA INDÚSTRIA DE
GALVANOPLASTIA ATRAVÉS DA BIOSSORÇÃO.**

FORTALEZA

2015

EDIPO SILVA DE OLIVEIRA

REMOÇÃO DE ÍONS CROMO PROVENIENTES DA INDÚSTRIA DE
GALVANOPLASTIA ATRAVÉS DA BIOSSORÇÃO.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação e Química da Universidade Federal do Ceará, como parte do requisito para obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. José Marcos Sasaki
Co-orientador(a): Prof.^a Dr.^a Helena Becker

FORTALEZA

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- O46r Oliveira, Edipo Silva de.
Remoção de íons cromo provenientes da indústria de galvanoplastia através da biossorção. / Edipo Silva de Oliveira. – 2015.
57 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2015.
Orientação: Prof. Dr. José Marcos Sasaki.
Coorientação: Profa. Dra. Helena Becker.
1. Cromo. 2. Biossorção. 3. Pseudocaule de bananeira. I. Título.

CDD 540

EDIPO SILVA DE OLIVEIRA

REMOÇÃO DE ÍONS CROMO PROVENIENTES DA INDÚSTRIA DE
GALVANOPLASTIA ATRAVÉS DA BIOSSORÇÃO.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação e Química da Universidade Federal do Ceará, como parte do requisito para obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Aprovado em ___/___/_____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Marcos Sasaki (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof^ª. Dr^ª. Helena Becker (Co-orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Men de Sá Moreira de Souza Filho
EMBRAPA (Pesquisador)

“Aos meus pais Pedro e Lúcia (in memoriam),
com todo o meu amor e gratidão”

AGRADECIMENTOS

Ao Professor José Marcos Sasaki, pela oportunidade de trabalho e orientação, durante todo o Mestrado.

Aos professores participantes da banca examinadora Helena Becker e Men de Sá Moreira de Souza Filho, pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

As professoras Helena Becker e Elisane Longhnotti, pela co-orientação e apoio a pesquisa.

Ao Laboratório de Tecnologia em Biomassa, devidamente representados pela Professora Morsyleide de Freitas Rosa, pelo Prof. Dr. Men de Sá Moreira de Souza Filho e pelo Mestre André Pereira, que contribuíram com a pesquisa fornecendo material de estudo e compartilhando o seu conhecimento.

À equipe do grupo LANGMUIR (Professor Antoninho Valentini, Erandir, Moacir, Bárbara, Raquel, André, Ambrósio e Regina) pelo apoio moral e pela disponibilidade de tempo e recursos.

Ao Professor Ronaldo Nascimento, ao Lucas e a Nataniela, do Laboratório de Análise de Águas, pela disponibilidade de tempo e recursos.

Aos meus colegas do grupo LRX (Tereza, Anderson, Diego, Matheus, Edilan, Tiago, Cássio, Nelcione, Marcelo, Joel, Núbia e Felipe), que me ajudaram a superar as dificuldades durante todo o percurso da pós-graduação.

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

Os químicos são uma estranha classe de mortais, impelidos por um impulso quase tão insano a procurar seus prazeres em meio a fumaça e vapor, fuligem e chamas, venenos e pobreza e, no entanto, entre todos os males, tenho a impressão de viver tão agradavelmente que preferiria morrer a trocar de lugar com o rei da Pérsia. (Johann Joachim B cher, 1667).

RESUMO

A remoção de metais baseada em técnicas de adsorção, especificamente empregando biomassa (biossorção), vem se apresentando como uma alternativa promissora para a resolução do problema, em decorrência da afinidade natural que compostos biológicos têm por elementos metálicos. A biossorção surge como um processo alternativo ou suplementar em decorrência de características como o preço reduzido do material bioadsorvente, aplicação em sistemas com capacidade de purificar grande volume de efluente com custo baixo operacional, possível seletividade e recuperação da espécie metálica. Este trabalho visa à aplicação da fibra do pseudocaule da bananeira como material bioadsorvente, na remoção de íons cromo (ênfase ao cromo hexavalente) do efluente líquido da indústria de Galvanoplastia. A fibra, previamente seca e moída foi usada na fabricação de um elemento filtrante. Foi desenvolvido um sistema de purificação de efluente, onde o filtro será empregado e nele foram avaliados parâmetros como a influência do pH na adsorção, o efeito do tempo de contato e a capacidade de adsorção através de isotermas de adsorção. Nos testes com pH, determinou-se que o pH em que o desempenho na adsorção de íons cromo pela fibra do pseudocaule de bananeira é no valor de 1,5. Na avaliação do efeito do tempo de contato, observou-se que após 10 minutos de adsorção, a fibra de pseudocaule de bananeira tem sua capacidade máxima de adsorção saturada. Para os modelos lineares de isotermas de adsorção de Langmuir, determinou-se que a capacidade máxima de adsorção de cromo hexavalente, para a solução de $K_2Cr_2O_7$ foi de $7,22 \text{ mg g}^{-1}$ e, para o efluente da indústria de Galvanoplastia foi de $7,87 \text{ mg g}^{-1}$. Comparando os modelos lineares de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich, observa-se que a processo pode envolver tanto fisiossorção (característico de adsorção em multicamadas) e quimiossorção (característico de adsorção em monocamada).

Palavras-chave: Cromo. Biossorção. Pseudocaule de bananeira.

ABSTRACT

The removal of metals based on adsorption techniques, specifically using biomass (biosorption), has been presented as a promising alternative to solve the problem, due to the natural affinity that biological compounds have the metallic elements. The biosorption emerges as an alternative or supplementary process due to features such as the low price of biosorbent material, application systems capable of purifying large volume of effluent with operating low cost, possible selectivity and recovery of metal species. This work aims at the application of the fiber of the banana pseudostem as biosorbent for the removal of chromium ions (emphasis on hexavalent chromium) of the liquid effluent from the electroplating industry. The fiber was dried and milled previously used in the manufacture of a filter element. We developed a wastewater purification system where the filter is used and it was evaluated parameters as the influence of pH on the adsorption, the effect of contact time and the adsorption capacity by adsorption isotherms. In pH testing, the pH was determined that the performance of adsorbing ions of chromium banana pseudostem by the fiber is in the range of 1,5. In evaluating the effect of contact time, it was observed that after 10 minutes of adsorption, banana pseudostem fiber has its maximum saturated adsorption. For linear models of Langmuir adsorption isotherms, it was determined that the maximum capacity for adsorption of hexavalent chromium to the $K_2Cr_2O_7$ solution was $7,22 \text{ mg g}^{-1}$ and for effluent from the electroplating industry was $7,87 \text{ mg g}^{-1}$. Comparing the linear model Langmuir and Freundlich adsorption isotherms, it is observed that the process may involve both physisorption (observed in multilayer adsorption) and chemisorption (observed in monolayer adsorption).

Keyword: Chromium. Biosorption. Banana pseudostem.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Principais constituintes da Bananeira.....	17
Figura 2	- Desenvolvimento do cultivo de banana no Brasil, de 2001 a 2013.	18
Figura 3	- Fórmula estrutural da celulose.....	28
Figura 4	- Fórmula estrutural dos monossacarídeos que constituem a Hemicelulose.	28
Figura 5	- Fórmula estrutural dos álcoois coniferílico, p-cumarílico e sinapílico, respectivamente.....	29
Figura 6	- Fibra do pseudocaule de bananeira moída e seca.....	35
Figura 7	- Sistema proposto de Filtração de Efluente Líquido.	36
Figura 8	- Filtro utilizado no experimento de adsorção. O filtro é composto por fibra do pseudocaule de bananeira prensada.....	37
Figura 9	- Efeito do pH na adsorção de íons cromo, em uma solução de 500 mg.L^{-1} de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, pela fibra do pseudocaule de bananeira. Vazão de 3 L/min ; temperatura: 30°C ; tempo de adsorção de 50 minutos.....	40
	Efeito do tempo de contato na adsorção de íons cromo em solução de	
Figura 10	- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Concentração de cromo: 500 mg L^{-1} ; vazão de 3 L/min ; temperatura: 30°C	41
Figura 11	- Efeito do tempo de contato na adsorção de íons cromo no Efluente da indústria de Galvanoplastia. Concentração de cromo: 500 mg L^{-1} ; vazão de 3 L/min ; temperatura: 30°C ; tempo de adsorção de 50 minutos.....	42
Figura 12	- Modelo linear da Isoterma de Langmuir para íons cromo, em soluções de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Massa do elemento filtrante: $40,0 \text{ g}$; vazão de 3 L/min ; temperatura: 30°C ; tempo de adsorção de 50 minutos.	43
Figura 13	- Modelo linear da Isoterma de Freundlich para íons cromo, em soluções de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Massa do elemento filtrante: $40,0 \text{ g}$; vazão de 3 L/min ; temperatura: 30°C ; tempo de adsorção de 50 minutos.....	44
Figura 14	- Modelo linear da Isoterma de Langmuir para íons cromo, no efluente da indústria de Galvanoplastia. Massa do elemento filtrante: $40,0 \text{ g}$; vazão de 3 L/min ; temperatura: 30°C ; tempo de adsorção de 50 minutos.....	44
Figura 15	- Modelo linear da Isoterma de Freundlich para íons cromo, no efluente da indústria de Galvanoplastia. Massa do elemento filtrante: $40,0 \text{ g}$; vazão de 3 L/min ; temperatura: 30°C ; tempo de adsorção de 50 minutos.	45

Figura 16	-	Análise Termogravimétrica da fibra do pseudocaule de bananeira antes e depois dos experimentos de adsorção de Cromo.....	48
Figura 17	-	Espectro de EDS da fibra do pseudocaule de bananeira.....	49
Figura 18	-	Espectro de EDS da fibra do pseudocaule de bananeira após a adsorção de cromo em solução de $K_2Cr_2O_7$ de concentração 500 mg L^{-1}	50
Figura 19	-	Espectro de EDS da fibra do pseudocaule de bananeira após a adsorção de cromo no efluente da indústria de Galvanoplastia diluído a uma concentração de 500 mg L^{-1}	50
Figura 20	-	Difratograma da amostra de fibra de pseudocaule de bananeira, após a adsorção de cromo na solução de Cr VI. A amostra foi calcinada a 700°C para a realização da medida.....	51
Figura 21	-	Difratogramas da amostra de fibra de pseudocaule de bananeira, após adsorção de cromo no efluente da indústria de galvanoplastia. Em destaque, padrões de Ca e Si identificados na amostra (acima) e padrões referentes ao cromo adsorvido (abaixo).....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Principais tipos de efluentes.	20
Tabela 2	- Compostos de Cromo e suas principais aplicações industriais.	22
Tabela 3	- Parametros de Adsorção para as isothermas lineares de Langmuir e Freundlich, para a adsorção de cromo hexavalente pela fibra do pseudocaule de bananeira, em soluções de $K_2Cr_2O_7$ e no efluente da indústria de Galvanoplastia.	45
Tabela 4	- Capacidade de adsorção de cromo de vários adsorventes.	47
Tabela 5	- Porcentagem de elementos encontrados por Fluorescência de Raios-X, nas amostras de Fibra do Pseudocaule da Bananeira após calcinação do material, antes e depois da adsorção de íons cromo na solução de $K_2Cr_2O_7$ e no efluente da indústria de Galvanoplastia.	49

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	A Bananeira.....	17
2.2	Efluentes de Galvanoplastias.....	18
2.3	O Cromo.....	21
2.4	Adsorção.....	23
2.5	Bioadsorventes.....	25
2.6	A Fibra de Pseudocaule de Bananeira.....	27
2.7	Isotermas de Adsorção.....	29
2.8	Cinética de Adsorção.....	31
3	OBJETIVOS	34
3.1	Objetivo Geral.....	34
3.1	Objetivos Específicos.....	34
4	MATERIAL E MÉTODOS	35
4.1	A fibra do Pseudocaule de Bananeira.....	35
4.2	O Adsorbato.....	35
4.3	O Elemento Filtrante.....	36
4.4	Testes de Adsorção.....	36
4.5	Avaliação do pH	37
4.6	Isotermas de Adsorção.....	38
4.7	Caracterização do material adsorvente.....	38
4.8	Técnicas Utilizadas na Caracterização dos Materiais.....	38
4.8.1	<i>Espectrometria de Absorção Atômica</i>	38
4.8.2	<i>Espectrofotometria no Ultravioleta-Visível</i>	38
4.8.3	<i>Fluorescência de Raios X (FRX)</i>	38
4.8.4	<i>Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS)</i>	39
4.8.5	<i>Difração de Raios X (DRX)</i>	39
4.8.6	<i>Análise Termogravimétrica</i>	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1	Efeito do pH.....	40
5.2	Efeito do Tempo de Contato durante a adsorção.....	41
5.3	Isotermas de Adsorção.....	43

5.4	Análise termogravimétrica.....	47
5.5	Fluorescência de Raios X.....	48
5.6	Análise de Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS).....	49
5.7	Difração de Raios-X (DRX).....	51
6	CONCLUSÃO	54
	REFERÊNCIAS	55

1 INTRODUÇÃO

Um dos problemas mais graves relacionados à poluição ambiental atualmente é a contaminação da água por metais tóxicos. Os íons metálicos dispersos em águas residuais causam sérios danos à saúde humana, de plantas e animais. Com o intuito de atenuar os danos causados ao ambiente, diferentes tecnologias estão sendo empregadas no tratamento desses efluentes, porém a maioria delas possuem custos muito altos, dificultando sua aplicação em determinadas condições (RODRIGUÊS, 2011).

A biossorção é uma tecnologia nova que utiliza materiais biológicos para a remoção de metais de soluções através da sorção. Entre esses materiais estão os microrganismos (bactérias, microalgas e fungos) e macroscópicos (algas, gramíneas, plantas aquáticas). Partes ou tecidos específicos de vegetais (casca, bagaço, semente) também apresentam a capacidade de acumular metais tóxicos (LUZ et al., 2010).

O estudo de sistemas de tratamento utilizando materiais biológicos vem se destacando por apresentarem menor custo e alta eficiência na remoção desses metais. Diferentes materiais podem ser empregados para este processo (fibras da casca do coco, do pseudocaule da bananeira, bagaço de cana, etc.). Essa biomassa será utilizada como base para o desenvolvimento de materiais bioadsorventes capazes de concentrar e recuperar metais tóxicos em solução (JIANG et al, 2009).

Na indústria, os metais e reativos químicos são à base dos processos de tratamento superficiais de certos materiais, sendo que a utilização destes componentes produz resíduos químicos e efluentes que afetam de forma drástica o meio ambiente bem como causam sérios problemas à saúde da população em geral. Alguns efeitos podem ser observados instantaneamente logo após o ciclo do processo, outros levam algum tempo, podendo ser meses ou até anos, até se manifestarem em sua forma mais prejudicial. É imprescindível salientar que, independentemente de sua concentração ou nível de toxicidade, todo efluente deve ser tratado adequadamente conforme os parâmetros sanitários dos órgãos regulamentadores (PONTES, 2003).

De acordo com a Organização dos Estados Americanos (OEA), as indústrias que mais contaminam o meio ambiente são o setor mineiro e o metalúrgico. Estas lançam diariamente grandes volumes de gases, resíduos aquosos e/ou sólidos, contendo elementos de toxicidade variada.

Na metalurgia os impactos ambientais são provenientes de efluentes líquidos contendo metais tóxicos, ânions, compostos orgânicos e metálicos, complexos e quelatos tóxicos, óleos (solventes orgânicos) emulsificados ou não, sólidos finos ou coloidais (lodos). Também são provocados por gases (dióxido de enxofre - SO_2 , óxidos de nitrogênio - NO_x) e aerossóis (óxidos de arsênico) e deposição de rejeitos sólidos (piritosos). Uma das indústrias metalúrgicas que é amplamente empregada é a galvânica (PEDROTI e MISTURA, 2010).

A indústria de galvanização é caracterizada pela geração de efluentes líquidos contendo metais tóxicos e emissões gasosas, além dos resíduos sólidos gerados no preparo dos materiais a serem galvanizados.

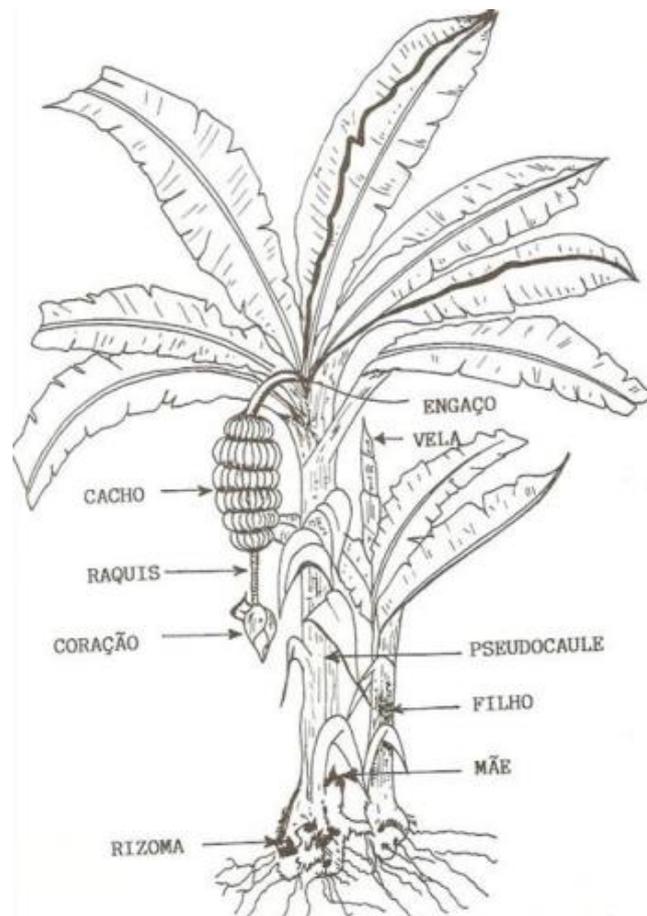
Visando a remoção e, posteriormente, a recuperação de cromo e, posteriormente, outros metais que possam estar presentes, a partir dos efluentes líquidos da indústria galvânica (cromação), foi dimensionado um sistema de filtração, empregando como elemento filtrante, a fibra proveniente do pseudocaule da bananeira. A fibra do pseudocaule da bananeira será empregada na forma de pó, para avaliar os melhores resultados de adsorção de íons cromo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A Bananeira

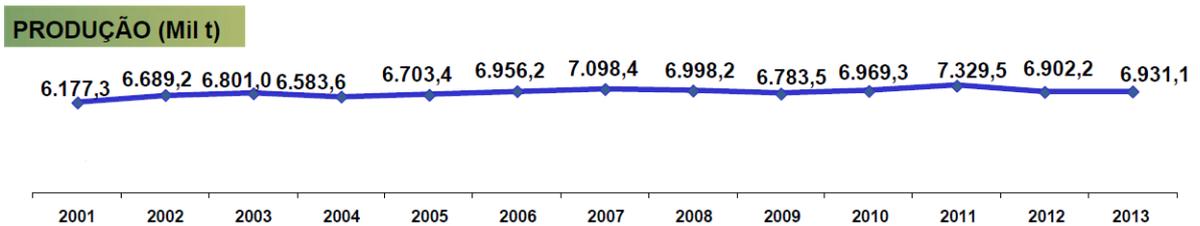
A bananeira é uma planta herbácea, pertencente à família das musáceas, que varia de 2 a 8 metros de altura. Tem caule subterrâneo (rizoma) e sua parte exposta se assemelha a um tronco (pseudocaule) que é formada por folhas justapostas e dispostas umas nas outras de forma compacta e consistente. O tronco aéreo (pseudocaule) pode dar fruto apenas uma vez, sendo necessário cortar o rizoma logo após a colheita, para que este se fortaleça e forneça novos frutos, e isso é uma das principais causas que faz com que o cultivo da banana produza muito resíduo após a colheita do fruto. Esse rejeito é rico em material fibroso e grande parte está concentrada no pseudocaule da bananeira. As fibras vegetais podem ser extraídas através de um processo simples, de baixo custo e de bons lucros. As fibras da bananeira são resistentes, flexíveis, não elásticas e possuem elevado índice de absorção de água (PEREIRA, 2013).

Figura 1 - Principais constituintes da Bananeira.



No Brasil, a produção anual de bananas em 2013 chegou a 6,93 milhões de toneladas (Figura 2), obtendo em média 14,3 toneladas do fruto por hectare cultivado. Somos o segundo maior produtor mundial de banana e também o segundo maior consumidor, pois para o povo em geral, ela não é apenas uma fruta, mas um complemento de sua alimentação diária.

Figura 2 - Desenvolvimento do cultivo de banana no Brasil, de 2001 a 2013.



Fonte: http://www.agricultura.mg.gov.br/images/files/perfil/perfil_fruticultura_2014.pdf

A quantidade de resíduos gerados a partir da cultura da banana é abundante, com um valor estimado de 30% de perdas pós-colheita. Após a colheita da banana, são produzidas mais de 6 milhões de toneladas de biomassa gerado a partir das folhas, das palhas e do pseudocaule (LIMA, 2013).

Em alguns casos, esse material é utilizado como fertilizante orgânico, no controle de ervas daninha e na alimentação do gado (PEREIRA, 2013). Porém, Esses resíduos são considerados os mais importantes em termos de volume gerado e potencial fibroso, sendo apontados como um ambiente propício ao desenvolvimento de fungos em decorrência da grande quantidade de fibras lignocelulósicas presentes (Soffner, 2001)

Os percentuais de celulose, lignina e hemicelulose encontrados no pseudocaule da bananeira são 43,3%, 27,8% e 20,6%, respectivamente (NOELINE, 2000), os quais possuem sítios adsorptivos, tais como grupos carbonilas, carboxila e hidroxilas, conferindo a fibra desse material um alto potencial de adsorção, podendo ser empregado como bioadsorvente de metais em efluente industrial.

2.2 Efluentes de Galvanoplastias

Os efluentes líquidos gerados na indústria galvânica provêm das operações de limpeza de peças brutas, das soluções perdidas ou arrastadas durante o processo, do eventual

descarte dos banhos, das águas de lavagem do piso e, principalmente, do descarte das águas de enxágue das peças retiradas dos banhos eletroquímicos.

Os efluentes líquidos geralmente são coloridos, alguns com temperatura superior à ambiente e emitem vapores, seus valores de pH geralmente atingem os extremos ácido ou alcalino. Apresentam graxas, óleos, cátions metálicos, cianetos, dissolventes orgânicos halógenos e não halógenos, fosfatos, boratos, cromatos e sulfatos. Contém baixa carga orgânica no efluente final (BARRAGÁN, 1997).

O tratamento dos efluentes do processo de galvanização, normalmente, é realizado por processos em sistemas físico-químicos em batelada, gerando uma grande quantidade de lodo, classificado como resíduo perigoso, de acordo com a Norma NBR 10.004, da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Entre os resíduos sólidos gerados, embora em menor quantidade que o lodo galvânico, pode-se citar aqueles provenientes da filtração ou de processos de tratamento para aumento da vida útil dos banhos, como por exemplo, carvão ativado, óleo usado, lodo metálico, além é claro, das embalagens de produtos químicos (VAZ, 2009).

No ano de 2000, a Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças, estimou a emissão de cromo na atmosfera norte-americana em 700 toneladas por ano. Dados da bolsa de resíduos da FIRJAN, Federação das Indústrias do Estado do Rio de Janeiro (2011), mostram uma produção mensal de lodo galvânico entre 200 e 600 kg.

Os processos de tratamento de águas devem ser economicamente viáveis, simples e eficientes, considerando o fato de que seu custo é sempre tido como extra na produção. Ainda, estes precisam ser específicos devido à enorme variação do fluxo nas diferentes indústrias, tipo, associação e concentração do elemento contaminador e devido aos padrões de emissão, que variam inclusive dentro do mesmo país. Os efluentes da tipologia galvânica podem ser segregados nas seguintes classes (SILVA et al, 2007).

- a. Efluentes Crômicos: banhos de cromo em geral, brilhantadores e apassivadores e suas águas de lavagem;
- b. Efluentes Cianídricos: banhos de cobre, zinco, cádmio, prata, ouro, certas soluções desengraxantes e suas águas de lavagem;
- c. Efluentes Gerais Ácidos: soluções decapantes, soluções desoxidantes e suas águas de lavagem;
- d. Efluentes Gerais Alcalinos: desengraxantes químicos por imersão e eletrolíticos e suas águas de lavagem.

Quanto aos efluentes quelatizados e aos óleos, deverão ser avaliadas as quantidades de descartes para definir se há necessidade de separá-los dos efluentes gerais. Em geral as quantidades destes tipos de efluentes são pequenas e seus descartes poderão ser programados e controlados sem maiores problemas. Na Tabela 1 se mostram os principais tipos de efluentes encontrados nos diversos tipos de atividade de galvanoplastia.

Tabela 1 - Principais tipos de efluentes.

Procedência	Compostos	Utilidade
Provenientes de Processos Galvânicos	Crômicos	Cromo decorativo Cromo duro Passivadores Cromatizantes
	Cianídricos	Cobre e zinco alcalinos Prata Ouro Desengraxante com cianeto
	Quelatizados	Cobre e níquel químicos Passivadores para alumínio e ferro
Usinagem de Metais	Óleo solúvel e Não solúvel	Usinagem de metais Retífica de metais
Tratamento térmico Siderúrgico e metalúrgico Primários em geral	Gerais Inorgânicos	Cobre e zinco ácidos Zinco alcalino sem cianeto Níquel eletrolítico Anodização Decapantes ácidos Desengraxante sem cianeto Soluções ácidas ou alcalinas Estanho Chumbo

Fonte: SILVA et al, 2007

Por último, os processos são diferenciados em relação ao seu objetivo final. Os efluentes às vezes são depositados (ou despejados) sem qualquer tipo de tratamento, ou podem ser tratados visando, além da redução dos possíveis impactos ambientais, à extração de elementos de valor (LUZ et al., 2010).

Entre os vários tipos de processos de tratamento de superfícies disponíveis se encontram: zincagem, cobreagem, estanhagem, niquelação, cromagem, etc. Cada um segue, após a limpeza mecânica e química da peça ou metal base, uma sequência de banhos eletrolíticos específicos. Dependendo do tipo de acabamento metálico, efluentes líquidos com

características diversas são gerados, em decorrência principalmente das águas de lavagem (VAZ, 2009).

2.3 O Cromo

O cromo é o 21º elemento mais abundante na crosta terrestre. Pode ter vários graus de oxidação em solução, sendo mais comuns os graus de Cr (III) e Cr (VI) e, em determinadas situações, o Cr (II). Do ponto de vista do impacto ambiental, o cromo no estado de oxidação mais prejudicial é o Cr (VI), que em formas catiônicas mais baixas, varia sua forma de acordo com a origem do resíduo. O minério cromita é o mais abundante composto de cromo encontrado na natureza, contendo de 40 a 50% do metal. Esta possui em sua composição, variadas porções de óxido de cromo, ferro, magnésio, alumínio, dentre outros elementos em concentrações mínimas (da ordem de partes por milhão). Em sua forma pura, é encontrada na composição FeCr_2O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$). O cromo, na sua forma metálica, é produzido em larga escala, muito utilizado em ligas com o ferro e outros metais, sendo um dos poucos metais que pode ser depositado eletroliticamente. Na indústria metalúrgica o cromo é utilizado principalmente para a produção de ligas de ferro-cromo, fonte essencial para a produção de aço inoxidável (AZEVEDO e CHASIN, 2003).

O cromo é um dos poucos metais que pode ser depositado por eletrodeposição, com alta dureza, utilizando eletrólitos aquosos, dividindo-se em duas classes principais de decomposição de cromo: decorativo e cromo duro. Na cromagem decorativa, uma fina camada de cromo é aplicada sobre uma camada de níquel ou cobre-níquel com o intuito de evitar manchas na superfície, conferindo um visual com um brilho duradouro à peça que sofreu o depósito. No cromo duro, uma camada espessa é aplicada, geralmente com o objetivo de fornecer propriedades especiais do cromo, incluindo resistência ao calor, desgaste, corrosão, erosão e baixo coeficiente de fricção, sendo feita, de maneira geral, diretamente sobre o substrato, sem camadas intermediárias (CPRH, 2001).

Tabela 2 - Compostos de Cromo e suas principais aplicações industriais.

Fórmula estrutural	Solução aquosa	Aplicação na Indústria
CaCrO ₄	Levemente solúvel	Inibidor de corrosão, despolarizador de baterias, camada protetora de aços e metais leves.
Cr ₂ O ₃	Insolúvel	Pigmento verde, estável; cerâmico, vidros, tintas poliméricas, tintas de látex, coloração de pigmentos, ligas Al-Cr, catalisador na indústria química.
CrO ₂	Insolúvel	Fitas magnéticas de alta energia.
CrO ₃	Solúvel em álcool etílico e éter	Cromagem na indústria automobilística, inibidor de corrosão para ligas de ferro, oxidante e catalisador em síntese orgânica.
PbCrO ₄	Insolúvel	Pigmentos.
K ₂ Cr ₂ O ₇	Solúvel	Processos fotoquímicos, produção de pigmentos, fórmulas para preservar madeiras.
Na ₂ Cr ₂ O ₇	Solúvel	Reagente primário para obtenção de todos outros.
Na ₂ CrO ₄	Solúvel	
K ₂ CrO ₄	Solúvel	
Cr(CO ₂ CH ₃) ₃ . H ₂ O	Solúvel	
BaCrO ₄	Insolúvel	Pigmento anticorrosivo industrial.
ZnCrO ₄ (OH) ₂ . H ₂ O	Levemente solúvel	Pigmento anticorrosivo industrial.

Fonte: SILVA, 2002.

Entre os vários estados de oxidação, as espécies trivalentes (Cr^{3+} e CrOH^{2+}) e hexavalentes (HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) de cromo são as principais encontradas em efluentes industriais (PARK, 2006). As espécies químicas do cromo trivalente e hexavalente comportam-se de maneiras completamente diferentes. Cromo hexavalente ocorre sob fortes condições oxidantes, na forma de dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) e hidrogeno cromato (HCrO_4^-) em soluções ácidas com $\text{pH} < 5,8$ e cromato (HCrO_4^{2-}) em soluções neutras e alcalinas. As espécies de Cromo hexavalente apresentam alta mobilidade nos cursos d'água e são tóxicos, carcinogênicos e mutagênicos. As espécies de Cromo trivalente são muito menos móveis, com o mínimo de

solubilidade em valores de pH acima de 5,5 e muito menos tóxicas do que o Cromo hexavalente (REMOUNDAKI, 2007).

Os sais de cromo (VI) conseguem penetrar nas membranas das células devido a sua solubilidade no pH do meio biológico. Como os compostos de cromo hexavalentes não são naturais, estes se reduzem a cromo trivalente, causando danos à estrutura celular. Portanto, o cromo (VI) é mais nocivo por ser fortemente oxidante. O acúmulo do cátion hexavalente no organismo pode levar a falência renal aguda, ocasionando perda de proteínas e sangue na urina. Já o cromo (III) é um nutriente essencial para o ser humano, atuando na manutenção do metabolismo da glicose, lipídeos e proteínas. A deficiência desse cátion ocasiona problemas na ação da insulina.

As concentrações de cromo no solo geralmente são baixas (entre 2 e 60 mg/kg). O teor do metal em ambientes não contaminados por atividades humanas é de cerca de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ na água e $0,1 \mu\text{g/m}^3$ no ar. De acordo com a Resolução CONAMA nº 430 (2011), os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados direta ou indiretamente, nos corpos d'água, após o devido tratamento, e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências impostas nessa resolução. A concentração máxima de cromo trivalente é de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ e para o cromo hexavalente o valor máximo permitido é de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$.

2.4 Adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico em que um componente (na fase gasosa ou líquida) é transferido para a superfície de uma fase sólida. É diferente do fenômeno da absorção, que é o processo em que o material é transferido de uma fase para outra fase, interpenetrando nesta segunda fase para formar uma solução. A fase sólida onde ocorre a adsorção é chamada de adsorvente e os componentes que se agregam à superfície são chamados de adsorbatos.

O termo "adsorção" trata do processo em que as moléculas se acumulam na camada interfacial, então, quanto maior a superfície de contato, maior será a eficiência da adsorção. A adsorção é utilizada com a finalidade de separar ou purificar uma determinada substância. O adsorvente geralmente é composto por partículas que forma um empacotamento em leito fixo, por onde passa continuamente o material fluido até que não haja mais transferência de massa entre o fluido e o material adsorvente.

O fenômeno da adsorção pode ser classificado em dois tipos: adsorção física (fisiissorção) e adsorção química (quimissorção). A adsorção física é um processo reversível em que o adsorbato se liga ao adsorvente através de forças de atração (interações de van der Waals), não havendo ligações químicas. Essas interações são fracas, porém de longo alcance, o que permite a deposição de mais de uma camada de adsorbato na superfície do material adsorvente. A adsorção química é caracterizada pelo reordenamento na superfície do sólido, onde os orbitais respectivos mudam de configuração, pois há a formação de ligações iônicas ou covalentes. O material adsorvido se deposita em monocamada sobre a superfície do adsorvente. É um processo irreversível, onde ocorre liberação de energia semelhante às de uma reação química.

Alguns fatores influenciam no processo de adsorção, dentre eles, os mais avaliados são o pH, a temperatura e o tamanho da partícula adsorvida. O aumento de temperatura geralmente afeta negativamente a adsorção, já que na maioria dos casos, esse é um processo exotérmico. Vários materiais desempenham melhor a adsorção em partículas menores.

A capacidade de adsorção de um bioadsorvente é dada por (q_e) e representa a massa de adsorbato (em miligramas) retida pela massa de bioadsorvente (em gramas), a expressão de (q_e) está definida na equação seguinte:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_f) \times V}{m} \quad (1)$$

Em que C_0 e C_f representam as concentrações em (mg/L) de íons metálicos presentes no início e no final do experimento de adsorção, respectivamente, V é o volume da fase líquida (expresso em litros) e m é a massa (em gramas) de bioadsorvente. A capacidade de adsorção q_e é afetada por fatores como:

- i. Tempo de Contato: tempo no qual ocorre o contato entre o bioadsorvente e o adsorbato. O contato entre os mesmos é otimizado através da utilização de sistemas de agitação.
- ii. A adsorção é máxima quando o sistema atingir o equilíbrio, ou seja, momento no qual a concentração de adsorbato torna-se constante na solução.
- iii. pH do meio: o pH do meio de adsorção tem sua importância fundamentada nas alterações proporcionadas tanto no bioadsorvente como no íon metálico. No bioadsorvente essa influência pode ativar ou desativar sítios ativos presentes, modificando a forma como esses se apresentam para o metal. No caso dos íons metálicos

a elevação do pH pode gerar a formação de hidróxidos insolúveis do metal que não reagem com o bioadsorvente.

- iv. Massa do bioadsorvente: a quantidade de massa de bioadsorvente utilizada influencia na quantidade de sítios ativos presentes, mas também proporciona outros fenômenos como associação entre partículas de adsorvente, reduzindo o número de pontos de adsorção.

2.5 Bioadsorventes

Materiais de origem biológica como os bioadsorventes possuem a capacidade de adsorver e/ou absorver íons metálicos dissolvidos, óleos e corantes. Entre esses materiais estão os microorganismos (bactérias, microalgas e fungos) e macroscópicos (algas, gramíneas, plantas aquáticas). Partes ou tecidos específicos de vegetais (casca, bagaço, semente) também apresentam a capacidade de acumular metais tóxicos (Luz et al., 2010).

O mecanismo pelo qual atuam os bioadsorventes é muito similar ao do carvão ativado e troca iônica. Porém, na bioadsorção, a adsorção e a absorção de metais tóxicos ocorrem na biomassa de organismos tanto vivos como mortos, dentre os quais, microorganismos (bactérias, microalgas, fungos, actinomicetos), macroalgas, macrófitas aquáticas, subprodutos agrícolas, incluindo muitos outros tipos de biopolímeros.

Os estudos envolvendo biomassas para remoção de metais tóxicos de soluções aquosas tiveram seu início na década de 1980. As primeiras pesquisas apresentaram uma grande variedade de materiais biológicos que poderiam ser utilizados para remoção de metais tóxicos, baseados na capacidade de captação das biomassas e seus derivados a um baixo custo e até mesmo em baixas concentrações (VIEIRA e VOLESKY, 2000).

Na bioadsorção, a captura dos íons metálicos pela biomassa é um processo passivo que se dá por interações físico-químicas entre os íons e os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa. É um processo relativamente rápido, podendo ser reversível, e por isso se mostra adequado para a remoção de íons metálicos (VOLESKY, 2004).

O processo de bioadsorção ocorre em diferentes etapas que são: a adsorção, a separação sólido-líquido e a possível regeneração da biomassa carregada com o metal.

O termo bioadsorvente engloba toda a biomassa, seja ela ativa (com atividade metabólica) ou inativa (sem atividade metabólica). Todos os bioadsorventes são oriundos de alguma forma biológica, como vegetais, crustáceos, microrganismos e animais. Quando

ativas são utilizados como bioadsorventes (microrganismos ou plantas que hiperacumulam metais tóxicos) e os sistemas de remoção de íons metálicos se tornam mais complexos, sendo utilizados em rotas metabólicas de bioacumulação (BROOKS, 1998). Já a remoção de íons metálicos por massas inativas, como resíduos agrícolas, é estabelecida por processos físicos e químicos ocorridos entre adsorvente e adsorbato.

O interesse na aplicação da técnica de biossorção na extração de metais tóxicos de águas efluentes reside no baixo custo da matéria-prima e sua abundante disponibilidade em todo o planeta. Fontes desses materiais podem ser encontradas em rejeitos da agricultura e processos de fermentação de larga escala ou simplesmente em plantas aquáticas. O custo desses produtos se incrementa principalmente em função dos procedimentos de preparação, isto é, o método de imobilização e/ou secagem da matéria prima.

A seletividade e a eficiência de algumas biomassas em concentrar e imobilizar alguns metais, mesmo na presença de altas concentrações de outros íons, depende de fatores como: (MOREIRA, 2010).

- i. Tipo de biomassa;
- ii. A natureza do efluente;
- iii. Tipo de preparação e tratamento da biomassa;
- iv. Ambiente físico-químico do processo;
- v. Presença de outros íons na solução.

Os íons metálicos podem ser retidos na superfície dos bioadsorventes por diversos tipos de processos como: quimiossorção, complexação, adsorção-complexação nos poros, troca iônica, microprecipitação, condensação de hidróxidos na superfície e adsorção na superfície.

Os mecanismos ocorridos durante a retenção de íons metálicos em um bioadsorvente de origem vegetal estão diretamente relacionados aos grupos funcionais químicos existentes no material. Esses grupos normalmente estão presentes em estruturas contidas na parede celular do biomaterial que engloba macromoléculas de celulose organizadas na forma de microfibrilas cercadas por hemiceluloses, lignina, pectina e pequenas porções de proteínas vegetais. Essas macromoléculas possuem grupos funcionais químicos, como alcoóis, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, fenóis e éteres. Esses grupos tendem a doar elétrons para o cátion metálico estabelecendo, assim, a ligação entre o íon metálico e o bioadsorvente (MOREIRA, 2010).

A busca de melhores bioadsorventes tem sido um esforço contínuo nas últimas duas décadas. Dentre as vantagens apresentadas na utilização de bioadsorvente de baixo custo é possível destacar que:

- i. Possuem baixo valor comercial por serem sobras de processos produtivos ou por estarem disponíveis na natureza em quantidades apreciáveis.
- ii. Normalmente o bioadsorvente a ser utilizado tem origem regionalizada (determinada pela condição climática, tipo de solo, relevo, etc), podendo ser aproveitado por indústrias situadas na mesma região, resultando na minimização dos custos com transporte.
- iii. São de beneficiamento simples e robusto, não requerendo de insumos químicos de elevado custo durante a etapa de preparação dos mesmos.
- iv. Provirem de fontes renováveis, o que garante o reabastecimento dos mesmos.
- v. Podem ser reutilizados após os processos de dessorção (dependendo de sua estrutura, resistência química e ainda do tipo de interação com o adsorbato).
- vi. O processo de adsorção torna possível a recuperação do metal adsorvido, por dessorção ou incineração do bioadsorvente (formação de óxidos).
- vii. Ao contrário do que ocorre na maioria dos processos convencionais, o emprego de bioadsorventes apresenta alta eficiência para remediação de efluentes contendo baixas concentrações de íons metálicos.

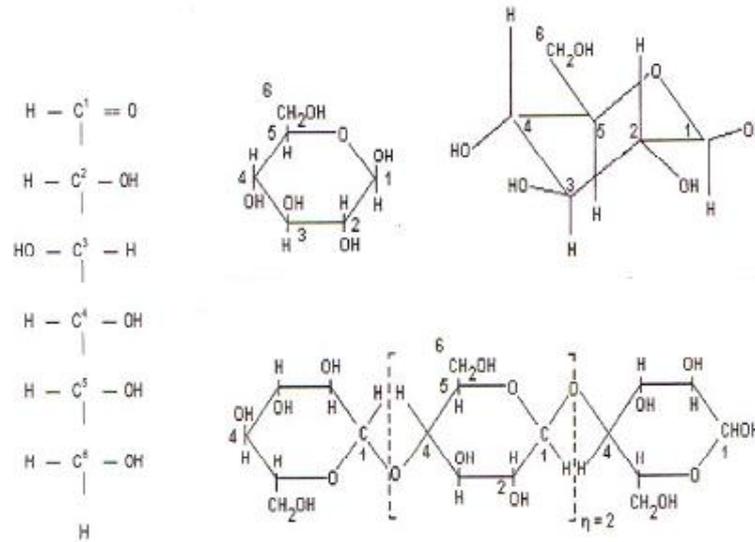
2.6 A Fibra de Pseudocaule de Bananeira

A fibra de pseudocaule da bananeira se apresenta como um adsorvente alternativo de baixo custo e fácil obtenção. Estudos realizados demonstram que esse material é eficiente na remoção de corantes em solução aquosa, como o indicam SOUZA et al, 2007. BECKER (2013) realizou estudos sobre a eficiência da adsorção de cromo VI pela fibra de pseudocaule.

Segundo BILBA et al., 2007, o pseudocaule da bananeira é composto por: celulose, hemicelulose, lignina, extrativos, água e cinzas.

A celulose é um polissacarídeo formado por moléculas de glicose encontrados em plantas, é insolúvel em água, forma cadeias longas e lineares, com ligações intermoleculares por pontes de hidrogênio e forças de van der Waals, podendo chegar a um grau de polimerização de até 10.000 vezes. A celulose é o polímero natural mais abundante do planeta, sua produção anual ultrapassa 1000 toneladas.

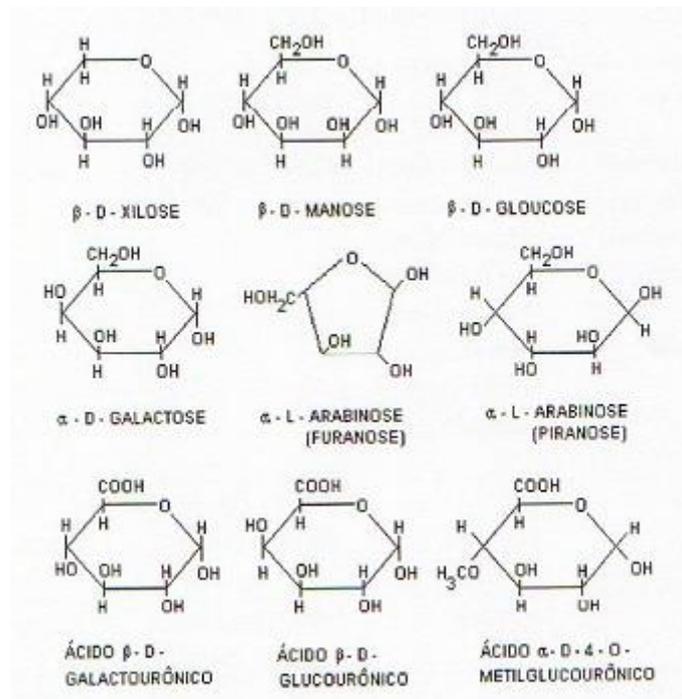
Figura 3 - Fórmula estrutural da celulose.



Fonte: <http://www.crq4.org.br/sms/files/file/dc417.pdf>

A Hemicelulose é uma mistura de polissacarídeos de baixa massa molecular, possuem mais de um tipo de monossacarídeo em sua cadeia molecular. Diferente da celulose, a hemicelulose tem ramificações com cadeias curtas laterais compostas por diferentes glicídios (PEREIRA, 2013). A Figura 4 ilustra as fórmulas estruturais da hemicelulose.

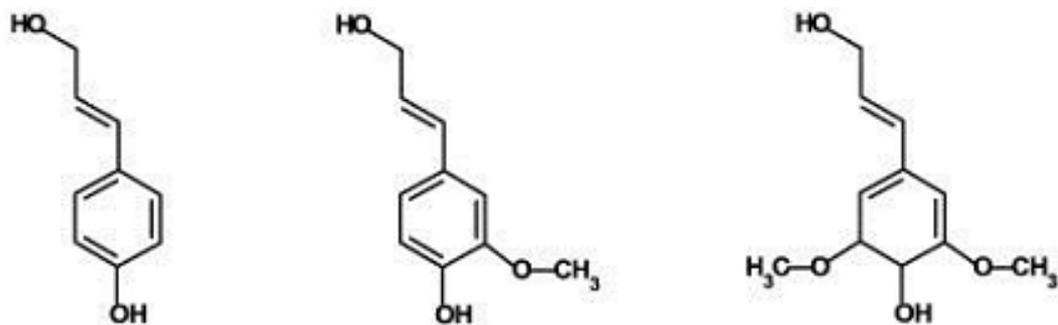
Figura 4 - Fórmula estrutural dos monossacarídeos que constituem a Hemicelulose.



Fonte: <http://www.crq4.org.br/sms/files/file/dc417.pdf>

A lignina é a molécula que atribui rigidez a parede celular, conferindo ao vegetal impermeabilidade, resistência à compressão, a dobra e ao efeito oxidativo. A lignina é um heteropolímero amorfo, insolúvel em água, com uma constituição difícil de ser estabelecida e sua principal unidade de estruturação são moléculas de fenilpropanol interligadas por diferentes tipos de ligação (PEREIRA, 2013). É formada através da polimerização desidrogenativa do álcool coniferílico, álcool p-cumarílico e álcool sinapílico (Figura 5).

Figura 5 - Fórmula estrutural dos álcoois coniferílico, p-cumarílico e sinapílico, respectivamente.



Fonte: <http://www.crq4.org.br/sms/files/file/dc417.pdf>

2.7 Isotermas de Adsorção

De acordo com Braga (2001), as isotermas de adsorção são expressões matemáticas que relacionam a concentração do adsorbato com a sua concentração, no equilíbrio, na fase líquida. Com as informações obtidas, é possível estimar a quantidade total de adsorvente necessário para realizar o processo de adsorção (Cavalcante Jr, 1998). Várias equações de isotermas de adsorção foram criadas para ajustar os valores experimentais de q_e x C_e . As mais utilizadas são as equações de Langmuir e Freundlich. Estas se aplicam melhor por possibilitar prever a capacidade de máxima de adsorção do material e de descrever o comportamento dos dados experimentais (NASCIMENTO et al, 2014).

Uma das primeiras equações utilizadas na interpretação de isotermas de adsorção foi a equação da isoterma de Freundlich. Ela estabelece a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do adsorbato em solução:

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (2)$$

ou

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Equação linear}) \quad (3)$$

Em que, q_e é a massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente, C_e é a concentração de adsorbato em solução, K_f é a constante de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção do adsorvente e n é a constante da energia de adsorção. O coeficiente K_f está relacionado à capacidade de adsorção do adsorbato pelo adsorvente, enquanto n depende das características da adsorção. Para valores fixos de C_e e de $1/n$, q_e será tanto maior quanto maior for K_f e, para valores fixos de K_f e de C_e , a ligação da adsorção será mais forte quanto menor for o valor de $1/n$.

De modo geral, em um processo de adsorção favorável observa-se valores de n entre 1 e 10. Quanto maior o valor de n (no caso, quanto menor o valor de $1/n$ obtido na equação), mais fortes são as interações entre o adsorbato e o adsorvente. Vale salientar que a isoterma de Freundlich é incapaz de prever informações quanto ao equilíbrio de adsorção em faixa de concentrações de adsorbato muito elevadas (MELO, 2012).

A isoterma de Freundlich considera que as adsorções ocorrem em uma superfície heterogênea em uma distribuição exponencial dos inúmeros sítios de adsorção com diferentes energias. O modelo é comumente utilizado em materiais onde ocorre a formação de multicamadas do material adsorvido. É bastante útil em ensaios de adsorção em sistemas aquosos (AUGUSTO FILHA, 2011).

A equação da isoterma de Langmuir é uma das equações mais utilizadas para representação de processos de adsorção. Langmuir definiu pela primeira vez um conceito claro de adsorção por monocamadas, formado em superfícies sólidas energeticamente homogêneas. A isoterma de Langmuir pode ser aplicada a processos de quimiossorção e, com algumas restrições, à fisiossorção. A adsorção por monocamada protege contra a ação de forças de adsorção e impede a formação de outras camadas (OLIVEIRA, 2008). A isoterma de Langmuir mostra que o efeito de adsorção pode produzir um efeito térmico independente da extensão da

superfície, onde a intensidade é semelhante às interações entre átomos e moléculas no estado sólido (AUGUSTO FILHA, 2011 e OLIVEIRA, 2008).

$$q_e = \frac{C_e k_L q_m}{1 + k_L C_e} \quad (4)$$

ou

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{equação linear}) \quad (5)$$

Em que, C_e é a concentração de equilíbrio do adsorbato em solução, é a quantidade de adsorção do adsorvente em equilíbrio, K_L é a constante de equilíbrio e q_m é a quantidade máxima de adsorção de íons metálicos. Utilizando uma equação linearizada obtêm-se os valores de K_L e q_m , em que $1/K_L$ é o coeficiente linear e $1/q_m$ é o coeficiente angular da reta. Considera-se q_m a quantidade máxima de cátions adsorvidos por grama de adsorvente (mol/g), que depende do número de centros básicos de adsorção e da intensidade do processo e K_L é um parâmetro associado ao equilíbrio da reação.

Em um processo de adsorção no estado de equilíbrio, a velocidade com que as moléculas e/ou íons são adsorvidos e desorvidos na superfície do adsorvente são similares, ou seja, a adsorção não deixa de ocorrer no estado de equilíbrio, mas suas velocidades são iguais.

2.8 Cinética de Adsorção

A Cinética de Adsorção é a taxa de remoção de um adsorbato, em uma fase líquida, em relação ao tempo de contato, na qual há transferência de massa de um ou mais compostos contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, migrando através dos macroporos até as regiões mais internas da partícula (NASCIMENTO et al., 2014). O estudo cinético de adsorção pode ser conduzido por diferentes processos, tais como:

- i. Transferência de massa externa: corresponde a transferência de moléculas ou íons da fase líquida para a superfície do adsorvente, através de uma camada de fluido que envolve a partícula;
- ii. Difusão no poro: ocorre pela difusão de íons ou moléculas no líquido para o interior dos poros (sítios);

- iii. Difusão na superfície: corresponde à difusão das moléculas/ íons totalmente adsorvidos(as) ao longo da superfície do poro.

Vários modelos cinéticos são utilizados para avaliar os mecanismos que controlam processos de adsorção (reações químicas, difusão e transferência de massa), porém os modelos mais empregados são os de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem (ROCHA et al., 2012).

O modelo de pseudoprimeira ordem baseia-se no pressuposto de que a taxa de adsorção é proporcional ao número de sítios livres. O modelo de pseudoprimeira ordem é expresso pela equação seguinte:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (6)$$

Em que, q_t é a quantidade de íons metálicos adsorvidos em peso por unidade de adsorvente no tempo t , q_e é a quantidade de íons metálicos adsorvidos em massa por unidade de adsorvente no equilíbrio e k_1 é a constante de pseudo-primeira ordem do processo de adsorção, expresso em min^{-1} . Aplicando as condições de contorno $t = 0$ a $t = t$ e $q_t = 0$ a $q_t = q_t$ e integrando, a equação (6) pode ser representada de forma linear segundo a seguinte equação:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (7)$$

O valor de k_1 pode ser determinado pelo gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t .

O modelo de pseudossegunda ordem se baseia na suposição de que a taxa de adsorção está relacionada com o quadrado do número de locais não ocupados:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

Em que, q_t é a quantidade de íons metálicos adsorvidos em massa por unidade de adsorvente no tempo t , q_e é a quantidade de íons metálicos adsorvidos em peso por unidade de adsorvente no equilíbrio e k_2 (expresso em $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante de velocidade de pseudossegunda ordem. Integrando a equação (8) a partir de $t = 0$ a $t = t = 0$ e q_t para $q_t = q_t$, obtém-se a versão linearizada do modelo:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad (9)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \text{ (equação linear)} \quad (10)$$

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Remoção de íons cromo, em especial o cromo hexavalente, provenientes dos efluentes líquidos da indústria de galvanoplastia utilizando um sistema de filtração com material bioadsorvente (fibra do pseudocaule de bananeira), na forma de um elemento filtrante, para a recuperação de cromo.

3.2 Objetivos Específicos

- Remoção de íons Cromo dos efluentes líquidos da indústria galvânica, utilizando a fibra do Pseudocaule da Bananeira como adsorvente;
- Análise da solução filtrada (Espectrometria de absorção atômica e em UV-VIS) para a avaliação da influência do pH na adsorção e determinação da capacidade de adsorção de cromo pela fibra do pseudocaule de bananeira;
- Análise dos elementos filtrantes por fluorescência de Raios-X, para confirmação da adsorção de cromo pelo material bioadsorvente;

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 A fibra do Pseudocaule de Bananeira

Como material de estudo, utilizou-se o pseudocaule de bananeira da espécie *musa SSP*, coletados em uma plantação de banana pacovan, no Campo Experimental da Embrapa Agroindústria Tropical, no Município de Paraipaba, no Estado do Ceará (Figura X). O material foi separado do caule e dos cachos, e armazenado a 10 °C antes do processo de separação e análise. Antes da caracterização, o pseudocaule foi pesado e cortado em partes de cerca de 10 cm de comprimento e 3 cm de largura e seca em estufa com circulação de ar a 60 °C durante dois dias. Elas foram, em seguida, moídas num moinho de facas Willey (FORTINOX, modelo STAR FT680) em uma faixa de granulometria entre 100 e 250 µm.

Figura 6 - Fibra do pseudocaule de bananeira moída e seca.



Fonte: próprio autor.

4.2 O Adsorbato

O cromo utilizado nos estudos de adsorção provém do efluente de uma indústria de Galvanoplastia. A concentração real do efluente de galvanoplastia usado nesse trabalho variou entre 100 e 400 g de Cr por litro de efluente. Este foi fornecido por uma empresa de galvanização, localizada na Região Metropolitana de Fortaleza, no Estado do Ceará e apresentou uma concentração de Cr de 7350 mg L⁻¹).

Para comparação nos experimentos realizados, utilizou-se, como fonte de cromo hexavalente, soluções de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) em diferentes concentrações.

4.3 O Elemento Filtrante

Uma peça cilíndrica em PVC, com êmbolo de nylon, foi utilizada para fazer a prensagem da biomassa (fibra de pseudocaule da bananeira), obtendo-se o elemento filtrante utilizado no sistema de filtração. A prensagem da fibra do pseudocaule da bananeira foi com esta úmida, pouco antes de ser depositada na peça de PVC. Após a prensagem, o material perdeu parte da água absorvida. Em seguida, o elemento filtrante foi removido da peça de PVC e posta para secagem próxima a um desumidificador durante 48 horas.

Depois de seco, o elemento filtrante foi envolvido por uma malha de nylon e sua parte interna foi protegida por um cilindro poroso de PVC. O sistema de filtração é composto, em grande parte, por peças em PVC, na intenção de minimizar os efeitos da corrosão devido aos ácidos presentes no efluente.

Figura 7 - Sistema improvisado de Filtração de Efluente Líquido.



Fonte: próprio autor.

4.4 Testes de Adsorção

Para os testes de adsorção utilizaram-se duas fontes de adsorbato (cromo): uma solução concentrada de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), que posteriormente foi utilizada para o preparo de outras soluções contendo concentrações menores de cromo; o efluente proveniente da indústria de galvanoplastia, contendo altas concentrações de cromo. Esse efluente também foi usado no preparo de soluções contendo baixas concentrações de cromo.

O elemento filtrante foi acoplado ao sistema de circulação e o material contendo íons cromo dispersos em solução foi circulado a uma vazão de 3 L/min, por um período de 50 minutos. Foram feitos dois tipos de ensaios de adsorção: o primeiro, usando como fluido a serem purificado, as soluções de dicromato de potássio em diferentes concentrações; e o segundo, o efluente da indústria de galvanoplastia, previamente diluído em diferentes concentrações de cromo.

4.5 Avaliação do pH

Foram realizados ensaios para determinação da influência de pH no processo de adsorção. Para os testes foram utilizadas soluções de $K_2Cr_2O_7$ de concentração 200 mg L^{-1} de Cr. As soluções foram postas no sistema de filtração sob uma vazão de 3 L/minuto, durante o período de 50 minutos. Para cada uma das soluções, utilizou-se um filtro composto por 40 g de fibra do pseudocaule de bananeira, massa necessária para a confecção de um elemento filtrante com dimensões de 12 cm de altura, 6 cm de diâmetro externo e 2,5 cm de diâmetro interno (Figura 8).

Figura 8 - Filtro utilizado no experimento de adsorção. O filtro é composto por fibra do pseudocaule de bananeira prensada.



Fonte: próprio autor.

O pH das soluções foi ajustado para os valores 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5 e 6,0. O ajuste do pH das soluções contendo cromo foi feito utilizando soluções de HNO_3 e $NaOH$ 1 mol. L^{-1} . Somente o pH inicial das soluções foi ajustado. Após o tempo de adsorção,

foram determinadas as concentrações de equilíbrio de cada uma das soluções através da espectrometria de absorção atômica e espectrofotometria no ultravioleta-visível.

4.6 Isotermas de Adsorção

Para os ensaios de isotermas de adsorção foram preparadas 6 diluições de 150, 200, 300, 400, 450 e 500 mg de Cr por litro de solução. Utilizou-se o efluente da indústria de galvanoplastia com concentração de cromo conhecida, para preparar as diluições. Em cada um dos ensaios de adsorção utilizou-se um filtro composto por aproximadamente 40g da fibra do pseudocaulo de bananeira. A vazão do efluente industrial em cada um dos experimentos era de 3L/minuto (vazão da bomba utilizada). O tempo de circulação das diluições do efluente industrial foi de 50 minutos.

4.7 Caracterização do material adsorvente

Para a avaliação de elementos contidos na fibra de pseudocaulo de bananeira, antes e depois do processo de adsorção, foram realizadas calcinações do material in natura e contendo cromo, em um forno mufla, a 700°C por 2 horas a 10°C/minuto. O material foi submetido a análises de Difração de Raios X, Fluorescência de Raios X e Espectrometria de Energia Dispersiva.

4.8 Técnicas Utilizadas na Caracterização dos Materiais

4.8.1 Espectrometria de Absorção Atômica

A determinação da concentração de Cromo Total nas soluções de $K_2Cr_2O_7$ e nas soluções do efluente da indústria de galvanoplastia foi feita através de análises de espectrometria de Absorção Atômica, em um espectrômetro de absorção atômica VARIAN, modelo AA240FS, com atomização do analito em chama química de mistura de ar e acetileno.

4.8.2 Espectrofotometria no Ultravioleta-Visível

A determinação da concentração de Cr^{6+} nas soluções de $K_2Cr_2O_7$ e nas soluções do efluente da indústria de galvanoplastia foi feita através de análises de espectrofotometria na faixa do visível, com um espectrofotômetro de ultravioleta-visível da THERMO SCIENTIFIC, modelo GENESYS 10S. Para a determinação de cromo hexavalente utilizou-se o método espectrométrico da 1,5-difenilcarbazida, realizando a leitura no comprimento de onda de 540 nm, característico para o procedimento (POHLING, 2009).

4.8.3 Fluorescência de Raios X (FRX)

Para análises de componentes contidos nas amostras de fibra do pseudocaulo de bananeira utilizou-se um espectrômetro de Fluorescência de Raios X da fabricante RIGAKU, modelo ZSX Mini II, capaz de identificar elementos na faixa entre Flúor e Urânio.

4.8.4 Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS)

Para as análises de Espectrometria de Energia Dispersiva utilizou-se um Microscópio Eletrônico de bancada HITACHI, modelo TM 3000, com EDX (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer) para microanálise e mapeamento de elemento de boro ao urânio.

4.8.5 Difração de Raios X (DRX)

As medidas de Difração de Raios X no material calcinado foram realizadas em um Difratorômetro X'Pert PRO MPD, da marca Panalytical, com radiação de cobre com comprimento de onda 1,540598 Å, gerado à 40 kV e 45mA.

4.8.6 Análise Termogravimétrica

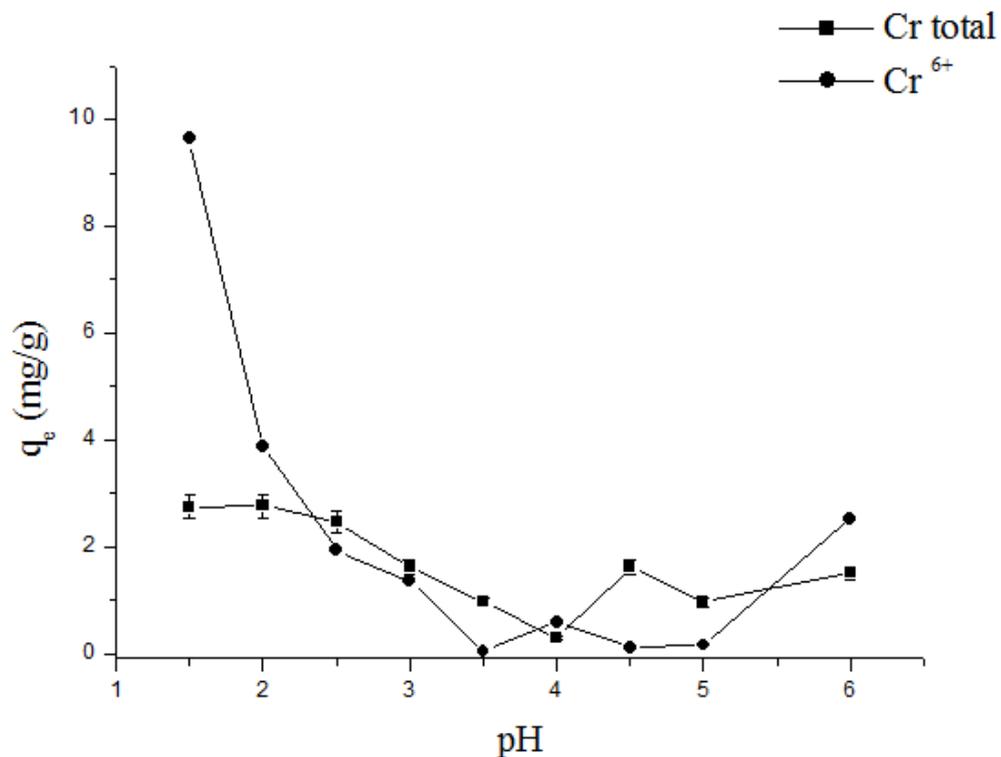
As análises termogravimétricas foram feitas em um Analisador Térmico Shimadzu DTA-TG 60H. O procedimento foi feito em um fluxo de ar sintético de 40 mL / min a uma taxa de aquecimento de 10 °C / min. A análise tem como finalidade avaliar a diferença na degradação térmica da fibra do pseudocaule de bananeira em seu estado natural e após a adsorção do cromo contidos na solução de dicromato de potássio e no Efluente da Indústria de Galvanoplastia.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Efeito do pH

O pH da solução é uma das variáveis mais importantes no processo de remoção de metais tóxicos, principalmente pelo fato de que a especiação do íon metálico na solução ser dependente do mesmo, e a carga dos sítios ativos na superfície do adsorvente poder mudar dependendo desse valor (MELO, 2012). Neste estudo, os experimentos foram conduzidos em um intervalo de pH 1,5 e 6,0. Os dados obtidos no experimento são expressos na Figura 9.

Figura 9 - Efeito do pH na adsorção de íons cromo, em uma solução de 500 mg L⁻¹ de K₂Cr₂O₇, pela fibra do pseudocaulo de bananeira. Vazão de 3 L/min; temperatura: 30°C; tempo de adsorção de 50 minutos.



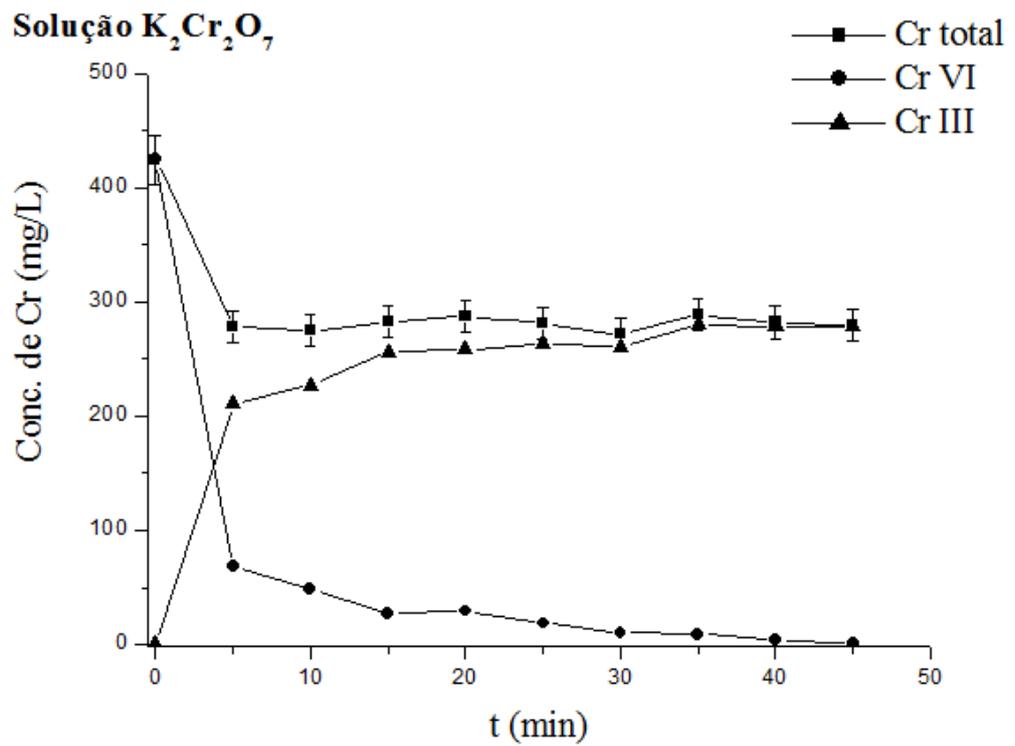
Fonte: próprio autor

Nas análises de espectrofotometria de UV-VIS, que determina a concentração de íons Cr^{6+} , observa-se que todo o cromo hexavalente contido na solução foi adsorvido pela fibra ou reduzido a Cr^{3+} . Observando os resultados obtidos nas análises de espectrometria de absorção atômica, que determina a concentração de cromo total verifica-se que, para concentração de 500 mg L⁻¹, não foi possível a remoção total de cromo durante a adsorção. Presume-se que os íons de cromo trivalente reduzidos permanecem em solução, pois estes são pouco adsorvidos na faixa de pH ao qual a solução é exposta (pH < 2,0).

5.2 Efeito do Tempo de Contato durante a adsorção

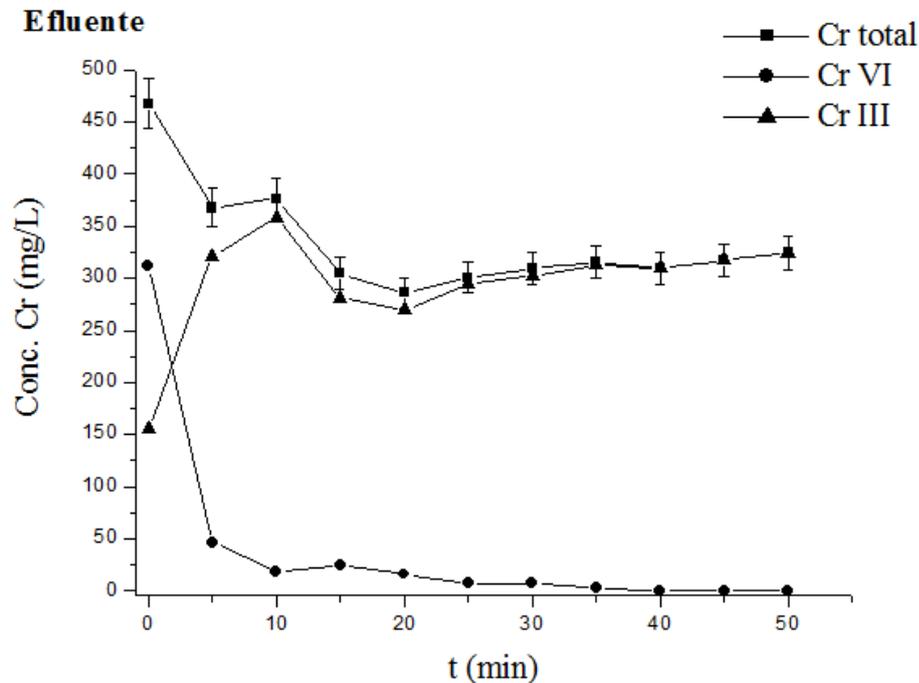
Os resultados dos testes de efeito do tempo de contato durante a adsorção de cromo são expressos nas Figuras 10 e 11.

Figura 10 - Efeito do tempo de contato na adsorção de íons cromo em uma solução de $K_2Cr_2O_7$. Concentração de cromo: 500 mg L^{-1} ; vazão de 3 L/min ; temperatura: 30°C ;



Fonte: próprio autor.

Figura 11 - Efeito do tempo de contato na adsorção de íons cromo no Efluente da indústria de Galvanoplastia. Concentração de cromo: 500 mg L^{-1} ; vazão de 3 L/min ; temperatura: 30°C ; tempo de adsorção de 50 minutos.



Fonte: próprio autor.

Os testes de efeito de contato demonstraram que para a Fibra do Pseudocaulo de bananeira, a remoção de íons cromo hexavalentes, nas condições as quais foram testadas (pH, vazão e temperatura), ocorre nos primeiros 10 minutos de contato e, após esse período se mantém praticamente constante. Avaliando os resultados obtidos para o teste de Cromo total (análise de espectrometria de absorção atômica) observou-se que adsorção de cromo ocorreu nos primeiros 10 minutos e depois se manteve quase que estável até o final do tempo de adsorção. A taxa de cromo total adsorvido foi bem menor que os resultados obtidos para cromo hexavalente. Isso se deve ao fato de parte do cromo VI disperso em solução ser reduzido para cromo III durante o processo de adsorção (BECKER et al, 2013).

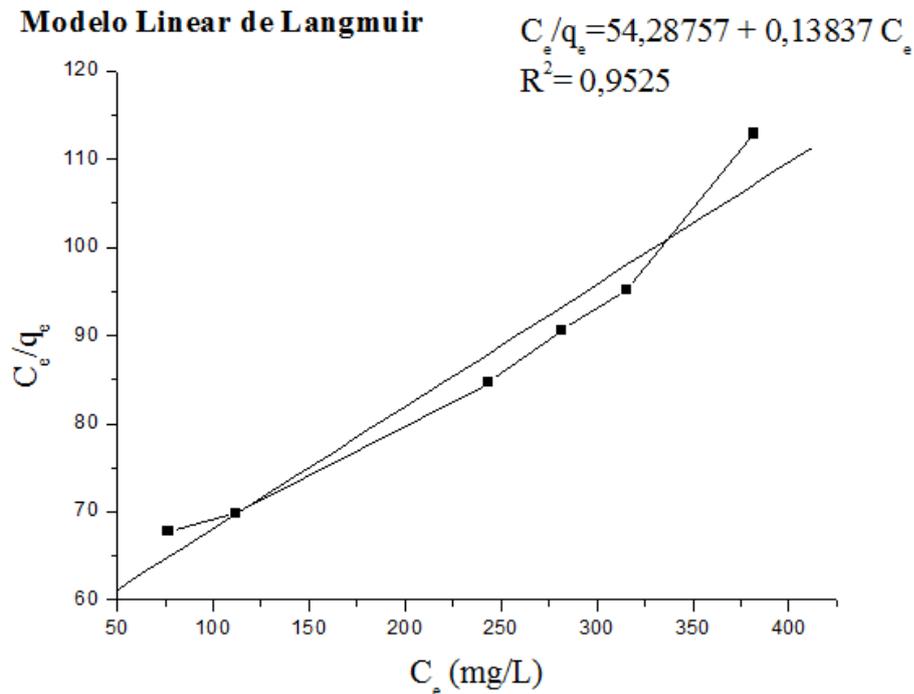
Segundo Silva (2001), o tempo de contato necessário para atingir o equilíbrio entre as fases é influenciado por vários fatores, como por exemplo, o tipo de biomaterial utilizado, o que implica na quantidade de sítios ativos no bioadsorvente, o tamanho e a forma do biomaterial, das formas iônicas presentes em solução e dos tipos de interação entre os íons metálicos e o bioadsorvente.

5.3 Isotermas de Adsorção

Através das isotermas de adsorção avaliamos a eficiência de bioadsorção da fibra do pseudocaule de bananeira durante processo de purificação. Foram realizados dois testes, um para as soluções de $K_2Cr_2O_7$, e outro para o efluente da indústria de galvanoplastia. Utilizou-se diluições de ambas as soluções na faixa de 150 a 400 $mg L^{-1}$ de Cr^{+6} . Os valores de concentração de cromo no equilíbrio (C_e) de adsorção foram aplicados na equação 1 e determinou-se a capacidade de adsorção do biomaterial (q_e).

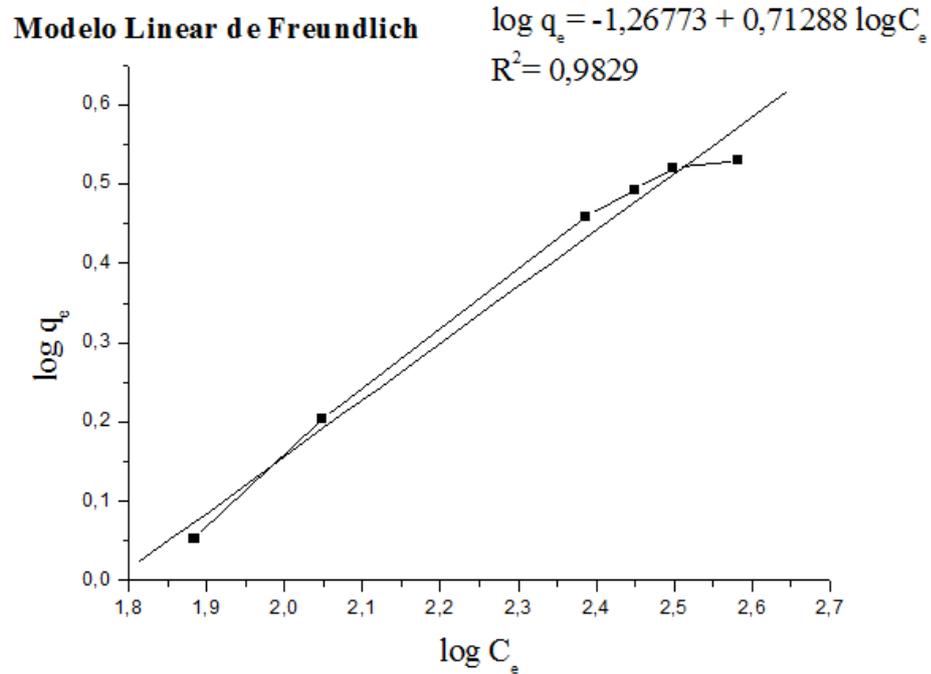
Os dados obtidos experimentalmente foram aplicados aos modelos lineares de Langmuir e Freundlich, no intuito de avaliar se os dados experimentais se ajustam aos modelos de isotermas de adsorção estudados, e assim, avaliar os mecanismos de adsorção envolvidos no processo (Figuras 12, 13, 14 e 15).

Figura 12 - Modelo linear da Isoterma de Langmuir para íons cromo, em soluções de $K_2Cr_2O_7$. Massa do elemento filtrante: 40,0 g; vazão de 3 L/min; temperatura: 30°C; tempo de adsorção de 50 minutos.



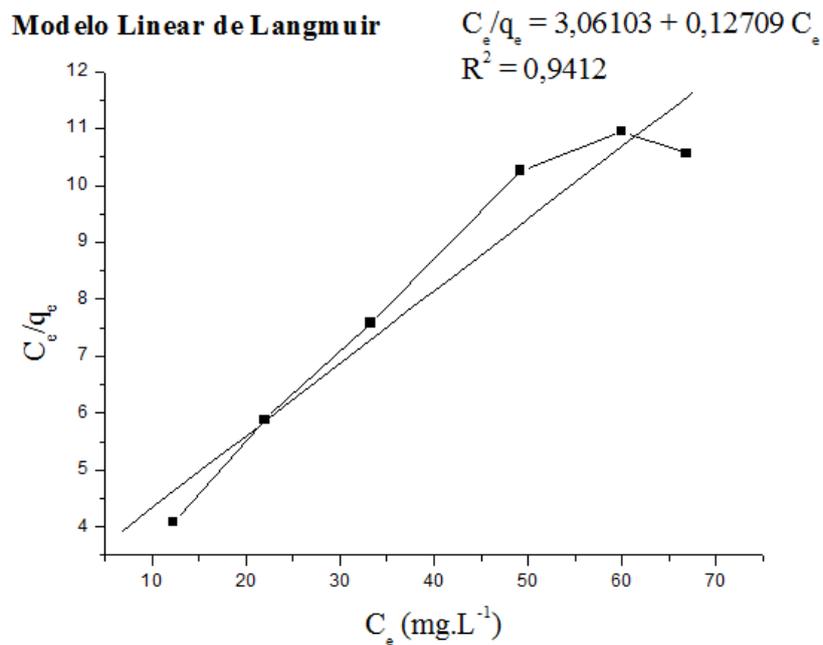
Fonte: próprio autor.

Figura 13 - Modelo linear da Isoterma de Freundlich para íons cromo, em soluções de $K_2Cr_2O_7$. Massa do elemento filtrante: 40,0 g; vazão de 3 L/min; temperatura: 30°C; tempo de adsorção de 50 minutos.



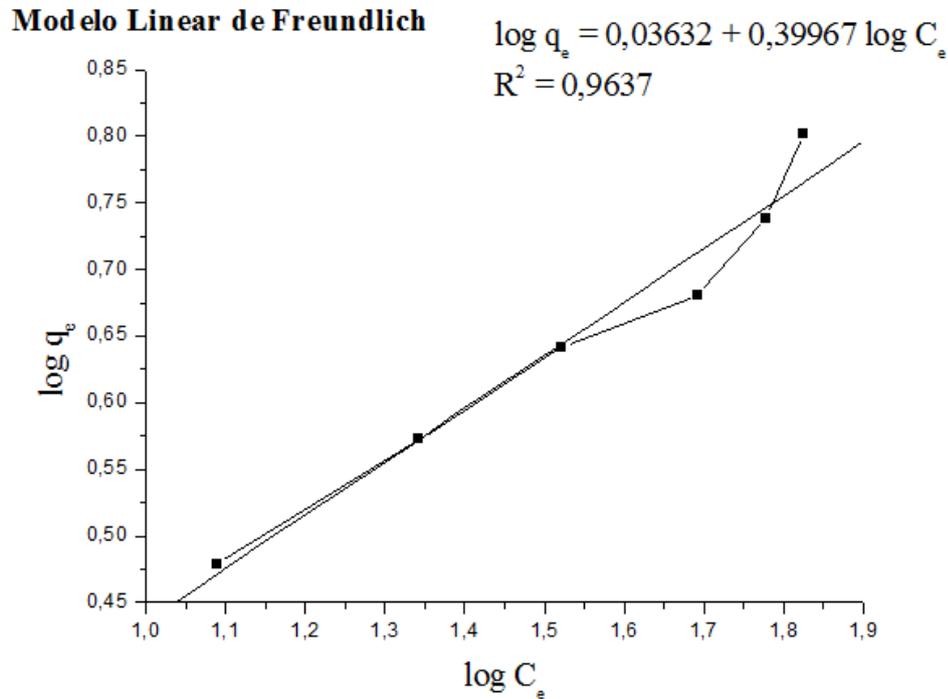
Fonte: próprio autor.

Figura 14 - Modelo linear da Isoterma de Langmuir para íons cromo, no efluente da indústria de Galvanoplastia. Massa do elemento filtrante: 40,0 g; vazão de 3 L/min; temperatura: 30°C; tempo de adsorção de 50 minutos.



Fonte: próprio autor.

Figura 15 - Modelo linear da Isoterma de Freundlich para íons cromo, no efluente da indústria de Galvanoplastia. Massa do elemento filtrante: 40,0 g; vazão de 3 L/min; temperatura: 30°C; tempo de adsorção de 50 minutos.



Fonte: próprio autor.

A isoterma de Langmuir geralmente é empregada em materiais com um número finito de sítios ativos em sua superfície de contato, levando a uma adsorção de monocamada. Os dados experimentais demonstraram ser satisfatórios quanto na adsorção de cromo tanto no teste com a solução contendo $K_2Cr_2O_7$ quanto no efluente da indústria de Galvanoplastia. Os parâmetros da isotermas de Langmuir (quantidade máxima de adsorção q_m , a constante de equilíbrio K_L e o coeficiente de regressão linear R) são expressos na Tabela 3.

Tabela 3 - Parametros de Adsorção para as isotermas lineares de Langmuir e Freundlich, para a adsorção de cromo hexavalente pela fibra do pseudocaulo de bananeira, em soluções de $K_2Cr_2O_7$ e no efluente da indústria de Galvanoplastia.

Solução $K_2Cr_2O_7$				Efluente			
Freundlich		Langmuir		Freundlich		Langmuir	
K_f	0,054	q_m (mg g ⁻¹)	7,22	K_f	1,087	q_m (mg g ⁻¹)	7,87
n	1,403	K_L	$2,549 \cdot 10^{-3}$	n	2,502	K_L	0,041
R^2	0,9829	R^2	0,9525	R^2	0,9637	R^2	0,9412

Os valores de q_m obtidos nos modelos lineares de Langmuir para a solução de dicromato de potássio e para o efluente industrial mostra a capacidade de carga de cromo hexavalente pela fibra de pseudocaule de bananeira. A capacidade máxima de adsorção de cromo hexavalente obtida nos dois experimentos foi de $7,22 \text{ mg g}^{-1}$ e $7,87 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente.

As isotermas de Freundlich permitem um processo de adsorção infinito de um adsorbato sobre uma superfície adsorvente, e é aplicada em certas situações onde ocorre a adsorção em multicamadas, levando em conta as possíveis interações entre as moléculas adsorvidas, por adsorventes com superfícies heterogêneas.

A constante de adsorção de Freundlich, K_f , está relacionada com a capacidade de adsorção do adsorbato e $1/n$ indica a intensidade de adsorção (MELO, 2012). A literatura indica que a adsorção é favorável quando $1 < n < 10$. O valor de n expresso na Tabela 4 para todos os íons foi maior do que 1,00, indicando que adsorção foi favorável.

Comparando os valores de R^2 obtidos nas isotermas lineares de adsorção, observou-se que os resultados experimentais de adsorção de cromo hexavalente, tanto nos experimentos realizados com $K_2Cr_2O_7$ quanto com o efluente da indústria de Galvanoplastia, melhor se adequaram ao modelo linear de Freundlich, obtendo valores de R^2 igual a 0,9829 para a solução de dicromato de potássio e 0,9637 para o efluente industrial. Os valores do coeficiente de determinação (R^2) próximos de 1,00 indicam melhor adequação dos dados experimentais com os modelos lineares propostos.

O comportamento observado nos experimentos pode ser justificado levando em consideração a composição da camada superficial do material bioadsorvente, pois possuem vários grupos funcionais ativos e distribuídos de forma não uniforme, o que leva a diferentes níveis de energia de adsorção (RODRIGUÊZ, 2011). A quimiossorção ocorre nos sítios de adsorção com maiores níveis de energia que tendem a formar ligações químicas fortes. Em contrapartida, os sítios ativos de menor energia beneficiam as ligações fracas como forças de van der Waals ou interações eletrostáticas, principal característica da fisiossorção.

Os resultados de capacidade de adsorção de cromo hexavalente obtidos nos experimentos anteriores se assemelham a experimentos realizados com outros tipos de bioadsorvente relatados na literatura (Tabela 4).

Tabela 4 - Capacidade de adsorção de cromo de vários adsorventes*.

Bioadsorvente	q _e (mg/g)		Referencias
	Cr (VI)	Cr (III)	
Junco	1,66	7,18	(ELANGO VAN et al, 2008)
Sabugo de milho	3	-	(FARAJZADEH, 2004)
Palha de arroz	3,15	-	(GAO et al, 2008)
Flor de palmeira	4,9	6,24	(ELANGO VAN et al, 2008)
Bagaço de cana	5,75	-	(FARAJZADEH, 2004)
Fibra do pseudocaulo de bananeira	7,8	-	Proprio Trabalho
Folhas de mangue	8,87	2,63	(ELANGO VAN et al, 2008)
Carvão ativo derivado de casca de coco	10,88	-	(MUNGASAVALLI et al, 2007)
Bagaço de caju	Cr total: 11,43	-	(FARAJZADEH, 2004)
Torta de <i>jatropha</i>	11,75	-	(FARAJZADEH, 2004)
<i>Aspergillus niger</i>	Cr Total: 15,2	-	(GARG et al, 2008)
Carvão ativo comercial	15,47	-	(MUNGASAVALLI et al, 2007)
Casca de eucalipto	45	-	(NAKANO et al, 2001)
Farelo de trigo	-	93	(SARIN, 2006)

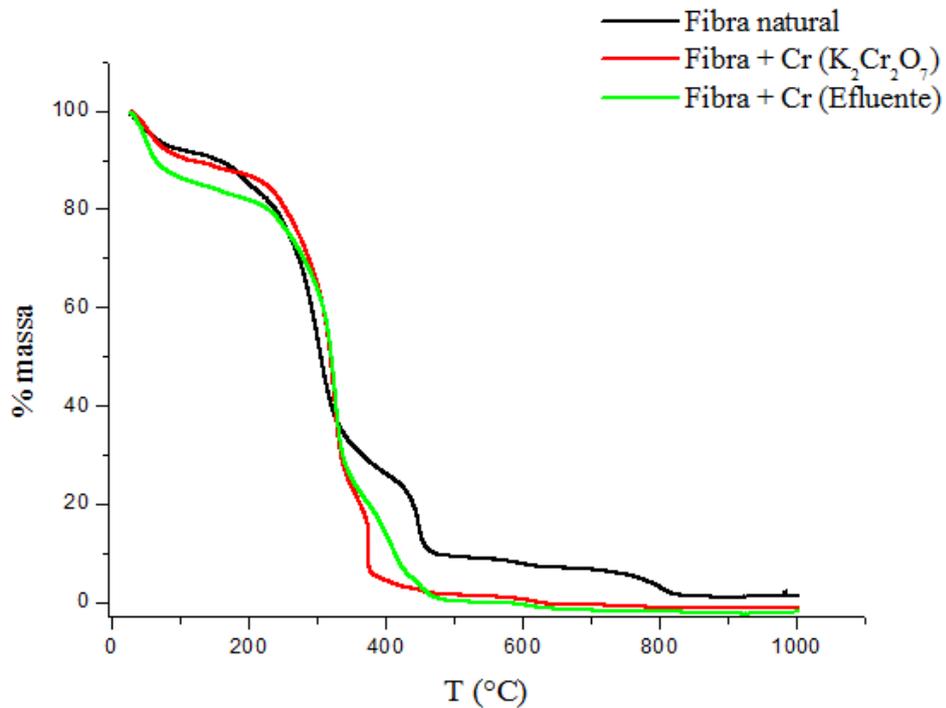
*Os experimentos citados utilizaram soluções preparadas a partir de reagentes P.A. como fonte de cromo (III) e (VI).

Através dos dados obtidos para a capacidade máxima de adsorção, estima-se que para a remoção de cromo de 1 L de solução de efluente da indústria de galvanoplastia em sua concentração real (de 100 a 400 g de Cr por litro de efluente), serão necessários em média 20 kg de fibra de pseudocaulo de bananeira.

5.4 Análise termogravimétrica

Observando as curvas termogravimétricas das três amostras analisadas (fibra natural, fibra com cromo proveniente da solução de $K_2Cr_2O_7$ e fibra com cromo proveniente do efluente industrial) notaram-se três etapas de decomposição térmica dos materiais. A primeira etapa de decomposição, que ocorre a 100°C, é atribuída à perda de água contida na fibra do pseudocaulo de bananeira. A segunda e a terceira etapa, que ocorrem a 200-350 °C e 350-450 °C, respectivamente, são resultados da decomposição da lignina celulose e da hemicelulose, polissacarídeos que compõem a biomassa. As moléculas de hemicelulose e celulose se decompõem a temperaturas menores que 350°C, enquanto que a lignina, devido a sua estrutura altamente reticulada, decompõe na faixa de temperatura entre 350 e 450 °C (PEREIRA, 2013).

Figura 16 - Análise Termogravimétrica da fibra do pseudocaule de bananeira antes e depois dos experimentos de adsorção de Cromo.



Fonte: próprio autor.

Porém, em comparação com a fibra natural, as fibras utilizadas nos dois ensaios de adsorção de cromo possuem rápida decomposição térmica acima de 350 °C. Durante o experimento, as soluções contendo cromo possuem seu pH regulado para 1,5. O meio ácido ao qual o elemento filtrante é exposto influencia na quebra de ligações das moléculas de lignina, celulose e hemicelulose.

5.5 Fluorescência de Raios X

Determinou-se a composição percentual elementar do material bioadsorvente antes e depois dos ensaios de adsorção através de análises de Fluorescência de Raios X. A composição elementar das amostras de fibra do pseudocaule de bananeira previamente calcinada, obtidas através da análise de Fluorescência de Raios X está expressa na Tabela 6.

Comparando o resultado da análise elementar obtida para a fibra natural com os resultados de FRX obtidos para fibra após a adsorção das soluções contendo cromo observa-se a redução no percentual de K, Mg, Na e Cl, e o acréscimo de Cr na composição. Elementos como o potássio e o cloro são comumente encontrados no pseudocaule da bananeira (PEREIRA, 2013). Durante a adsorção, os íons cromo ocuparam os sítios de adsorção antes preenchidos pelos íons potássio, magnésio sódio e cloreto.

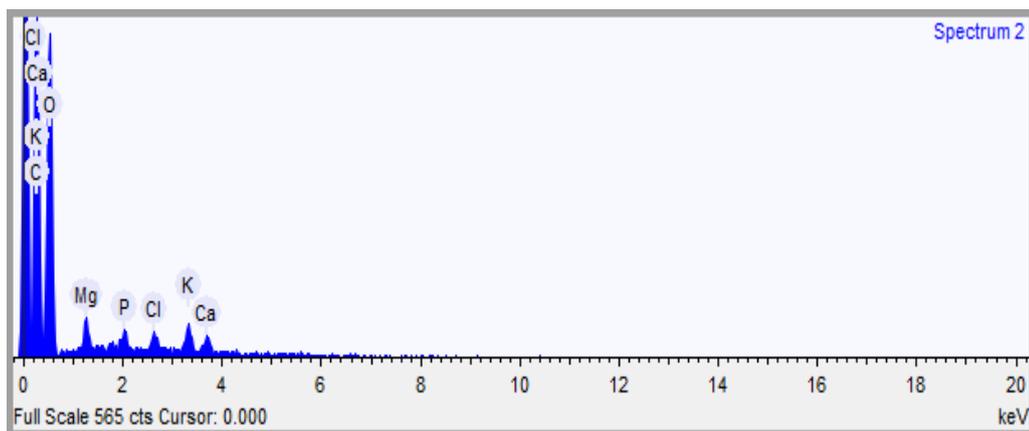
Tabela 5 - Porcentagem de elementos encontrados por Fluorescência de Raios-X, nas amostras de Fibra do Pseudocaulo da Bananeira após calcinação do material, antes e depois da adsorção de íons cromo na solução de $K_2Cr_2O_7$ e no efluente da indústria de Galvanoplastia.

Elementos	Fibra Natural	Fibra + Cr (Solução)	Fibra + Cr (Efluente)
Ca	23,121	23,236	26,934
Cr	-	27,911	29,472
K	37,981	23,292	14,8559
Mg	8,8979	-	-
Na	1,6565	-	-
Si	1,2944	5,3162	7,6529
P	5,4267	3,1433	3,5605
Al	0,3009	1,751	1,0019
Cl	20,735	14,5595	11,1695
S	0,4372	0,3848	0,2971
Fe	0,1028	0,2105	0,3844
Sr	-	0,1392	0,2804
Zn	0,0465	0,0558	-
Ni	-	-	2,5792
Cu	-	-	1,8122

5.6 Análise de Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS)

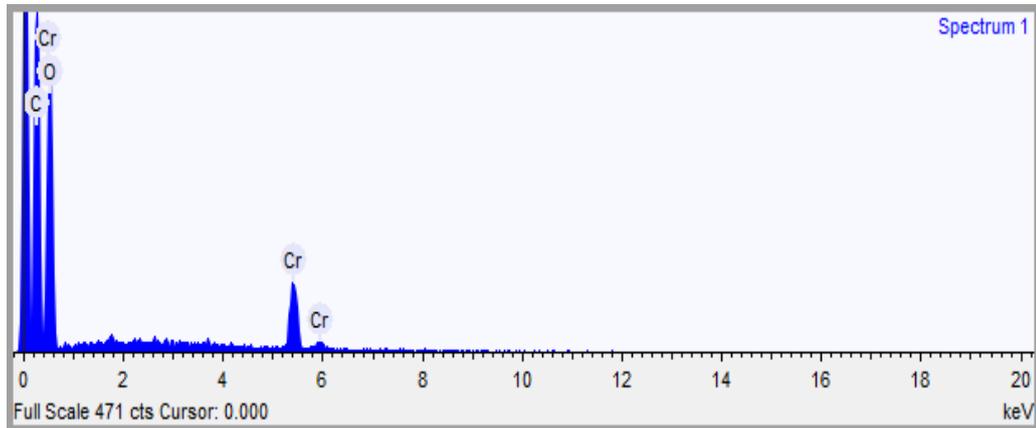
Os espectros obtidos nas análises de EDS para a fibra do pseudocaulo de bananeira antes da adsorção e depois da adsorção de cromo da solução de $K_2Cr_2O_7$ e do efluente da indústria de Galvanoplastia são expressos nas Figuras 17, 18 e 19.

Figura 17 - Espectro de EDS da fibra do pseudocaulo de bananeira.



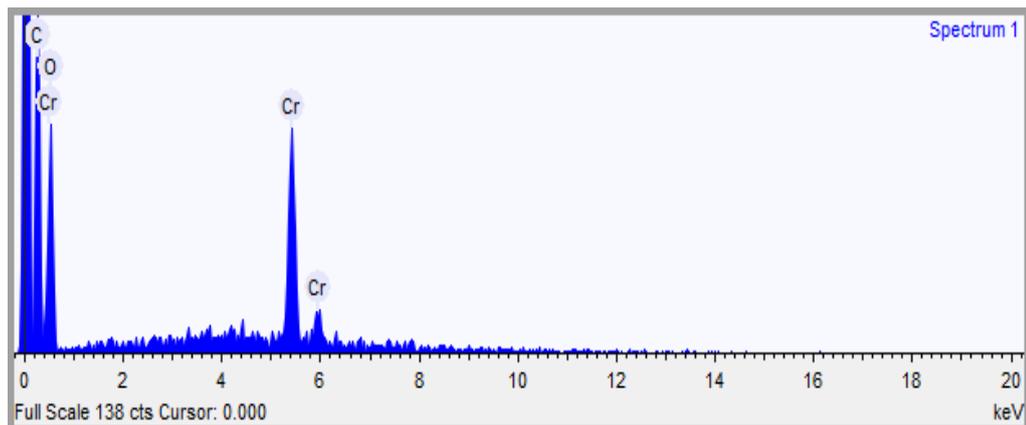
Fonte: próprio autor.

Figura 18 - Espectro de EDS da fibra do pseudocaulo de bananeira após a adsorção de cromo em um solução de $K_2Cr_2O_7$ de concentração 500 mg L^{-1} .



Fonte: próprio autor.

Figura 19 - Espectro de EDS da fibra do pseudocaulo de bananeira após a adsorção de cromo no efluente da indústria de Galvanoplastia diluído a uma concentração de 500 mg L^{-1} .



Fonte: próprio autor.

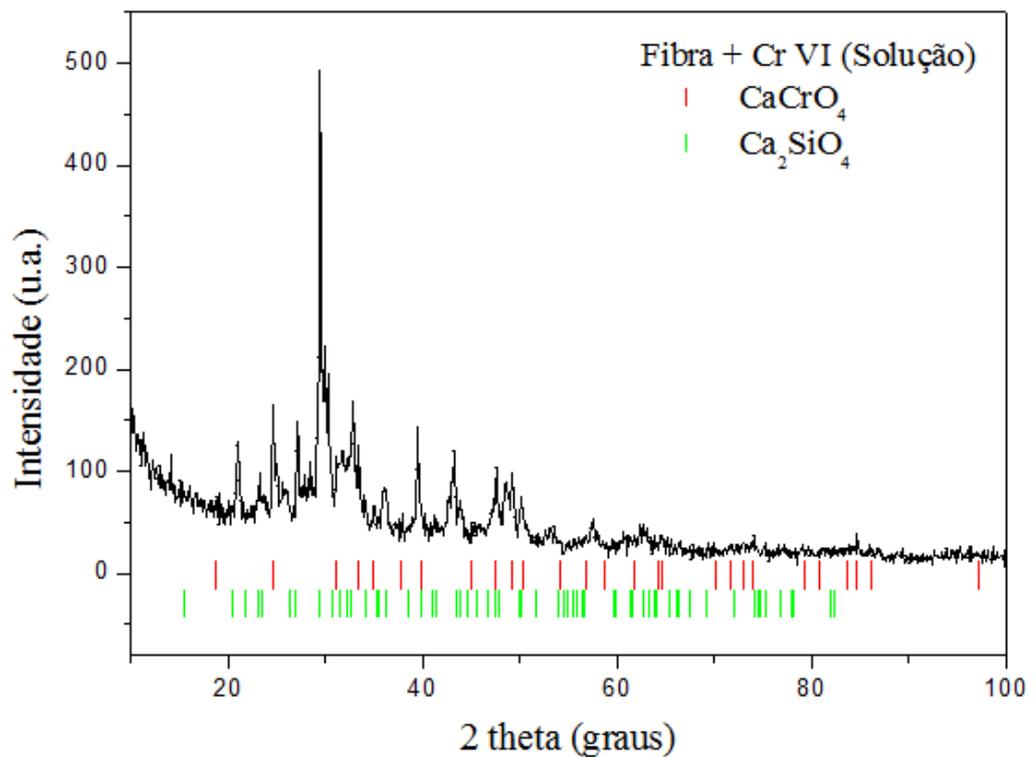
No espectro referente à fibra natural, obteve apenas a identificação dos elementos Ca, K, Cl, Mg e P. Os percentuais obtidos para cada elemento foi, respectivamente, 21,099, 32,179, 12,962, 20,513 e 13,297 %. Os elementos citados anteriormente também foram identificados nas análises de Fluorescência de Raios X. Para as análises feitas com a fibra após a adsorção de cromo nos ensaios com a solução de 500 mg L^{-1} de $K_2Cr_2O_7$, o cromo foi identificado, demonstrando um percentual elementar de 10,161 % e, para a fibra após a adsorção de cromo no efluente da indústria de Galvanoplastia, a porcentagem de cromo detectada no espectro de EDS foi de 28,257 %. Levando em consideração que a análise de EDS é feita de forma pontual, os percentuais de cromo em ambas as amostras se assemelham aos

encontrados nas análises de Fluorescência de Raios X. As análises são classificadas como semi-quantitativas, mas atestam que o cromo foi de fato depositado sobre a superfície do biomaterial.

5.7 Difração de Raios-X (DRX)

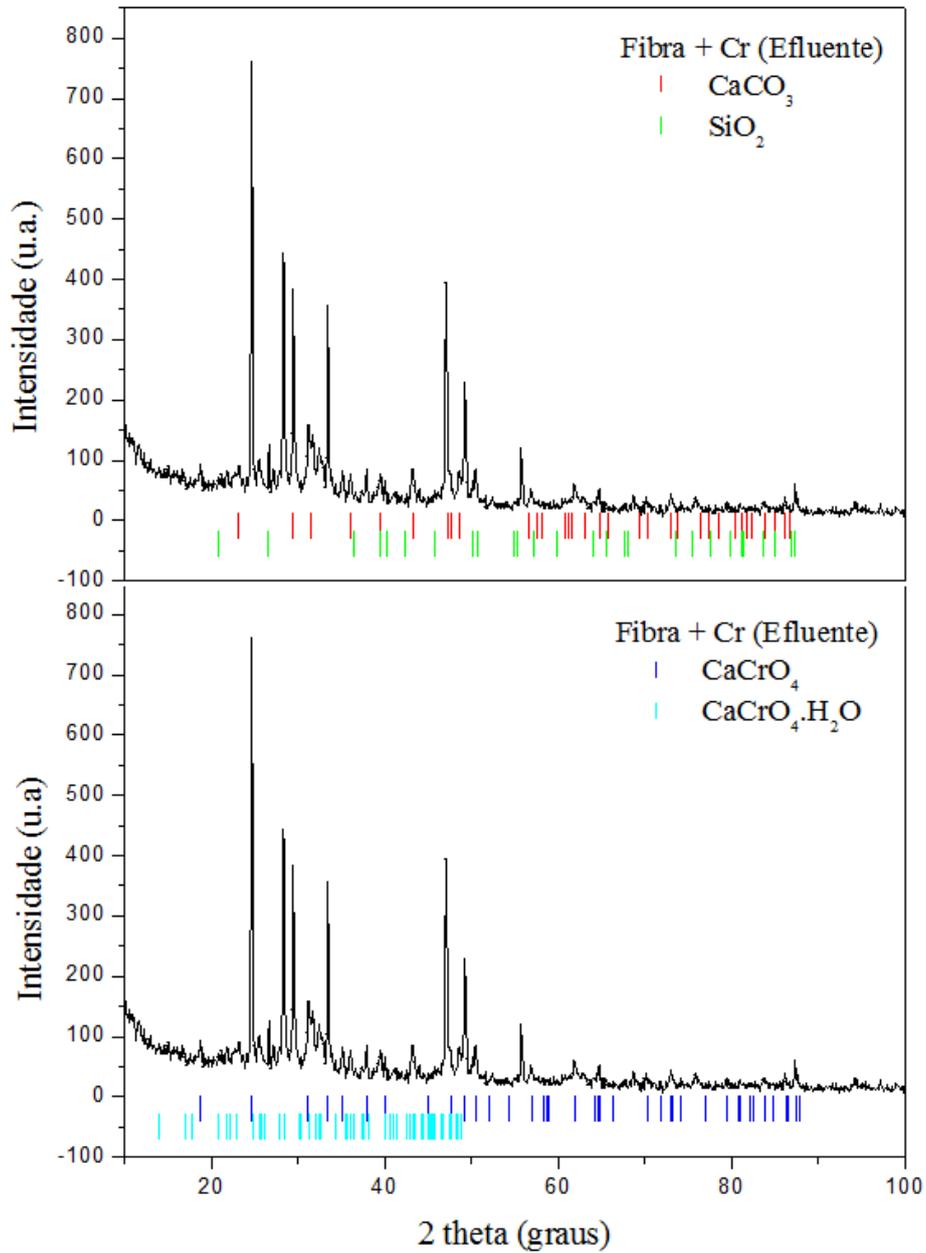
A difração de Raios-X foi utilizada para avaliar os compostos obtidos após calcinação do material bioadsorvente após a adsorção de cromo. Os difratogramas obtidos para as amostras calcinadas de fibra do pseudocaule de bananeira carregada de cromo nos experimentos de bioadsorção com uma solução de Cromo (VI) e com o efluente da indústria de galvanoplastia nas concentrações de 500 mg L^{-1} são expresso nas Figuras 20 e 21.

Figura 20 - Difratograma da amostra de fibra de pseudocaule de bananeira, após a adsorção de cromo na solução de Cr VI. A amostra foi calcinada a 700°C para a realização da medida.



Fonte: próprio autor.

Figura 21 - Difratomogramas da amostra de fibra de pseudocaule de bananeira, após adsorção de cromo no efluente da indústria de galvanoplastia. Em destaque, padrões de Ca e Si identificados na amostra (acima) e padrões referentes ao cromo adsorvido (abaixo).



Fonte: próprio autor.

No difratograma da amostra calcinada contendo cromo hexavalente observou-se uma fase de Ca_2SiO_4 (Figura 20), referente ao Cálcio e o Silício identificado nas análises de FRX. Também foi identificada uma fase contendo cromo hexavalente (CaCrO_4). Na identificação de fases feita no difratograma da amostra contendo cromo adsorvido no efluente industrial, foram detectados compostos de cromo hexavalente, nas formas CaCrO_4 e

CaCrO₄.H₂O (Figura 21). Também foram identificadas fases referentes ao Cálcio (CaCO₃) e ao Silício (SiO₂/quartzo), ambos identificados nas análises de Fluorescência de Raios-X e no EDS.

6 CONCLUSÃO

A avaliação da influência do pH na adsorção mostrou que em meio ácido, há maior remoção de cromo em solução. A acidez das soluções carrega positivamente a superfície do adsorvente, favorecendo a adsorção de espécies aniônicas (CrO_4^{2-} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

As análises das Isotermas de Adsorção por método linear mostraram que os dados experimentais foram melhores descritos pelo modelo de Freundlich, levando em consideração os valores de R obtidos no estudo. Avaliando os resultados obtidos para capacidade máxima de adsorção da fibra de pseudocaule de bananeira, o material mostrou resultados satisfatórios na remoção de cromo em solução, comparando com outros bioadsorventes.

O uso do elemento filtrante em um sistema de purificação demonstra eficiência na remoção de íons metálicos, apesar de ainda ser grande a relação de quantidade de fibra natural usada para quantidade de cromo removido da solução.

REFERÊNCIAS

- ABNT – **Associação Brasileira de Normas Técnicas**, Norma Brasileira NBR 10.004: Classificação de Resíduos, 2004.
- ALVES, C. R. R. **Obtenção de uma liga de ferro cromo de alto teor de carbono a partir das cinzas da incineração de aparas de couro**. 2007. 103 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Mineral/Metalurgia Extrativa) - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.
- AUGUSTO FILHA, V. L. S., **Sílicas mesoporosas SBA-15 modificadas com aminas cíclicas - síntese, caracterização e adsorção de cátions**. 2011. 162f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.
- AZEVEDO, F.A.; CHASIN, A.A.M. (eds). **Metais: Gerenciamento da toxicidade**. São Paulo, Editora Atheneu, 2003. 554p.
- BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**, s.l., v. 97, p.219-243, Fevereiro, 2003.
- BARRAGÁN, C. **Situación Ambiental del Sector de Recubrimiento de Metales – Galvanoplastia- en Chile, Colombia y Ecuador**. Promoción de la Pequeña Empresa Ecoeficiente Latinoamericana, Colombia, 1997. 28p.
- BARROS, A. J.; PRASSAD, S.; LEITE, V. D. The Process of the Biosorptions of Heavy Metals in Bioreactors loaded with Sanitary Sewage Sludge. **Brazilian Journal Chemical Engineering**, s.l., v. 23, n. 2, p. 153-162, Abril - Junho, 2006.
- BASHA, S.; MURTHY, Z. V. P.; JHA, B. Sorption of Hg (II) onto Carica papaya: Experimental studies and design of batch sorber. **Chemical Engineering Journal**, s.l., v. 147, n. 2-3, p. 226–234, Abril, 2009.
- BECKER, H. MATOS, R. F. SOUZA, J. A. LIMA, D. A. SOUZA, F. T. C. LONGHINOTTI, E. Pseudo-Stem Banana Fibers: Characterizations and Chromium Removal. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**. s.l., v. 5, n. 3, p. 164-170, Julho – Setembro, 2013.
- AZEVEDO, B. S. M.; RIZZO, A. C. L.; LEITE, S. G. F.; SOBRAL, L. G. S.; REICHWALD, D.; WALCHAN, G. M. **Utilização da fibra da casca de coco verde como suporte para a formação de biofilme visando o tratamento de efluentes**. Rio de Janeiro, CETEM/MCT, 2008.
- BILBA, K.; ARSENE, A. M.; OUENSANGA, A. Study of banana and coconut fibers: Botanical composition, thermal degradation and textural observation. **Bioresource technology**, s.l., v. 98, p 58-68, 2007.

BONIOLO, M. R.; YAMAURA, M.; MONTEIRO, R. A. Biomassa Residual para Remoção de Íons Uranilo. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, p. 547-551, 2010.

BROOKS, Robert R. **Plants that Hyperaccumulate heavy metals**, Cab International, New York, USA, 1998.

CHUBAR, N., CARVALHO, J.R., NEIVA, M.J. Cork biomass as biosorbent for Cu (II), Zn (II) and Ni(II). **Colloids and Surfaces A**, *s.l.*, v. 230, p. 57-65, 2004.

CONAMA - Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011, Dispõe sobre as Condições e Padrões de Lançamentos de Efluentes. Diário Oficial da União. Brasília. 2011.

CPRH, COMPANHIA PERNAMBUCANA DO MEIO AMBIENTE. **Roteiro Complementar de Licenciamento e Fiscalização: Tipologia Galvanoplastia**. Recife, CPRH/GTZ. 2001.

ELANGO VAN, R. PHILIP, L. CHANDRARAJ, K. Biosorption of chromium species by aquatic weeds: Kinetics and mechanism studies. **Journal of Hazardous Materials**, *s.l.*, v. 152, n. 1, p. 100-112, 2008.

ELANGO VAN, R. PHILIP, L. CHANDRARAJ, K. Biosorption of hexavalent and trivalent chromium by palm flower (*Borassus aethiopum*). **Chemical Engineering Journal**, v. 141, n. 1-3, 2008, p. 99-111, 2008

FARAJZADEH, M. MONJI, A. Adsorption characteristics of wheat bran towards heavy metal cations. *Separation and Purification Technology*, *s.l.*, v. 38, n. 3, p. 197-207, 2004

GAO, H. LIU, Y. ZENG, G. XU, W. LI, T. XIA, W. Characterization of Cr (VI) removal from aqueous solutions by a surplus agricultural waste-rice straw. *Journal of Hazardous Materials*, *s.l.*, v. 150, n. 2, p. 446-452, 2008.

GARG, U.K. KAUR, M.P. GARG, V.K. SUD, D. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass *Journal of Hazardous Materials*, *s.l.*, v. 140 n. 1, p. 60-68, 2008

GOLIN, D. M. **Remoção de chumbo de meios líquidos através de adsorção utilizando carvão ativado de origem vegetal e resíduos vegetais**. 2007. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambientais, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2007.

GONÇALVES, M. M. **Balanco Mineral Brasileiro** - Edição 2001. DNPM / MME – Brasília / DF.

HARRIS, Daniel C. **Análise química quantitativa**. 7. ed. Rio de Janeiro, LTC, c2008. xxiii, 868 p.

JENKINS, R. *et al.* - **Quantitative X-ray Spectrometry**. Nova Iorque, Marcel Dekker, 1981, 588 p.

JIANG, Y.; PANG, H.; LIAO, B. Removal of copper (II) ions from aqueous solution by modified *Bagase*. **Journal of Hazardous Materials**, *s.l.*, v. 164, p. 1-9, May, 2009.

LIMA, A. C. **Avaliação da remoção de Cr (III) empregando o pseudocaule de bananeira (*Musa paradisíaca*) como bioadsorvente**. 2013. 68f, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

LUZ, A. B. SAMPAIO, J. A. FRANÇA, S. C. A. **Tratamento de Minérios**. 5 ed. Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia Mineral, 2010, 946p.

MEDEIROS, A. M. L. **Síntese e caracterização estrutural de nanopartículas de Cr₂O₃ obtidas por sol-gel protéica**. 2007. 86 f, Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

MEDEIROS, T. C. MARTINS, F. I. C. NASCIMENTO, R. F. GOMES, M. G. Estudo das Propriedades do Pseudofruto do Cajueiro na Adsorção de Cr (VI). **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, *s.l.*, v. 5, n. 3, p. 192-205, 2013.

MELO, D. Q. **Remoção de Cu²⁺, Cd²⁺ e Zn²⁺ utilizando esferas de sílica funcionalizada com EDTA: estudo em batelada e coluna**. 2012. 75f. Dissertação (mestrado em Química) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

MOREIRA, D. **Desenvolvimento de Adsorventes Naturais para Tratamento de Efluentes de Galvanoplastia**. 2010. 79f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Programa de Pós-graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2012.

MUNGASAVALLI D. P. VIRARAGHAVAN, T. JIN, Y.C. Biosorption of chromium from aqueous solutions by pretreated *Aspergillus niger*: Batch and column studies. **Colloids and Surfaces A**, 2007, *s.l.*, v. 301, n. 1-3, p. 214-223.

NAKANO, Y. TAKESHITA K. TSUTSUMI, T. Adsorption mechanism of hexavalent chromium by redox within condensed-tannin gel. **Water Res.**, *s.l.*, v. 35, n. 2, p. 496-500, Fevereiro, 2001.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* **ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.

NOELINE, B. F.; MANOHAR, D. M.; ANIRUDHAN, T. S. Kinetic and equilibrium modelling of head (II) sorption from water and wastewater and polymerized banana stem in a batch reactor. **Separation and Purification Technology**, *s.l.*, v 45, p. 131-140, 2005.

OBOH, I, ALUYOR, E. e AUDU, T. Biosorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions Using a Biomaterial. **Leonardo Journal of Sciences**, Nigeria, n. 14, p. 58 – 65, Janeiro - Junho, 2009.

OLIVEIRA, V. V. **Novos adsorventes derivados de sílica gel modificada com aminas e glutaraldeído**. 2008. 68f. Dissertação (mestrado em Química) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

PEJIC, B.; VUKCEVIC, M.; KOSTIC, M.; SKUNDRIC, P. Biosorption of heavy metal ions from aqueous solutions by short hemp fibers: Effect of chemical composition. **Journal of Hazardous Materials**, *s.l.*, n. 164, p 146–153, Maio, 2009.

PARK, D. et al. Reduction of Hexavalent Chromium with the Brown Seaweed Ecklonia Biomass. **Environmental and Science Technology**, *s.l.*, v. 38, p. 4860 - 4864. 2004.

PEDROTI, M. MISTURA, C. M. **Avaliação de Aspectos e Impactos Ambientais dos Processos Produtivos de uma Metalurgia de Pequeno Porte**. Revista CIATEC – UPF, v. 2, n. 2, p.22-45, 2010.

PEREIRA, A. L. S. CORDEIRO, E. M. S. NASCIMENTO, D. M. MORAIS, J. P. S. SOUZA, M. S. M. ROSA, M. F. **Extração e Caracterização de Nanocelulose de Fibras do Pseudocaule da Bananeira**. V Congresso Norte-Nordeste de Pesquisa e Inovação, Maceió, 2010.

POHLING, R. **Reações químicas na análise de água**. Fortaleza: Arte Visual, 2009.

PONTES, H. A. **Apostila de tratamento de efluentes líquidos de Galvanoplastia**. Universidade Federal do Paraná, 2003, 85p.

REMOUNDAKI, E. A systematic study of chromium solubility in the presence of organic matter: consequences for the treatment of chromium-containing wastewater. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, *s.l.*, v. 82, p. 802-808. 2007.

ROCHA, O. R. S. NASCIMENTO, G. E. CAMPOS, N. F. SILVA, V. L. DUARTE, M. M. M. B. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 35, n.7, 2012.

RODRIGUÊS, N. F. M. **Adsorção dos corantes têxteis Violeta Brilhante Remazol e Turquesa Remazol pelo pseudocaule de bananeira (Musa ssp)**. 2011. 98f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2011.

SARIN, V. PANT, K. K. Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark. **Bioresource Technology**, *s.l.* v. 97, p. 15–20, 2006.

SILVA, A. F. M. LIMA, I. O. SILVA, J. A. G. REIS, L. G. **Estação Didática de Tratamento de Efluentes**. Projeto de Equipamentos, Escola SENAI, 2007. 20p.

SILVA, F. M.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S. Adsorção do corante têxtil Azul de Remazol R por pseudocaule da bananeira (Musa sp). **Caderno de Pesquisa**, São Luís, v. 17, n. 3, 2010.

SILVA, P. T. S. **Extração e Recuperação do Cromo em Resíduo Sólido de uma Indústria de Galvanoplastia**. 2002. 86 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2002.

SOFFNER, M. L. A. P. **Produção de polpa celulósica partir de engaço de bananeira**. 2001. 56 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola Superior "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2001.

SOUSA, F. W.; OLIVEIRA, A. G.; RIBEIRO, P. J.; ROSA, M. F.; KEUKELEIRE, D.; NASCIMENTO, R. F. Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology. **Journal of Environmental Management**, *s.l.* v. 91, n. 8, , p. 1634-1640, August, 2010.

VAZ, L. **Performance do Processo de Coagulação/Floculação no Tratamento do Efluente Líquido Gerado na Galvanoplastia**. 2009. 100f. Dissertação de Mestrado de (Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2009.

VEIT, M. T.; SILVA, E. A.; FAGUNDES-KLEN, M. M.; TAVARES, C. R. G.; GONÇALVES, G. C. Biossorção de níquel e cromo de um efluente de galvanoplastia utilizando alga marinha pré-tratada em coluna. **Acta Scientiarum. Technology (Online)**, *s.l.* v. 31, p. 175-183, 2009.

VIEIRA, R. H. S. F. VOLESKY, B. Biosorption: a solution to pollution? **Internatl. Microbiol.** *s.l.* v. 3, p. 17-24, 2000.

VOLESKY, B. Advances in biosorption of metals: selection of biomass types. **Microbiology Reviews**, *s.l.* v. 14, p. 291-302, 1994.