



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



BIOSSORÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE EM CASCAS DE FRUTAS

TACIANA SOARES DO CARMO

UBERLÂNDIA – MG

2013



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



BIOSSORÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE EM CASCAS DE FRUTAS.

Taciana Soares do Carmo

Orientador: Dr. Moilton Ribeiro Franco Júnior (UFU)

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

UBERLÂNDIA – MG

2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG - Brasil

C287b Carmo, Taciana Soares do, 1984-
Biossorção de cromo hexavalente em cascas de frutas / Taciana Soares
do Carmo. - 2013.
96 f. : il.

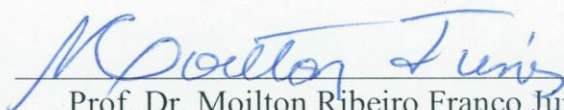
Orientador: Moilton Ribeiro Franco Júnior.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Progra-
ma de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Inclui bibliografia.

1. Engenharia química - Teses. 2. Adsorção - Teses. 3. Cromo - Teses.
I. Franco Júnior, Moilton Ribeiro. II. Universidade Federal de Uberlândia.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

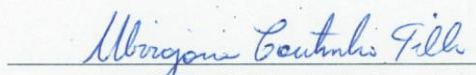
CDU: 66.0

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE TACIANA SOARES DO CARMO
SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE
DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
ENGENHARIA QUÍMICA, EM 23/07/2013.

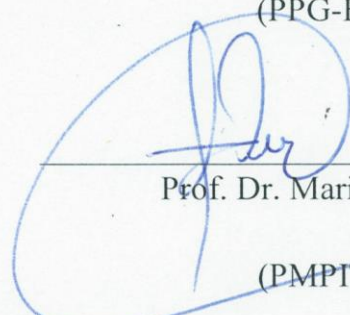
BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. Moilton Ribeiro Franco Junior

(Orientador - PPG-EQ/UFU)


Prof. Dr. Ubirajara Coutinho Filho

(PPG-EQ/UFU)


Prof. Dr. Mario Sérgio da Luz

(PMPIT/UFTM)

Dedico este trabalho a todos,
que direta ou indiretamente me
ajudaram a torna-lo possível.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus pelo dom da vida e discernimento, e por me manter firme apesar das dificuldades e ter me dado a graça de mais uma conquista.

Aos meus pais, José Vanderlei e Iara, e aos meus irmãos Tatiane e Tarcísio, o meu profundo agradecimento pelo amor e confiança dedicados a mim, ao longo de minha formação pessoal e profissional. Vocês são tudo em minha vida. Agradeço a minha mãe também pela dedicação com a qual coletou e secou as cascas que foram utilizadas nos experimentos.

Agradeço ao Geraldo, pelo companheirismo, paciência, apoio, força e incentivo incondicionais.

Ao Prof. Moilton Ribeiro Franco Júnior pela orientação, por toda a dedicação, paciência e confiança empregadas durante estes dois anos de convívio.

A todos os professores da FEQUI que contribuíram direta ou indiretamente em minha formação, só tenho a agradecer, pois sempre fui recebida de braços abertos por todos, seja para me ajudar em questionamentos ou usos de equipamentos. Em especial agradeço a professora Miriam Maria de Resende, que foi muito presente neste trabalho.

Aos colegas, pelos momentos compartilhados e amizade ímpar. À Maria Aparecida e demais colegas de núcleo pela ajuda nos experimentos. Ao Diego Lemos, a Fernanda Falqueto, Tais Abrantes e Verônica Lopes, pela ajuda nunca negada, obrigada pela amizade.

Agradeço em especial à Betânia Braz Romão que sempre foi um anjo na minha vida, me ajudando na parte experimental e me apoiando nas horas difíceis e alegres com sua amizade e aconselhamentos.

Ao casal Marina e Gleides, que me “adotaram” e cuidaram de mim como filha.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, pela oportunidade concedida e ao CNPQ pela confiança depositada e suporte financeiro.

Enfim, a todos que fizeram parte desta história e colaboraram para o bom andamento deste trabalho, muito obrigada a todos, por tudo.

“O que vale na vida não
é o ponto de partida
e sim a caminhada.
Caminhando e semeando,
no fim terás o que colher.”

Cora Coralina

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURA.....	i
LISTA DE TABELAS	v
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURA	viii
RESUMO	ix
ABSTRACT	x
CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 – Meio Ambiente	3
2.2- Qualidade das águas	4
2.3 – Poluição	6
2.3.1 – Poluição das águas	7
2.4 – Desenvolvimento Sustentável.....	8
2.5 - Metais Pesados	9
2.5.1 – Contaminação por metais pesados	10
2.6 – Cromo	12
2.7 - Métodos tradicionais para remover cromo de uma solução aquosa	15
2.7.1 - Precipitação química.....	15
2.7.2 - Coagulação.....	16
2.7.3 - Troca iônica	16
2.7.4 – Ultrafiltração e osmose reversa	16
2.7.5 - Eletrodialise	17
2.7.6 - Extração por solventes	17
2.7.7 - Fitoextração	18
2.7.8 – Sorção.....	18
2.8 – Adsorção	18
2.8.1 – Adsorventes.....	20
2.9 - Isotermas de Adsorção	20

2.9.1 - Equação de Langmuir	22
2.9.2 - Equação de Freundlich.....	23
2.9.3 - Equação de Dubinin – Radushkevish	24
2.9.4 – Isoterma de BET	25
2.10 – Cinéticas de Adsorção	26
CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1 - Material Biossorvente.....	28
3.2- Soluções.....	30
3.2.1 - Solução de Cr.....	31
3.2.2 - Soluções para o ajuste do pH.....	31
3.3 - Experimentos de Biossorção	31
3.3.1 - Experimentos com Variação do pH	32
3.3.2 - Experimentos com Variação do Tamanho de Partícula.....	33
3.3.3 – Experimentos com Variação da Temperatura	33
3.3.4 - Isotermas de Adsorção.....	33
3.4 - Determinação da Concentração de Cromo por Espectrofotometria de Absorção Atômica.....	33
3.5 - Experimentos para Determinar a Cinética do Processo	34
CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
4.1 – Estudo granulométrico das cascas	35
4.2 – Estudo da variação do pH	37
4.3 – Estudo da variação da concentração da solução de cromo e da variação da temperatura	39
4.4 – Estudo cinético.....	45
4.5 – Modelos de Equilíbrio de Adsorção	50
4.6 – Parâmetros Termodinâmicos	60
CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES	71
CAPÍTULO 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	73

CAPÍTULO 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74
Anexos.....	85

LISTA DE FIGURA

Figura 2.6 – Equilíbrios químicos do Cr (III) e Cr (IV) em função do pH	15
Figura 2.8 - Ilustração esquemática da adsorção.....	19
Figura 2.9 - Isotermas de adsorção	21
Figura 3.1.1 - Fluxograma das etapas de obtenção do pó das cascas utilizadas nos experimentos.....	28
Figura 3.1.2 - Casca de coco verde obtido segundo o processo de preparação da matéria-prima proposta de moagem, secagem e peneiramento, granulometria > 355 µm.	29
Figura 3.1.3 - Casca de coco verde obtido segundo o processo de preparação da matéria-prima proposta de moagem, secagem e peneiramento, granulometria 106 µm > D > 355 µm.....	29
Figura 3.1.4 - Casca de coco verde obtido segundo o processo de preparação da matéria-prima proposta de moagem, secagem e peneiramento, granulometria < 106 µm.	29
Figura 3.1.5 - Casca de jabuticaba obtido segundo o processo de preparação da matéria-prima proposta de moagem, secagem e peneiramento, granulometria < 106 µm.	30
Figura 3.1.6 - Casca de laranja obtido segundo o processo de preparação da matéria-prima proposta de moagem, secagem e peneiramento, antes do processo de separação.....	30
Figura 3.1.7 - Pó de casca de laranja obtido segundo o processo de preparação da matéria-prima proposta de moagem, secagem e peneiramento, granulometria < 106 µm.	30
Figura 3.3 – Esquema do aparato experimental:	32
Figura 4.1.1 - Variação da concentração do íon cromo, para as diferentes granulometrias da casca de coco (T=25°C e pH=7,0).....	35
Figura 4.1.2 – Variação da concentração do íon cromo, para as diferentes granulometrias da casca de jabuticaba (T=25°C e pH=7,0).	36
Figura 4.1.3 – Variação da concentração do íon cromo, para as diferentes granulometrias da casca de laranja (T=25°C e pH=7,0).....	36
Figura 4.2.1 - Variação da concentração em função do pH (T=25°C, [Cr]=10 mg/L, partículas coco<106 µm).....	37
Figura 4.2.2 - Variação da concentração em função do pH (T=25°C, [Cr]=10 mg/L, partículas jabuticaba<106 µm).....	38
Figura 4.2.3 - Variação da concentração em função do pH (T=25°C, [Cr]=10 mg/L, partículas de laranja<106 µm).	38
Figura 4.3.1 - Variação da concentração inicial de íons cromo, para T=25°C, utilizando partículas de coco <106 µm e pH=2.....	40

Figura 4.3.2 - Variação da concentração inicial de íons cromo, para $T=35^{\circ}\text{C}$, utilizando partículas de coco $<106\ \mu\text{m}$ e $\text{pH}=2$	41
Figura 4.3.3 - Variação da concentração inicial de íons cromo, para $T=45^{\circ}\text{C}$, utilizando partículas de coco $<106\ \mu\text{m}$ e $\text{pH}=2$	41
Figura 4.3.4 - Variação da concentração inicial de íons cromo, para $T=25^{\circ}\text{C}$, utilizando partículas de jabuticaba $<106\ \mu\text{m}$ e $\text{pH}=2$	42
Figura 4.3.5 - Variação da concentração inicial de íons cromo, para $T=35^{\circ}\text{C}$, utilizando partículas de jabuticaba $<106\ \mu\text{m}$ e $\text{pH}=2$	42
Figura 4.3.6 - Variação da concentração inicial de íons cromo, para $T=45^{\circ}\text{C}$, utilizando partículas de jabuticaba $<106\ \mu\text{m}$ e $\text{pH}=2$	43
Figura 4.3.7 - Variação da concentração inicial de íons cromo, para $T=25^{\circ}\text{C}$, utilizando partículas de laranja $<106\ \mu\text{m}$ e $\text{pH}=2$	43
Figura 4.3.8 - Variação da concentração inicial de íons cromo, para $T=35^{\circ}\text{C}$, utilizando partículas de laranja $<106\ \mu\text{m}$ e $\text{pH}=2$	44
Figura 4.3.9 - Variação da concentração inicial de íons cromo, para $T=45^{\circ}\text{C}$, utilizando partículas de laranja $<106\ \mu\text{m}$ e $\text{pH}=2$	44
Figura 4.4.1- Modelo cinético de pseudo primeira-ordem, adsorvente: coco, $T=25^{\circ}\text{C}$, $[\text{Cr}]=10\ \text{mg/L}$	46
Figura 4.4.3- Modelo cinético de pseudo primeira-ordem, adsorvente: jabuticaba, $T=25^{\circ}\text{C}$, $[\text{Cr}]=10\ \text{mg/L}$	47
Figura 4.4.4- Modelo cinético de pseudo segunda-ordem, adsorvente: jabuticaba, $T=25^{\circ}\text{C}$, $[\text{Cr}]=10\ \text{mg/L}$	47
Figura 4.4.5- Modelo cinético de pseudo primeira-ordem, adsorvente: laranja, $T=25^{\circ}\text{C}$, $[\text{Cr}]=10\ \text{mg/L}$	48
Figura 4.4.6- Modelo cinético de pseudo segunda-ordem, adsorvente: laranja, $T=25^{\circ}\text{C}$, $[\text{Cr}]=10\ \text{mg/L}$	48
Figura 4.5.1 – Isoterma de Langmuir, $T=25^{\circ}\text{C}$, adsorvente: coco.....	50
Figura 4.5.2 – Isoterma de Freundlich, $T=25^{\circ}\text{C}$, adsorvente: coco.	50
Figura 4.5.3 – Isoterma de Langmuir, $T=25^{\circ}\text{C}$, adsorvente: jabuticaba.....	51
Figura 4.5.4– Isoterma de Freundlich, $T=25^{\circ}\text{C}$, adsorvente: jabuticaba.	51
Figura 4.5.5 – Isoterma de Langmuir, $T=25^{\circ}\text{C}$, adsorvente: laranja.	52
Figura 4.5.6 – Isoterma de Freundlich, $T=25^{\circ}\text{C}$, adsorvente: laranja.....	52
Figura 4.5.7 – Isoterma de Langmuir, $T=35^{\circ}\text{C}$, adsorvente: coco.....	53
Figura 4.5.8 – Isoterma de Freundlich, $T=35^{\circ}\text{C}$, adsorvente: coco.	54

Figura 4.5.9 – Isoterma de Langmuir, T=35°C, adsorvente: jabuticaba.....	54
Figura 4.5.10 – Isoterma de Freundlich, T=35°C, adsorvente: jabuticaba.	55
Figura 4.5.11 – Isoterma de Langmuir, T=35°C, adsorvente: laranja.	55
Figura 4.5.12 – Isoterma de Freundlich, T=35°C, adsorvente: laranja.....	56
Figura 4.5.13 – Isoterma de Langmuir, T=45°C, adsorvente: coco.....	57
Figura 4.5.14– Isoterma de Freundlich, T=45°C, adsorvente: coco.	57
Figura 4.5.15 – Isoterma de Langmuir, T=45°C, adsorvente: jabuticaba.....	58
Figura 4.5.16 – Isoterma de Freundlich, T=45°C, adsorvente: jabuticaba.	58
Figura 4.5.17 – Isoterma de Langmuir, T=45°C, adsorvente: laranja.	59
Figura 4.5.18 – Isoterma de Freundlich, T=45°C, adsorvente: laranja.....	59
Figura 4.6.1 – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos, adsorvente: coco, concentração inicial de íons cromo =10 mg/L.....	61
Figura 4.6.2 – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos, adsorvente: coco, concentração inicial de íons cromo =20 mg/L.....	62
Figura 4.6.3 – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos, adsorvente: coco, concentração inicial de íons cromo =50 mg/L.....	62
Figura 4.6.4 – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos, adsorvente: coco, concentração inicial de íons cromo =80 mg/L.....	63
Figura 4.6.5 – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos, adsorvente: coco, concentração inicial de íons cromo =100 mg/L.....	63
Figura 4.6.6 – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos, adsorvente: jabuticaba, concentração inicial de íons cromo =10 mg/L.....	64
Figura 4.6.7 – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos, adsorvente: jabuticaba, concentração inicial de íons cromo =20 mg/L.....	64
Figura 4.6.8 – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos, adsorvente: jabuticaba, concentração inicial de íons cromo =50 mg/L.....	65
Figura 4.6.9 – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos, adsorvente: jabuticaba, concentração inicial de íons cromo =80 mg/L.....	65
Figura 4.6.10 – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos, adsorvente: jabuticaba, concentração inicial de íons cromo =100 mg/L.....	66
Figura 4.6.11 – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos, adsorvente: laranja, concentração inicial de íons cromo =10 mg/L.....	66
Figura 4.6.12 – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos, adsorvente: laranja, concentração inicial de íons cromo =20 mg/L.....	67

Figura 4.6.13 – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos, adsorvente: laranja, concentração inicial de íons cromo =50 mg/L.....	67
Figura 4.6.14 – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos, adsorvente: laranja, concentração inicial de íons cromo =80 mg/L.....	68
Figura 4.6.15 – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos, adsorvente: laranja, concentração inicial de íons cromo =100 mg/L.....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.2 - Comparação entre limites máximos permitido conforme resolução nº 397 (CONAMA, 2008) e COPAM nº10.	5
Tabela 2.5 – Principais poluentes de despejos industriais	11
Tabela 2.6 – Usos do cromo	14
Tabela 2.9.1 – Tabela com valores das constantes de Langmuir.	23
Tabela 2.9.2 – Tabela com valores das constantes de Freundlich.	24
Tabela 4.3 – Porcentagem de remoção de íons cromo, utilizando cascas de coco, jabuticaba e laranja com pH=2 e granulometria <106 µm.	45
Figura 4.4.2- Modelo cinético de pseudo segunda-ordem, adsorvente: coco, T=25°C, [Cr]= 10 mg/L.	46
Tabela 4.4 – Parâmetros cinéticos e coeficientes de correlação T=25°C (q_e experimental= 1,240; 0,723; 0,200 para coco, jabuticaba e laranja respectivamente).	49
Tabela 4.5 – Parâmetros cinéticos e coeficientes de correlação T=35°C (q_e experimental= 0,198; 0,200; 0,808 para coco, jabuticaba e laranja respectivamente).	49
Tabela 4.6 – Parâmetros cinéticos e coeficientes de correlação T=45°C (q_e experimental= 0,746; 0,144; 0,894 para coco, jabuticaba e laranja respectivamente).	49
Tabela 4.5.1 – Constantes de Langmuir e de Freundlich, T=25°C.	53
Tabela 4.5.2 - Constantes de Langmuir e de Freundlich, T=35°C.	56
Tabela 4.5.3 - Constantes de Langmuir e de Freundlich, T=45°C.	60
Tabela 4.6.1 – Parâmetros termodinâmicos.	69
Tabela 4.6.2 – Energia de Gibbs.	69
Tabela 4.6.3 – Valores termodinâmicos encontrados na literatura.	70
Tabela A1 – Concentração de cromo na solução e quantidade de cromo bioissorvido para diferentes granulometrias de casca de coco. ([Cr]=10 mg/L, T=25°C)	85
Tabela A.2 – Concentração de cromo na solução e quantidade de cromo bioissorvido para diferentes granulometrias de casca de jabuticaba ([Cr]=10 mg/L, T=25°C)	86
Tabela A.3 – Concentração de cromo na solução e quantidade de cromo bioissorvido para diferentes granulometrias de casca de laranja ([Cr]=10 mg/L, T=25°C)	86
Tabela A.4 – Estudo da variação da concentração do íon cromo em relação a variação do pH, utilizando cascas de coco com granulometria <106 µm ([Cr]=10 mg/L, T=25°C).	87

Tabela A.5 – Estudo da variação da concentração do íon cromo em relação a variação do pH, utilizando cascas de jabuticaba com granulometria $<106\ \mu\text{m}$ ($[\text{Cr}]=10\ \text{mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$).	87
Tabela A.6 – Estudo da variação da concentração do íon cromo em relação a variação do pH, utilizando cascas de laranja com granulometria $<106\ \mu\text{m}$ ($[\text{Cr}]=10\ \text{mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$).	87
Tabela A.7 – Estudo da variação da concentração inicial (10, 20 e 50 mg/L) de íons cromo na solução e variação da temperatura utilizando como adsorvente a casca de coco com granulometria $<106\ \mu\text{m}$ e $\text{pH}=2$	88
Tabela A.8 – Estudo da variação da concentração inicial (80 e 100 mg/L) de íons cromo na solução e variação da temperatura utilizando como adsorvente a casca de coco com granulometria $<106\ \mu\text{m}$ e $\text{pH}=2$	89
Tabela A.9 – Estudo da variação da concentração inicial (10, 20 e 50 mg/L) de íons cromo na solução e variação da temperatura utilizando como adsorvente a casca de jabuticaba com granulometria $<106\ \mu\text{m}$ e $\text{pH}=2$	90
Tabela A.10 – Estudo da variação da concentração inicial (80 e 100 mg/L) de íons cromo na solução e variação da temperatura utilizando como adsorvente a casca de jabuticaba com granulometria $<106\ \mu\text{m}$ e $\text{pH}=2$	91
Tabela A.11 – Estudo da variação da concentração inicial (10, 20 e 50 mg/L) de íons cromo na solução e variação da temperatura utilizando como adsorvente a casca de laranja com granulometria $<106\ \mu\text{m}$ e $\text{pH}=2$	92
Tabela A.12 – Estudo da variação da concentração inicial (80 e 100 mg/L) de íons cromo na solução e variação da temperatura utilizando como adsorvente a casca de laranja com granulometria $<106\ \mu\text{m}$ e $\text{pH}=2$	93
Tabela A.13- Variáveis dos modelos cinéticos de primeira e segunda ordem, $T=25^\circ\text{C}$	94
Tabela A.14- Variáveis dos modelos cinéticos de primeira e segunda ordem, $T=35^\circ\text{C}$	94
Tabela A.15 - Parâmetros das Isotermas de Langmuir e Freundlich.	95
Tabela A.16- Variáveis dos modelos cinéticos de primeira e segunda ordem, $T=45^\circ\text{C}$	95
Tabela A.17 – Constantes para cálculos dos parâmetros termodinâmicos, concentração inicial de íons cromo igual a 10 mg/L.	96
Tabela A.18 – Constantes para cálculos dos parâmetros termodinâmicos, concentração inicial de íons cromo igual a 20 mg/L.	96
Tabela A.19 – Constantes para cálculos dos parâmetros termodinâmicos, concentração inicial de íons cromo igual a 50 mg/L.	97
Tabela A.20 – Constantes para cálculos dos parâmetros termodinâmicos, concentração inicial de íons cromo igual a 80 mg/L.	97

Tabela A.21 – Constantes para cálculos dos parâmetros termodinâmicos, concentração inicial de íons cromo igual a 100 mg/L.	97
---	----

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURA

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente

COPAM - Conselho Estadual de Política Ambiental

Cr - Cromo total

D - Diâmetro da casca utilizado como biossorvente

PREMEND - Programa de Recebimento e Monitoramento de Efluentes Não Domésticos

WWF - World Wide Fund for Nature

RESUMO

A poluição por metais pesados vem se tornando um sério problema ambiental. O uso de biomassas como material sorvente para o tratamento dos efluentes industriais contendo metais pesados aparece como uma alternativa promissora às tecnologias existentes. Os rejeitos contendo estes metais, podem ocasionar danos ao meio ambiente e à saúde humana. Mesmo o cromo, que é um metal essencial, pode ser prejudicial em altas concentrações, por esse motivo a proposta desse trabalho foi avaliar a capacidade de adsorção de cromo empregando-se, como bioissorvente, laranja (pêra rio) e jabuticaba produzida na região do Triângulo Mineiro e casca de coco verde (*cocus nucífera*). O efluente sintético, preparado a partir do reagente dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), foi tratado com esse material previamente seco, triturado e separado a diferentes granulometrias. O processo foi realizado isotermicamente nas temperaturas de 25, 35 e 45°C, em reatores batelada, encamisado e com agitação contínua. A mistura contaminada por cromo em sua forma metálica (Cr^{+3} e Cr^{+6}) era tratada por um tempo de até vinte quatro horas. Foi analisada a interferência do pH no processo, sendo testados os valores de 2, 6 e 10. A eficiência do material bioissorvente, a granulometria, a interferência do pH e a concentração de equilíbrio foram as variáveis estudadas. A granulometria menor que 106µm e o pH ácido igual a 2 foram os que apresentaram melhores resultados. Os dados isotérmicos de equilíbrio foram ajustados utilizando-se os modelos lineares de Langmuir e Freundlich. Verificou-se que a isoterma de adsorção de Freundlich foi a que apresentou melhor ajuste aos dados de equilíbrio, indicando que não há uma interação entre os sítios ativos. Os dados também foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem, sendo o de pseudo-segunda ordem mais representativo para os dados. Em relação aos parâmetros cinéticos, o processo é espontâneo, endotérmico quando se utilizam as cascas de coco e jabuticaba e exotérmico quando utiliza-se a casca de laranja em relação a entropia apresenta uma maior ordenação das moléculas na superfície da jabuticaba utilizada como adsorvente e uma desordem na superfície da laranja. Os bioissorventes se mostraram eficientes na remoção de cromo total, embora em nenhum dos casos tenha sido atingido valores inferiores aos máximos permitidos por lei.

Palavras chaves: adsorção, bioissorventes, casca de frutas, laranja, jabuticaba, coco verde, isotermas, parâmetros termodinâmicos.

ABSTRACT

The pollution caused by heavy metals has been becoming a serious environmental problem. The use of biomass as sorbent material for the treatment of industrial effluent containing heavy metals arises as a promising alternative for the current technologies. The waste that contains these metals may cause damages to the environment and to the human health. Even chrome, which is an essential metal, can be harmful in high concentrations; therefore, the proposal of this work was to evaluate the capacity of adsorption of chrome, using as biosorbent orange (pêra rio) and jabuticaba produced in the region of Triângulo Mineiro and the green coconut shell (*cocos nucífera*). The synthetic effluent, prepared from potassium dichromate reagent, was treated with this material previously dried, grinded and separated by granulometric analysis. The process was carried out isothermally in jacketed batch reactors continuously agitated. The mixture polluted by chrome in its metal nature was treated for a period up to twenty four hours. It was analysed the influence of pH in the process, being tested 2, 6 and 10. The efficiency of the biosorbent material, its granulometry, the influence of pH and the equilibrium concentration were the variables evaluated. The isothermal equilibrium data were adjusted employing the linear models of Langmuir and Freundlich. It was verified that Freundlich's adsorption isotherm was the one that fitted the best with the equilibrium data. The data were also adjusted to the kinetic models of pseudo first-order and pseudo second-order, and the pseudo-second order was the most representative for the data. With respect to the kinetic parameters, the process is spontaneous, it is endothermic when coconut shells and jabuticaba are used and exothermic when orange peels are used.

Keywords: adsorption, biosorbents, fruit peels, isotherms, thermodynamics parameters

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A rápida industrialização levou ao enorme aumento no uso de metais pesados ao longo das últimas décadas e resultou inevitavelmente em um fluxo aumentado de substâncias metálicas no ambiente aquático. Esta industrialização pela qual vem passando o mundo é a principal causa de contaminação de águas, solos e atmosfera. O avanço da tecnologia, aliado ao capitalismo tem uma consequência implacável: o desequilíbrio do ecossistema.

Os metais pesados atingem os tecidos celulares por meio da cadeia alimentar e acumulam-se no corpo humano. Se os metais são ingeridos além da concentração permitida, pode causar problemas de saúde. Portanto é necessário tratar as águas residuais que contêm metal pesado antes da sua descarga no meio ambiente (AJMAL et al., 1998). O tratamento convencional não tem se mostrado eficiente para remoção dos metais abaixo dos níveis permitidos pela legislação, a adsorção se torna um mecanismo viável por ter maior eficiência e pelo baixo custo.

A biossorção é uma tecnologia que utiliza propriedades sequestrantes de materiais naturais biológicos ou biomassa microbiana residuária da indústria, para a remoção de poluentes de ambientes aquáticos (TAVARES et al., 2004).

Adsorventes alternativos vêm sendo utilizados atualmente na purificação de águas. Materiais sem importância comercial, que seriam normalmente descartados podem ser utilizados como matéria-prima eficiente na remoção de metais pesados em meio aquoso (VIJAYARAGHAVAN et al., 2005, ALBERTINE et al., 2007).

Para representar o processo de adsorção temos as isotermas de adsorção, que são equações matemáticas que descrevem as relações entre a quantidade de determinado elemento químico adsorvido e sua quantidade remanescente na solução líquida em equilíbrio. Neste trabalho investigou-se a utilização das cascas de frutas, coco, jabuticaba e laranja, como adsorvente de cromo (Cr) total, de soluções padrão, preparadas a partir do sal dicromato de potássio. Foram realizadas experiências de adsorção em batelada, utilizando reatores encamisados com o objetivo de realizar o estudo cinético e equilíbrio, assim como o estudo granulométrico, a interferência do pH, temperatura e concentração inicial de íons cromo na solução. Os dados da curva cinética de adsorção foram tratados pelo modelo de Lagergren de pseudo primeira-ordem e pelo modelo de pseudo segunda-ordem, para estabelecer a ordem da reação e a constante de velocidade, enquanto que os resultados dos estudos do equilíbrio de

adsorção foram tratados pelos modelos de Langmuir e o de Freundlich para determinar qual deles melhor descreve a adsorção de Cr total pelo adsorvente. São apresentados também os resultados dos parâmetros termodinâmicos, energia de Gibbs ΔG° , entalpia ΔH° e entropia ΔS° .

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Meio Ambiente

O Meio Ambiente sofreu, por muito tempo, com a atividade predatória do homem, que estimulado por sua ganância, retirou-lhe, de forma irresponsável, sem controle ou planejamento, as riquezas naturais, em busca de um lucro.

A resposta da natureza para essas atividades foi catastrófica e, a partir das três últimas décadas, os Governos mundiais passaram a se preocupar com meios legais de defesa contra a degradação ambiental.

No Brasil, a Constituição Federal de 1988, ao dedicar, de forma inovadora, todo um Capítulo ao Meio Ambiente, impôs como obrigação da sociedade e do próprio Estado, a preservação e defesa do Meio Ambiente (MACHADO, 1998).

Para conceituar o termo meio ambiente, é importante destacar que, uma noção genérica para o termo pode ser construída levando-se em consideração diversas perspectivas teóricas. Isto se deve ao seu caráter interdisciplinar e por se tratar de um tema dinâmico, em transformação contínua. Lembrando-se que qualquer que seja o conceito adotado, para os diversos ramos da ciência, o meio ambiente, envolve, o homem e a natureza, com todos os seus elementos (LEITE; AYALA, 2011).

Pela constituição, “Meio Ambiente é o conjunto de condições, leis, influências e interações de ordem física e biológica, que permite, abriga e rege a vida em todas as suas formas” (art. 3º, da Lei Federal nº6.938/81).

Um conceito genérico para meio ambiente, segundo Jollivet e Pave (1996) é definido, “como o conjunto dos meios naturais ou artificializados da ecosfera, em que o homem se instalou e que explora e administra, bem como o conjunto dos meios não submetidos à ação antrópica, e que são considerados necessários à sua sobrevivência.”

O Princípio 1 da Eco/92, alerta que os seres humanos são o foco principal das preocupações com o desenvolvimento sustentável.

Por outro lado, a preocupação com o crescimento e desenvolvimento como agentes causadores dos problemas ambientais, deu-se lentamente e de modo muito diferenciado entre os diversos seguimentos da sociedade: indivíduos, governos, organizações, etc. Pode-se

pensar numa evolução que seguiu as seguintes etapas. A primeira se refere aos problemas ambientais localizados, advindos da indiferença das pessoas ou negligência dos agentes produtores e consumidores de bens e serviços. Numa segunda etapa, a degradação é percebida como um problema generalizado, porém limitado a cada um dos estados. Na terceira etapa, a degradação é vista como um problema planetário, que atinge a todos (BARBIERI, 2001).

Enfim de forma sintética e em sentido genérico, o conceito de meio ambiente é:

- “a) o meio ambiente é um conceito interdependente que realça a interação homem-natureza;
- b) o meio ambiente envolve um caráter interdisciplinar ou transdisciplinar; e
- c) o meio ambiente deve ser embasado em uma visão antropocêntrica alargada mais atual, que admite a inclusão de outros elementos e valores. Esta concepção faz parte integrante do sistema jurídico brasileiro. Assim, entende-se que o meio ambiente deve ser protegido com vistas ao aproveitamento do homem, mas também com o intuito de preservar o sistema ecológico em si mesmo” (LEITE; AYALA, 2011).

2.2- Qualidade das águas

A água constitui parte integrante do organismo humano, representando proporção considerável (cerca de 70%) de sua composição. Além disso, desempenha funções fisiológicas fundamentais, como: dissolver e diluir todos os componentes solúveis que entram no organismo ou que permanecem como constituintes celulares; constituir veículo de elementos e compostos a serem excretados; regular a temperatura corporal pelo processo de absorção de calor de evaporação no processo contínuo de transpiração. Não se conhece nenhum outro solvente com propriedades tão compatíveis com os processos biológicos essenciais que reconhecemos na água (BRANCO et al., 1991).

Segundo Von Sperling (1996), os padrões de qualidade dos corpos d'água e os padrões de lançamento de efluentes se relacionam no sentido de que um efluente, além de satisfazer os padrões de lançamento, deve proporcionar condições ao corpo receptor, de forma que a qualidade do mesmo se enquadre dentro dos padrões que classificam os corpos d'água.

Segundo Branco et al. (1991), a qualidade da água não se refere a um grau de pureza absoluto ou mesmo próximo do absoluto, como se requer, em geral, para outras substâncias, compostos ou materiais. Refere-se, isso sim, a um padrão tão próximo quanto possível do natural, isto é, da água tal como se encontra nos rios e nascentes, antes do contato com o homem. Além disso, há um grau de pureza desejável, o qual depende do uso que dela será feito.

O Estado de Minas Gerais é amparado pela Deliberação Normativa COPAM nº 10 que estabelece normas e padrões para qualidade das águas e lançamento de efluentes nas águas. As empresas da cidade de Uberlândia em especial devem seguir o Programa de Recebimento e Monitoramento de Efluentes Não Domésticos (PREMEND), que foi instituído para que os parâmetros do efluente líquido das empresas estejam em condições ideais de lançamento no sistema público de coleta e tratamento de esgoto.

Tabela 2.2 - Comparação entre limites máximos permitido conforme resolução nº 397 (CONAMA, 2008) e COPAM nº10.

PADRÕES		
Metal	Valor máximo (CONAMA)	Valor máximo (COPAM)
Cádmio total	0,2 mg/L Cd	0,1 mg/L Cd
Bário total	5,0 mg/L Ba	5,0 mg/L Ba
Chumbo total	0,5 mg/L Pb	0,1 mg/L Pb
Cobre dissolvido	1,0 mg/L Cu	0,5 mg/L Cu
Cromo total hexavalente (nova redação e valor dados pela Resolução nº 397/08)	0,1 mg/L Cr ⁶⁺	0,5 mg/L Cr ⁶⁺
Cromo trivalente (nova redação e valor dados pela Resolução nº 397/08)	1,0 mg/L Cr ³⁺	1,0 mg/L Cr ³⁺
Estanho total	4,0 mg/L Sn	4,0 mg/L Sn
Ferro dissolvido	15,0 mg/L Fe	10,0 mg/L Fe
Manganês dissolvido	1,0 mg/L Mn	1,0 mg/L Mn
Mercurio total	0,01 mg/L Hg	0,01 mg/L Hg
Níquel total	2,0 mg/L Ni	1,0 mg/L Ni
Prata total	0,1 mg/L Ag	0,1 mg/L Ag
Zinco total	5,0 mg/L Zn	5,0 mg/L Zn

Os limites estabelecidos pelo Decreto Municipal têm como base as normas técnicas brasileiras e as deliberações normativas do Estado de Minas Gerais para procedimentos de respeito e preservação ambiental, foram apresentados na Tabela 2.2.

Segundo o COPAM nº 10, a classificação é feita com base na qualificação das águas, com base nos usos preponderantes. As coleções de águas estaduais são classificadas, em cinco classes, Classe Especial e Classes 1 a 4.

Nas águas de Classe Especial não são tolerados lançamentos de águas residuárias, domésticas e industriais. Nas Classes 1 a 4 serão tolerados lançamentos de despejos, desde que, não venham a fazer com que os limites estabelecidos para as respectivas classes sejam ultrapassados.

A maioria dos rios são classificados segundo a resolução nº 397 (CONAMA, 2008), em rios de Classe 2, e, para esta classe, os limites máximos de alguns elementos nas condições e padrões de lançamento de efluentes seguem os limites apresentados na Tabela 2.2, na qual também foram apresentados os limites máximos permitidos segundo o art.15 do COPAM nº10.

2.3 – Poluição

“Poluição é a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que, direta ou indiretamente:

- a) Prejudiquem a saúde, a segurança e o bem – estar da população;
- b) Criem condições adversas às atividades sociais e econômicas;
- c) Afetem desfavoravelmente a biota;”(art.3º,da Lei Federal nº6.938/81).

O planeta possui muitas substâncias naturais de alta toxicidade, independente de qualquer atividade humana. Entende-se, entretanto, por poluição, substâncias tóxicas introduzidas pelo homem no meio ambiente e que causam danos significativos.

As atividades humanas geram resíduos, sendo estes lançados ao meio ambiente, gerando alterações nas características físicas, químicas e biológicas dos sistemas aquáticos. A água pura praticamente não existe na natureza, por se tratar de um solvente universal. Em geral, a porcentagem de impurezas depende da procedência e dos usos que foram feitos da água. (ROMEIRO, 2004).

Dois tipos de problemas podem ser evidenciados devido ao lançamento das mais variadas substâncias no ambiente, são eles: as substâncias que podem ser tóxicas ao homem, chegando a pelo ar que respira, pela água e pelos alimentos que consome; em segundo lugar,

as substâncias podem constituir em ameaças indiretas ao próprio homem, afetando o equilíbrio de organismos dos quais depende a vida humana (DIBLASI FILHO, 2007).

A poluição é evidenciada pelas alterações das características dos corpos de água, resultantes de ações antrópicas, que direta ou indiretamente prejudicam a saúde, a segurança e o bem-estar da população, criando condições impróprias às atividades sociais e econômicas (ROMEIRO, 2004).

Da saúde dos organismos vivos, quando lançados ao meio, são denominados por substâncias poluentes, que podem ser classificadas em dois grandes grupos:

- a) Poluentes quantitativos: são aqueles que já existem na natureza, mas são liberados pelo homem em quantidades significativamente maiores do que ocorrem naturalmente;
- b) Poluentes qualitativos: são substâncias sintéticas, isto é, que não ocorrem na natureza, sendo fabricadas e liberadas pelo homem no ambiente.

2.3.1 – Poluição das águas

Pela Lei da Política Nacional de Meio Ambiente – Lei 6.938/81, tem-se que poluição da água é: “qualquer alteração de suas propriedades físicas, químicas ou biológicas, que possa importar em prejuízo à saúde, à segurança e ao bem-estar das populações, causar dano à flora e à fauna, ou comprometer o seu uso para fins sociais e econômicos”.

Ressaltando que, não há desenvolvimento econômico sustentável sem atividade industrial, principalmente em países como o Brasil, onde um grande número de pessoas não tem atendidas suas necessidades básicas como alimentação, vestimenta, habitação e emprego. A água é vital como instrumento para a indústria, que em geral responde por cerca de 20% da demanda total de um país (NEFUSSI, 2000).

Segundo Martins 1990, são cinco as fontes de poluição das águas:

- a) Poluição natural: não associada à atividade humana e causada por chuvas e escoamento superficial, salinização, decomposição de animais e vegetais mortos. Costuma fugir ao alcance de medidas controladoras diretas;
- b) Poluição industrial: resíduos líquidos gerados nos processos industriais de modo geral. As principais indústrias poluidoras são as de papel e celulose, refinarias de petróleo, usinas de açúcar e álcool, siderúrgicas e metalúrgicas, químicas e farmacêuticas, abatedouros e frigoríficos, têxteis e de curtumes;

- c) Poluição urbana: causada pelos habitantes de uma cidade (esgotos domésticos), lançados direta ou indiretamente nos corpos d'água;
- d) Poluição agropastoril: causada por atividades ligadas à agricultura e à pecuária, pelos defensivos agrícolas, fertilizantes, excremento de animais e erosão. De difícil controle e esquema de conscientização elevado;
- e) Poluição accidental: decorrente de derramamentos de materiais prejudiciais à qualidade das águas. Pode ocorrer tanto na fase de produção como nas operações de transportes, as ações de controle são de emergência.

No Brasil, os objetivos do tratamento das águas residuárias tem sido um reflexo dos países do primeiro mundo, porém a implantação de sistemas de tratamento tem-se dado de uma forma mais morosa. Por outro lado, as inovações tecnológicas estão bem avançadas (BASSOI, 2000).

2.4 – Desenvolvimento Sustentável

O desafio do chamado desenvolvimento sustentável é conciliar crescimento e preservação da natureza, passa também pela melhora da qualidade de vida nas cidades.

A percepção da importância e necessidade da proteção ambiental remonta às épocas primitivas da história da humanidade e se manifesta em todas as religiões, no entanto foram os problemas vivenciados atualmente tais como: redução da camada de ozônio, causa de inúmeras doenças tais como o câncer de pele, a ameaça de mudança climática por gases do efeito estufa, a extinção acelerada de espécies e os dramáticos níveis de poluição do ar, solo, dos rios e oceanos que criaram a consciência universal da necessidade de se proteger o meio ambiente (CARVALHO, 2011).

A expressão desenvolvimento sustentável surgiu pela primeira vez em 1980 no documento denominado *World Conservation Strategy* (elaborado pela União Internacional de Conservação da Natureza e Recursos Naturais (IUCN)), de acordo com esse documento, uma estratégia mundial para a preservação da natureza deve alcançar os seguintes objetivos: “(1) manter os processos ecológicos essenciais e os sistemas naturais vitais necessários à sobrevivência e ao desenvolvimento do Ser Humano; (2) preservar a diversidade genética; e (3) assegurar o aproveitamento sustentável das espécies e dos ecossistemas que constituem a base da vida humana” (BARBIERI, 2001).

Em 1991, durante a Segunda Conferência Mundial de Gestão Ambiental nas Indústrias foi publicada a Carta Patente do Desenvolvimento Sustentável das Organizações,

introduzindo assim o novo conceito de sustentabilidade, a qual sugere um legado permanente de uma geração a outra, para que todas possam prover suas necessidades.

Em outras palavras, o Desenvolvimento Sustentado deve permitir um aumento do padrão de qualidade de vida (no sentido amplo), com particular ênfase para a população pobre; deve representar não apenas o crescimento da produção nacional, mas também a forma como esta é distribuída social e setorialmente; e ao mesmo tempo evitar custos significativos e não compensáveis para as futuras gerações. Este conceito vem-se materializando, embora de maneira parcial, ao longo da década de 90 com o enfrentamento de vários desafios (ANDRADE, 1997).

2.5 - Metais Pesados

Os metais representam dois terços dos elementos conhecidos, um elemento é definido pelo número de prótons, nêutrons e elétrons que formam o seu átomo. Constituem um grupo de aproximadamente 40 elementos. “Metais Pesados” é um termo coletivo aplicado para o grupo de metais e metalóides com uma densidade atômica maior que 6 g/cm^3 . É definido, reconhecido e usualmente aplicado para elementos como Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn que estão associados com poluição e problemas tóxicos, e também é usado para substâncias recalcitrantes, não biodegradáveis, que fazem parte de muitos pesticidas e esgotos industriais, e se acumulam progressivamente na cadeia trófica (CARVALHO, 1981). A presença de metais pesados na crosta terrestre é menor que 0,1% (CAZINARES, 2000).

Os metais são encontrados, manipulados e utilizados, então são descartados e reutilizados. Na maior parte dos casos são completamente recicláveis.

Dependendo do ângulo de interesse e do impacto, os metais podem ser divididos em três categorias: (1) metais pesados tóxicos, (2) metais rádio-nucleares e (3) metais preciosos. Em termos de tratamento ambiental, estas são as principais categorias que podem causar a poluição do ambiente (VOLESKY; HOLAN, 1995). Porém neste trabalho serão considerados apenas os metais pesados, com foco no cromo.

Os metais pesados podem ser encontrados em soluções aquosas sob diferentes formas, solúveis ou insolúveis no meio considerado. Um aspecto importante da presença de metais nos ambientes aquáticos diz respeito à forma com que a espécie metálica é encontrada na solução. Os elementos metálicos podem interagir com outras espécies dissolvidas, e isto significa que um metal pode estar presente em um corpo d'água em várias formas físico-químicas diferentes. A forma físico-química como um metal apresenta-se é chamada de

especiação química. A importância da compreensão da especiação química de um elemento metálico deve-se ao fato dela influenciar as propriedades, a disponibilidade biológica e, conseqüentemente, a toxicidade do metal, tanto em águas naturais quanto em águas residuárias. Os metais pesados podem ser encontrados no ambiente na forma de íons livres, ligados a um ligante em espécies complexas, retidos fisicamente ou quimicamente em uma superfície sólida, ou ainda na forma de um composto insolúvel. Os metais presentes em solução como íons livres são mais facilmente removidos dos efluentes do que quando presentes na forma de complexos. Portanto, o conhecimento da especiação química dos metais de interesse é de essencial importância para o estudo da descontaminação dos efluentes contendo espécies metálicas (GRASSI, 2001).

Os metais pesados se encontram divididos em 2 grupos:

- Oligoelementos ou micronutrientes: São os requeridos em quantidades pequenas por plantas e animais, sendo necessários para que os organismos completem o ciclo vital. Neste grupo se encontram: As, B, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Se e Zn.
- Metais pesados sem uma determinada função biológica: que em quantidades elevadas no organismo produzem doenças; são tóxicos e apresentam a propriedade de serem acumulados em organismos vivos. São principalmente: Cd, Hg, Pb, Sb, Bi.

2.5.1 – Contaminação por metais pesados

Existe uma crescente preocupação com a poluição por metais pesados, devido à sua toxicidade (BLANCO et al., 1999). Os metais, ao contrário dos poluentes orgânicos que na maioria dos casos podem ser destruídos quando liberados no meio ambiente, tendem a acumular na cadeia alimentar, ocasionando sérios problemas de saúde ao homem e aos animais (VOLESKY, 1994; MALIK, 2004). Sua utilização e dispersão, resultantes de atividades humanas e elevado grau de industrialização, como atividades metalúrgicas, siderúrgicas, de mineração e de urbanização, além de atividades agrícolas, tem aumentado bastante os teores de metais em ecossistemas aquáticos e terrestres. Esses elementos pesados, presentes em efluentes industriais, são carregados para rios que muitas vezes abastecem suprimentos de água potável (VIEIRA, 2007).

As principais fontes poluentes de metais pesados são minas, moagem e indústrias de acabamento de superfícies que eliminam diferentes metais tóxicos, tais como cádmio, cobre, zinco e chumbo, no ambiente (UCUN et al., 2003).

Tabela 2.5 – Principais poluentes de despejos industriais (BRAILE e CAVALCANTI, 1993).

Poluentes	Origem dos despejos
Bário (acetato)	Mordente em tinturarias
Bário (cloreto)	Manufatura de tintas, operações de curtimento
Bário (fluoreto)	Tratamento de metais
Cromo (hexavalente)	Decapagem de metais, galvanização, curtumes, tintas, explosivos, papéis, águas de refrigeração, mordente, tinturaria em indústrias têxteis, fotografia e cerâmica
Cobalto	Tecnologia nuclear, pigmentos
Cobre (cloreto)	Galvanoplastia do alumínio, tintas indelévels
Cobre (nitrato)	Tinturas têxteis, impressões fotográficas, inseticidas
Cobre (sulfatos)	Curtimento, tintura, galvanoplastia
Chumbo (acetato)	Impressoras, tinturarias e fabricação de outros sais de chumbo
Chumbo (cloreto)	Fósforos, explosivos, mordentes
Chumbo (sulfato)	Pigmentos, baterias, litografia
Mercúrio (cloreto)	Fabricação de monômeros
Mercúrio (nitrato)	Explosivos
Composto organo-mercuroso	Descargas de águas brancas em fábricas de papéis
Níquel (cloreto)	Galvanoplastia e tinta invisível
Níquel (sulfato amoniacal)	Banhos de galvanoplastia
Níquel (nitrato)	Galvanização
Zinco	Galvanização
Zinco (cloreto)	Fábrica de papel, tintas

As bacias hidrográficas estão sujeitas a acidentes ambientais que comprometem tanto os ecossistemas como as pessoas que deles dependem. Entre os desastres ambientais citamos: 1982 - Vazamento da Cia. Paraibuna de Metais, com o rompimento de um dique de contenção de rejeitos no Rio Paraibuna, que carregou resíduos de metais pesados (cromo e cádmio) e outras substâncias tóxicas, contaminando o Rio Paraíba do Sul desde a confluência com o Paraibuna até a foz; 2003 - tem-se o vazamento de solução de cromo hexavalente pela empresa Vega do Sul-Arcelor, localizada em São Francisco do Sul (SC).

É importante ressaltar que os riscos à saúde humana decorrentes da presença de metais pesados no ambiente podem ser observados ainda que os níveis de concentração destas espécies sejam inferiores a partes por bilhão ($\mu\text{g kg}^{-1}$), uma vez que os níveis encontrados no organismo humano são determinantes dos danos causados (MICERA; DESSI, 1998). As principais fontes poluentes são apresentados na Tabela 2.5.

A toxicidade dos metais pesados é muito alta. Sua ação direta sobre os seres vivos acontece através do bloqueio de atividades biológicas, especificamente pela inativação enzimática devido à formação de ligações entre o metal e alguns grupos funcionais das proteínas causando danos irreversíveis em diversos organismos (VULLO, 2003).

O impacto ambiental devido à toxicidade tem conduzido a legislação ambiental a adotar limites de descarga mais exigentes e as autoridades exigem tratamentos adequados e eficientes, a fim de evitar danos ao ambiente (SAEED; IQBAL; AKHTAR, 2005). Assim, a pressão pública direciona a busca de novas tecnologias alternativas e efetivas para retirada de metais pesados de efluentes e resíduos líquidos industriais (ADERHOLD; WILLIAMS; EDYVEAN, 1996; VALDMAN et al., 2001; VOLESKY, 2001; GONG et al., 2005).

Regulações estritas para redução do impacto ambiental exigem a redução da concentração do Cr dos efluentes industriais para 0,01 – 0,05 mg/L., por ser um metal pesado bastante tóxico, e quando absorvido pode causar vários danos à saúde (CONAMA, 2005).

2.6 – Cromo

Em 1766, J. G. Lehmann descobriu em Ekateribourg, Sibéria, um novo mineral, descrevendo-o como "*nova minera plumbi specie crystallina rubra*". Nos trinta anos seguintes, vários pesquisadores fizeram inúmeras suposições sobre a composição deste novo mineral.

É um metal pesado obtido do minério cromita (FeCr_2O_4), de coloração cinza semelhante ao aço de densidade aproximada de $7,2 \text{ g/cm}^3$ e é muito resistente à corrosão.

Ocorre preferencialmente em rochas básicas e ultrabásicas, sendo sua concentração média na crosta terrestre de $100 \mu\text{g g}^{-1}$ (CHIFFOLEAU, 1994).

No Brasil, 70% da produção de cromita é de responsabilidade da Companhia de Ferro e Ligas da Bahia S/A (FERBASA), que utiliza métodos convencionais de separação gravimétrica, o processo se baseia na diferença de densidade existente entre os minerais presentes, utilizando-se de um meio fluido (água ou ar) para efetivar a separação, os equipamentos tradicionalmente utilizados são os jiges, mesas vibratórias, espirais, cones e “sluices”. A cromita é utilizada pela indústria metalúrgica, para obtenção de ligas ferro cromo utilizadas na produção de aço inoxidável e ligas especiais; indústria de refratários, para produção de tijolos refratários, refinamento de ligas de metais não-ferrosos, fabricação de vidros, etc.; indústria química, para produção de catalisadores, inibidores de corrosão, pigmentos, etc.; indústria de fundição, utilizada como areia de fundição, principalmente quando a fundição necessita de condições físicas e químicas especiais; além de ser utilizada na fabricação de preservativos de madeiras e fertilizantes (LUZ ; LINS, 2005, CETESB, 2004).

É encontrado em nove estados de oxidação, variando desde -2 até +6. Desses estados, somente o Cr (VI) e o Cr (III) estão presentes de forma estável no ambiente. O Cr (VI) apresenta alta toxicidade, pois é carcinogênico e mutagênico, além disso, é uma substância acumulativa no organismo dos seres vivos, colocando em risco a fauna e a flora. Já o Cr (III) é um micronutriente essencial, para os humanos, a sua falta pode ocasionar problemas cardíacos, transtornos de metabolismo e diabetes. Por outro lado, o excesso de Cr (III) ocasiona erupções cutâneas (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, 2013).

Em princípio, se considera o cromo (em seu estado de oxidação +3) um elemento químico essencial, ainda que não se conheça com exatidão suas funções. Parece participar do metabolismo dos lipídios e dos hidratos de carbono, assim como em outras funções biológicas. Tem-se observado que alguns dos complexos do cromo parecem participar da potencialização da ação da insulina, sendo, por isso, denominado de "fator de tolerância à glicose", devido à relação com a atuação da insulina. A ausência de cromo provoca intolerância à glicose e, como consequência, o aparecimento de diversos distúrbios. Até hoje não foi encontrada nenhuma metaloproteína, isto é, grandes moléculas orgânicas formadas por cadeias enoveladas de poliaminoácidos que incluem, também, um átomo de metal, com atividade biológica que contenha cromo, por isso ainda não se pode explicar como atua. Sua carência nos seres humanos pode causar ansiedade, fadiga e problemas de crescimento. Em

contraposição, seu excesso (em nível de nutriente) pode causar dermatites, úlcera, problemas renais e hepáticos (ANDERSON, 1997).

O cromo é um dos metais pesados mais tóxicos descarregados no ambiente por vários efluentes industriais, e tem-se tornado um sério problema de saúde. Processos industriais, comumente empregado em vários setores, por exemplo em siderúrgicas, metalúrgicas, indústrias têxteis, de galvanoplastia e tintas, curtumes, usinas nucleares, preservação de madeira, dentre outros, usando catalisador descarregam enormes quantidades de cromo todos os anos pelo mundo. Os efluentes destas indústrias contêm Cr (VI) e Cr (III) em concentrações variando de décimos a centenas de miligramas por litro. Enquanto Cr (VI) é altamente tóxico e conhecido ser carcinogênico e mutagênico para organismos vivos (COSTA, 2003), Cr (III) é geralmente tóxico somente para plantas a concentrações muito altas e é menos tóxico ou não tóxico aos animais (ANDERSON, 1997). O Cr (III) é 100 vezes menos tóxico que o Cr (VI) (BESZEDITS, 1988 apud BARRERA; URBINA, 2007) e 1000 vezes menos mutagênico (LOFROTH; AMES, 1978 apud BARRERA; URBINA, 2007). Em contraste com o Cr (VI) o Cr (III) é muito menos ativo nas células vivas, devido a sua baixa adsorção (ALEXANDER; AASETH, 1995 apud COSTA, 2003).

A descarga de Cr (VI) em águas é regulada abaixo de 0,05 mg/L pela USEPA (United States Environmental Protection Agency) e a União Européia, EC. (1998), enquanto Cr total, incluindo Cr (III), Cr (VI) e suas outras formas, é regulada inferior a 2 mg/L (BARAL; ENGELKEN, 2002). No Brasil, segundo a resolução nº397 CONAMA (2008), os limites máximos de lançamento de Cr (VI) e Cr (III) em rios é 0,1 mg/L e 1 mg/L, respectivamente.

Tabela 2.6 – Usos do cromo (SAHA; NANDI; SAHA, 2011)

Formas	Usos
Cromo (VI)	Decapagem de metais, galvanização, curtumes, tintas, explosivos, papéis, águas de refrigeração, mordente, tinturaria em indústrias têxteis, fotografia e cerâmica
Cromo (III)	Metal e liga de fabricação, revestimento de tijolos, cromagem, curtimento de couro, têxteis.
Cromo (0)	Produção de aço inoxidável, produção de alumínio, metal e liga de fabricação

As investigações relacionadas com a determinação de cromo em águas, tem sido feitas pela especiação do Cr(III) e do Cr(VI) a nível de traços. A Figura 4.2.1 indica o equilíbrio químico do Cr (III) e Cr(IV) respectivamente em função do pH médio.

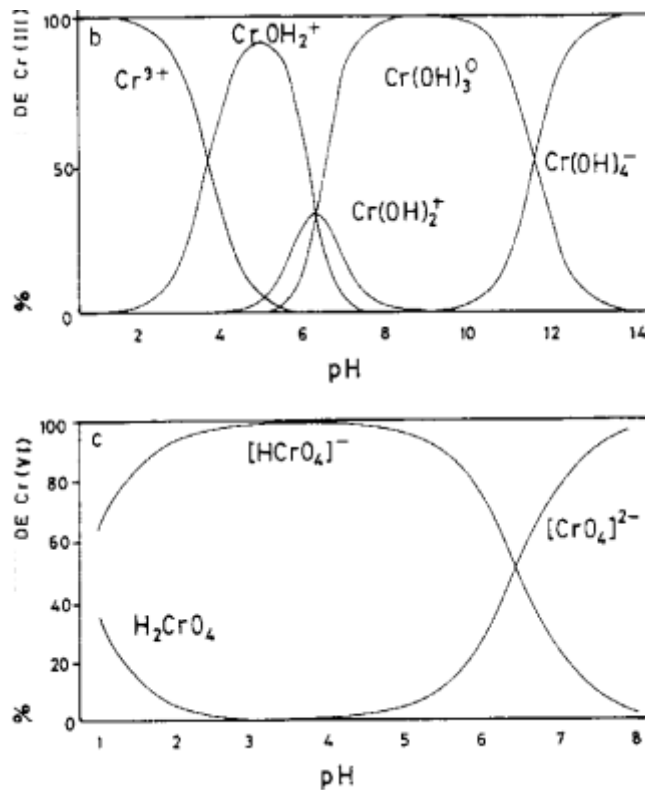


Figura 2.6 – Equilíbrios químicos do Cr (III) e Cr (IV) em função do pH (SPERLING; XU; WELZ, 1992).

De acordo com a Figura 2.6, com $\text{pH}=7$, o Cr(III) se encontra preferencialmente como Cr(OH)_3 e por outro lado, com $\text{pH}=7$, o Cr(VI), se encontra na forma de CrO_4^{2-} . A adsorção do Cr(VI) é aniônica e se realiza em meio tamponado a $\text{pH}=2$.

2.7 - Métodos tradicionais para remover cromo de uma solução aquosa

Os métodos mais convencionais de tratamento de resíduos contendo cromo são os de oxidação, redução, neutralização, precipitação, troca iônica, recuperação eletrolítica, extração por solventes e flotação. Estudos têm sido desenvolvidos utilizando adsorção, osmose reversa, eletrodialise, biossorção e bio redução enzimática (COSSICH, 2000).

2.7.1 - Precipitação química

A precipitação química tem sido muito utilizada por ser a mais econômica e simples dentre as opções. No entanto, ela apresenta problemas em função do grande volume de lodo gerado e da baixa eficiência na remoção, podendo não atingir as especificações exigidas pela legislação ambiental (ROCCA et al., 1993).

De forma simplificada pode-se dizer que a precipitação com sais metálicos é baseada na solubilidade e razão molar entre o íon metálico adicionado e o ortofosfato presente no meio. A precipitação é acompanhada pela redução da alcalinidade e do pH (GUALBERTO, 2009).

2.7.2 - Coagulação

Os conhecimentos a respeito dos processos de coagulação são limitados quando comparados com os do processo de floculação, devido à complexidade envolvida nos processos de coagulação.

Define-se coagulação como uma operação unitária responsável pela desestabilização das partículas coloidais em um sistema aquoso (pela adição de químico), preparando-as para a sua remoção nas etapas subsequentes do processo de tratamento. Um conceito importante para a coagulação é a de colóides liofóbicos e colóides liofílicos. Colóides liofóbicos (colóides inorgânicos) são aqueles que formam um sistema heterogêneo. Colóides liofílicos (colóides orgânicos) são aqueles que formam um sistema homogêneo com o solvente (GUALBERTO, 2009).

2.7.3 - Troca iônica

É a transferência de íons, específicos, desde uma solução aquosa pouco concentrada para outra (mais concentrada), por meio de uma resina (o processo utiliza como base o fenômeno de uma resina ser capaz de trocar seus íons fracamente ligados por outros, provindos da solução aquosa, quando a resina e a solução aquosa são postas em contato). “É o processo pelo qual os íons presos em um sólido poroso e essencialmente insolúvel são trocados por íons presentes em uma solução que é levada ao contato com o sólido. As propriedades de troca iônica de argilas e zeólitas têm sido estudadas por mais de um século” (SKKOG et al., 2008).

2.7.4 – Ultrafiltração e osmose reversa

A osmose é um fenômeno físico-químico natural, quando dois líquidos com diferentes concentrações de sais em solução são separados por uma membrana semipermeável, naturalmente o solvente da solução mais diluída passa pela membrana em direção da concentração mais concentrada. O processo continua até alcançar um ponto de equilíbrio, no qual a coluna da solução mais concentrada estará acima da mais diluída, esta diferença de altura entre as colunas se denomina pressão osmótica. O que distingue a osmose inversa da ultrafiltração é o tamanho das partículas que são retidas pela membrana e as características da própria membrana (MOURA et al., 2011).

2.7.5 - Eletrodiálise

É uma técnica eletroquímica que utiliza membranas de troca iônica para remoção de íons pela aplicação de um campo elétrico. Esta técnica vem sendo aplicada tanto no tratamento de diversos tipos de efluentes como no tratamento de águas industriais e produção de água potável (ARAUJO, 2008). A eletrodiálise é um processo de separação eletroquímica no qual membranas semipermeáveis e uma diferença de potencial são usadas para separar espécies iônicas de uma solução aquosa. Atualmente esse processo é amplamente utilizado para desalinizar águas salobras, e em alguns países é o principal processo na produção de água potável (FREIRE et al., 2011).

2.7.6 - Extração por solventes

A extração por solvente é um processo de separação líquido-líquido que utiliza de solventes orgânicos para a recuperação de metais de forma seletiva podendo formar compostos complexos com os sais de alguns metais. Esta operação unitária envolve a transferência de massa a fim de separar um ou mais componentes de uma mistura de líquidos, por meio do contato direto com outro líquido imiscível a mistura (AGUILAR; CORTINA, 2008). Nestas operações a solução mista, contendo vários metais solúveis, sofre o processo de extração por um líquido chamado de solvente orgânico (MIHOVILOVIC, 2001).

Após o contato da mistura com o solvente, um dos componentes da mistura que possui mais afinidade com o solvente se separa formando um organometálico, formando duas fases, em que o solvente com o metal agregado é conhecido como extrato e a solução residual como fase aquosa (TREYBAL, 1996).

2.7.7 - Fitoextração

A fitoextração é o processo pelo qual metais pesados e metalóides são acumulados em tecidos aéreos de plantas com uma redução gradual da sua concentração no solo a partir de ciclos sucessivos de plantio e colheita. A colheita da biomassa remove o contaminante da área contaminada ao passo que a sua incineração reduz em até 95 % o volume do material a ser descartado, diminuindo o seu custo final de disposição (MORENO, 2005). Para que a remoção de metais seja efetiva, o processo de fitoextração vai depender de dois parâmetros-chave: A) fator de concentração (concentração de metal na planta /concentração de metal no solo) superior a 1 e; B) elevada produção de biomassa vegetal (MORENO et al.,2004).

2.7.8 – Sorção

Refere-se à ação de ambas absorção e adsorção ocorrendo simultaneamente. “As moléculas podem se ligar de duas maneiras a uma superfície sólida. Na adsorção física (fisissorção) há uma interação van der Waals (interação de dispersão, ou interação dipolo-dipolo, por exemplo) entre o adsorvato e o adsorvente. Na adsorção química (quimissorção), as moléculas (ou átomos) unem-se à superfície do adsorvente por ligações químicas (usualmente covalentes) e tendem a se acomodar em sítios que propiciem o número de coordenação máximo com o substrato” (ATIKINS; PAULA, 2011).

2.8 – Adsorção

A adsorção é um método alternativo de tratamento utilizado para a remoção de metais tóxicos de efluentes industriais. Nesse fenômeno, é chamado de adsorvente o material sobre o qual ocorre a adsorção, e de adsorbato a substância adsorvida (PORPINO, 2009). O emprego dessa técnica tem sido considerado superior a outras técnicas para reuso de água em termos de custo inicial, flexibilidade, simplicidade de projetos e facilidade de operação. Contudo, para que o processo de adsorção seja eficiente, alguns critérios devem ser obedecidos na escolha de um adsorvente, pois este deve apresentar alta seletividade, alta capacidade, longa vida, baixo custo e estar disponível em grandes quantidades (IMMICH, 2006).

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorbatos) de uma fase fluida (adsortivo) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente), como ilustra a Figura 2.8.

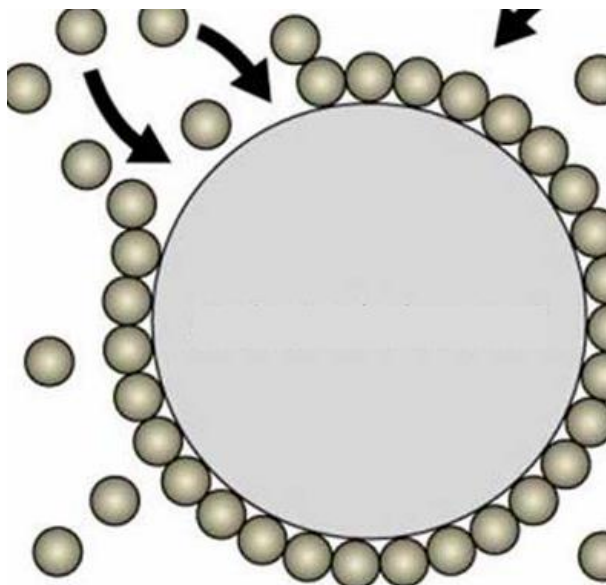


Figura 1.8 - Ilustração esquemática da adsorção. Fonte: Manutenção de suprimentos, disponível em: <http://www.manutencaoesuprimentos.com.br/conteudo/6932-o-que-e-adsorcao>

No processo de adsorção as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente. As forças envolvidas na adsorção física incluem as forças de van der Waals (repulsão e dispersão) e interações eletrostáticas compreendendo as interações de polarização, dipolo e quadrupolo. As contribuições de van der Waals estão sempre presentes enquanto as contribuições eletrostáticas são significativas apenas no caso de adsorventes tais como as zeólitas que possuem uma estrutura iônica (RUTHVEN, 1984).

Deste modo, nas vizinhanças da superfície do adsorvente ocorre uma mudança das propriedades da fase fluida, sendo esta região tratada como uma fase termodinamicamente diferente. É conveniente considerar esta camada interfacial como sendo composta pela camada da superfície do adsorvente, chamada simplesmente de superfície do adsorvente, e o espaço de adsorção no qual o enriquecimento do adsorvato pode ocorrer. Este conceito de área superficial não se aplica aos micro poros das zeólitas, pois nestes o espaço total de adsorção é ocupado pelo adsorbato, não ocorrendo a adsorção em camadas e sim o preenchimento dos poros com o adsorbato num estado condensado. Sendo assim, podemos definir a adsorção física como aquela que ocorre quando as forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. O calor de adsorção é pequeno e da mesma ordem de grandeza dos calores de condensação.

Por outro lado, a adsorção química (quimissorção) envolve a interação química entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, conduzindo à formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção. Neste caso, o calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza dos calores de reação. Por esta razão, somente a adsorção física é apropriada a uma operação contínua em estágios. Além disso, na adsorção física podem formar-se camadas moleculares sobrepostas, enquanto que na adsorção química se forma uma única camada molecular adsorvida (monocamada).

Na adsorção há uma diminuição da energia livre superficial do sistema sendo, portanto, um processo espontâneo, isto é, o ΔG é menor do que zero. Entretanto, há uma diminuição do número de graus de liberdade do sistema, pois as moléculas do adsorvato só podem se deslocar sobre a superfície do adsorvente, isto é, a variação de entropia, ΔS , é menor do que zero. Como $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, a variação da entalpia, ΔH , será negativo, mostrando que a adsorção é também um processo exotérmico (RUTHVEN, 1984).

2.8.1 – Adsorventes

Devido a procura de materiais que ofereçam um bom desempenho associado a um baixo custo, a busca de adsorventes está focada nas biomassas constituídas de resíduos naturais. O processo de biossorção baseia-se na propriedade desses adsorventes em reter íons de soluções aquosas, sendo por isso, considerados promissores na remoção de metais pesados de efluentes industriais (PAGNANELLI et al., 2001).

A seleção de um adsorvente inclui considerações da área superficial bem como o tipo de soluto e solvente envolvido no processo de adsorção, desde relatos dos tipos de ligações que são formados entre o sólido e o fluido (HINES; MADDIX, 1985 apud BORBA 2006).

A quantidade de adsorbato que pode ser coletado em uma unidade de área superficial é pequena. Assim, os adsorventes porosos com grande superfície interfacial são selecionados para aplicações industriais. Exemplos de adsorventes que seguem este critério são: carvão ativo, sílica gel, alumina ativada, biomassa de alga marinha, zeólitas entre outros (HINES; MADDIX, 1985 apud BORBA 2006).

2.9 - Isotermas de Adsorção

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente por meio das isotermas. O procedimento experimental é bastante simples: basta colocar em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido com diferentes massas de adsorvente até atingir o equilíbrio.

Após a filtração pode-se obter a concentração de equilíbrio em solução (C_e em mg/L) e a quantidade de material adsorvido (q em mg/g). Os gráficos assim obtidos são as isotermas e podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura. Algumas formas mais comuns estão apresentadas na Figura 2.9. A isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Isotermas na forma convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto.

Na adsorção, o pH, a temperatura e, principalmente, o tipo de adsorvente são parâmetros que influenciam na forma da isoterma.

Segundo McCabe e colaboradores. (2001), a isoterma de adsorção representa a relação de equilíbrio entre a concentração de um componente na fase fluida e sua concentração nas partículas de adsorvente, em uma determinada temperatura. A quantidade de adsorbato presente no sólido é expressa por massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente original.

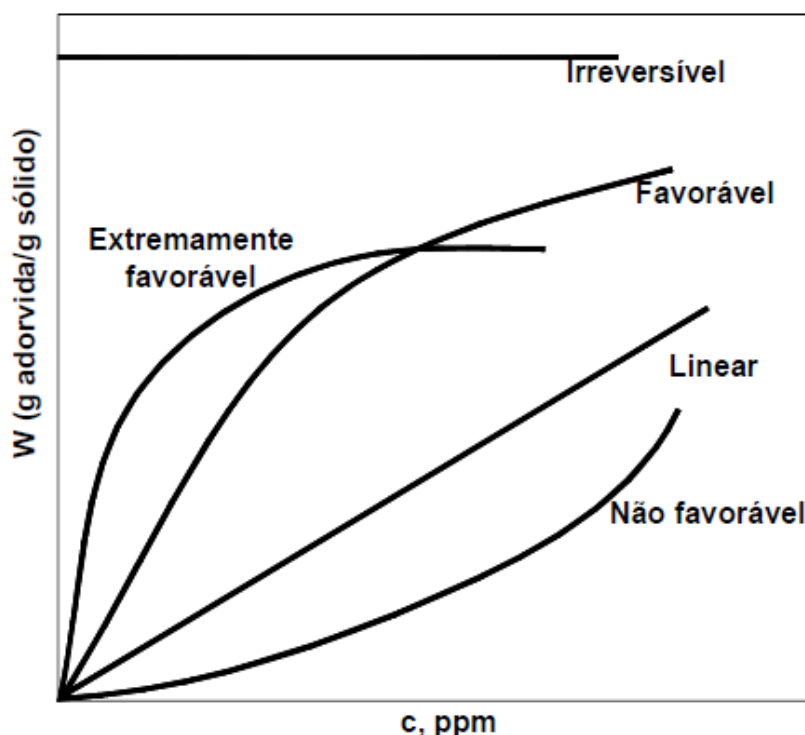


Figura 2.9 - Isotermas de adsorção – Fonte: DORNELLAS 2000.

As isotermas de adsorção são equações matemáticas que descrevem as relações entre a quantidade de determinado elemento químico adsorvido e sua quantidade remanescente na

solução líquida em equilíbrio. As equações de Langmuir e Freundlich têm sido utilizadas com frequência para descrever a adsorção de diferentes elementos químicos (Pb, Hg, Cr e Cd) pela fase coloidal do solo, enquanto a equação de Langmuir, que foi inicialmente utilizada para descrever a adsorção de gases por sólidos, baseia-se nas suposições de que a superfície de adsorção é homogênea, isto é, a adsorção é constante e independente da extensão da cobertura da superfície; a adsorção ocorre em sítios específicos, sem interação com as moléculas do soluto, e a adsorção se torna máxima quando uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície do adsorvente. Esta equação permite estimar o valor da constante relacionada à energia da ligação entre o elemento ou composto e a fase coloidal do solo, além de estimar sua adsorção máxima. Outra equação utilizada para descrever a adsorção é a de Freundlich, na qual a energia de adsorção decresce de forma logarítmica, à medida que a superfície se vai tornando coberta pelo soluto, o que a diferencia da equação de Langmuir. A isoterma Dubinin-Radushkevich é um modelo empírico inicialmente concebido para a adsorção de vapores subcríticos e para sólidos com micro poros na sequência de um mecanismo de poro de enchimento. É geralmente aplicada para expressar o mecanismo de adsorção com uma distribuição de energia Gaussiana em uma superfície heterogênea (DIAS et al., 2001; ALLEN et al., 2003; FALONE; VIEIRA, 2004; FOO; HAMEED, 2010; KUMAR et al., 2010).

As isotermas derivadas teórica ou empiricamente podem, frequentemente, ser representadas por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da pressão e/ou concentração do adsorvato e as mais utilizadas no estudo da adsorção são as seguintes: Langmuir, Freundlich, Henry, Temkin, Giles e Brunauer, Emmett, Teller (BET).

2.9.1 - Equação de Langmuir

Segundo Boniolo (2008) o modelo de Langmuir, Equação 2.9.1.1, é um dos mais utilizados no tratamento matemático de dados experimentais de processos de adsorção, sendo sua forma linearizada apresentada na Equação 2.9.1.2. Aplicável na adsorção em superfícies homogêneas é baseado teoricamente em três hipóteses:

- A adsorção não ocorre além de uma monocamada;
- Todos os sítios de adsorção são equivalentes e a superfície é uniforme;
- A capacidade de uma molécula ser adsorvida independe da ocupação dos sítios vizinhos, isto é, pressupõe que não haja interações entre as moléculas adsorvidas.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.9.1.1)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (2.9.1.2)$$

Em que:

C_e - Concentração de equilíbrio do metal [mg/L]

q_e - Quantidade de metal adsorvido [mg/g]

q_m - Constante da capacidade de adsorção [mg/g]

K_L - Constante da energia de adsorção [L/g]

O parâmetro de equilíbrio R_L , permite prever a forma da isoterma de adsorção, indicando se a adsorção é favorável ou desfavorável e pode ser calculado pela Equação (2.9.1.3).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2.9.1.3)$$

Em que:

R_L - Intensidade de adsorção

K_L - Constante da energia de adsorção [L/g]

C_0 - Quantidade inicial de adsorvato [mg/L]

A seguir são apresentados alguns valores das constantes encontradas por alguns autores utilizando como biossorventes coco, jabuticaba e laranja.

Tabela 2.9.1 – Tabela com valores das constantes de Langmuir.

Constantes de Langmuir					
Sorvente	Metal	K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	Referência
Coco	Pb(II)	2,82	6,12	0,995	Sekar et al., 2004
	Pb(II)	1,50	12,64	0,997	Sekar et al., 2005
	Pb(II)	0,75	18,01	0,995	Sekar et al., 2006
	Pb(II)	0,15	23,68	0,998	Sekar et al., 2007
	Pb(II)	1,00	26,51	0,999	Sekar et al., 2008
Jabuticaba	Cr(VI)	0,10	174,16	0,998	Silva et al., 2012
Laranja	Cr(III)	0,00	57,57	0,85	Souza et al., 2012
Laranja com bagaço	Cr(III)	0,00	55,83	0,92	Souza et al., 2012

2.9.2 - Equação de Freundlich

Foi originalmente introduzida como uma correlação empírica de dados experimentais, sendo só muito mais tarde derivada matematicamente por Appel em 1973, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorbato conforme Equação 2.9.2.1 (ZOLA, 2007).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.9.2.1)$$

A equação de Freundlich é expressa linearmente pela Equação 2.9.2.2.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.9.2.2)$$

sendo:

K_F - constante de Freundlich [mg/g]

n – intensidade de adsorção

C_e - Concentração de equilíbrio do metal [mg/L]

q_e - Quantidade de metal adsorvido [mg/g]

Tabela 2.9.2 – Tabela com valores das constantes de Freundlich.

Constantes de Freundlich					
Sorvente	Metal	K_F	n	R^2	Referência
Coco	Pb(II)	22,38	3,7	0,90	Sekar et al., 2004
	Pb(II)	19,12	3,4	0,93	Sekar et al., 2005
	Pb(II)	15,25	2,8	0,89	Sekar et al., 2006
	Pb(II)	17,61	3,7	0,95	Sekar et al., 2007
	Pb(II)	6,01	1,8	0,97	Sekar et al., 2008
Jabuticaba	Cr(VI)	43,26	-0,3242	0,99	Silva et al., 2012
Laranja	Cr(III)	0,38	1,41	0,91	Souza et al., 2012
Laranja com bagaço	Cr(III)	0,67	1,6	0,98	Souza et al., 2012

2.9.3 - Equação de Dubinin – Radushkevish

Descreve o processo de adsorção como um efeito de preenchimento de poro mais do que uma adsorção camada a camada, de forma que a exatidão da equação D-R varia para diferentes sistemas adsorvente-adsorbato e diferentes faixas de concentração. Este modelo assume a existência de um potencial de adsorção e a energia livre de adsorção é relacionada ao grau de preenchimento dos poros (GALBEIRO e GAUBEUR, 2005).

De acordo com a Equação 2.9.3.1:

$$\ln \frac{q_e}{q_m} = -\beta \varepsilon^2 \quad (2.9.3.1)$$

em que:

q_e - Quantidade de metal adsorvido por unidade de dosagem do adsorvente [mol/L]

q_m - Capacidade de adsorção [mol/g]

β - Coeficiente de atividade relacionada à sorção de energia [mol²/J²]

$\varepsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_e})$ em que: ε - Potencial de Polanyi

R - Constante dos gases (8,314 J/molK)

T - Temperatura absoluta (K)

C_e - Concentração de equilíbrio do adsorvato (mg/L)

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$$

sendo:

E - Energia média de sorção (kJ/mol)

2.9.4 – Isoterma de BET

Este tipo de isoterma é bastante utilizada na adsorção de carvões. O modelo BET assume que as moléculas são adsorvidas em camadas sobrepostas. Cada camada adsorve de acordo com o modelo de Langmuir. A isoterma BET é expressa pela Equação 2.9.4:

$$q = \frac{bKC_e}{(C_s - C_e)[1 + (K - 1)\frac{C_e}{C_s}]} \quad (2.9.4)$$

Em que q é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente, b é a constante que representa a cobertura de adsorvato em uma monocamada, ou seja, a máxima adsorção possível, “K” está relacionado com a saturação em todas as camadas, “ C_e ” é a concentração em equilíbrio e “ C_s ” é a concentração do soluto na saturação de todas as camadas. As isotermas de BET são caracterizadas pela forma de “S”.

2.10 – Cinéticas de Adsorção

Os estudos de cinética são utilizados para o esclarecimento de um processo e servem como ferramenta na implementação de uma nova tecnologia, neste caso o processo de bioadsorção de metais.

A quantificação dos parâmetros cinéticos é de grande importância para um processo industrial, pois neste caso permite a determinação da velocidade do processo de adsorção do sorvato no sorvente e a forma como as variáveis influenciam na sua eficiência. Com o aprofundamento deste conhecimento, amplia-se o estudo e torna-se possível a aplicação desta técnica em escala industrial para a despoluição de efluentes reais contaminados por metais pesados (PINO, 2005).

O estudo cinético de adsorção é realizado pela aplicação de dois modelos o de pseudo primeira-ordem e o de pseudo segunda-ordem (VIJAYARAGHAVAN et al., 2005); (RADHIKA; PALANIVELU, 2006).

Os dados cinéticos são tratados com o modelo de pseudo primeira-ordem de Lagergren, geralmente expressa pela Equação (2.10.1) e apresentada na forma linear pela Equação (2.10.2) (KALAVATHY et al., 2005, DAHIYA et al., 2008).

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.10.1)$$

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (2.10.2)$$

Em que:

q_t é o valor de Q_e no tempo t ;

k_1 é a constante de velocidade de pseudo primeira-ordem (min^{-1}).

A representação gráfica de $\log(q_e - q_t)$ em função de t é uma reta com interseção igual a $\log q_e$ e inclinação igual a $-k_1/2,303$.

A modelo cinético de pseudo segunda-ordem é expresso pela Equação (2.10.3)

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.10.3)$$

Em sua forma linear, o modelo cinético de pseudo segunda-ordem, é dado pela Equação 2.9.4 (KALAVATHY et al., 2005).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.10.4)$$

Onde:

k_2 é a constante de velocidade de pseudo segunda-ordem ($\text{mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

O gráfico de t/q_t em função de t é uma reta com inclinação $1/q_e$ e interseção $1/(k_2 q_e^2)$. Os modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem ou pseudo segunda-ordem serão aplicáveis, quando o coeficiente de correlação apresentar um valor próximo a 1, como também o valor de q_e calculado seja próximo ao Q_e experimental (RADHIKA; PALANIVELU, 2006).

O processo de adsorção tem sido usado para remover metais pesados de um sistema aquoso, através da utilização de adsorventes naturais como as cascas de frutas. A literatura tem trazido informações sobre estudos alternativos para remoção de metais empregando diferentes tipos de cascas de frutas como por exemplo, coco verde, jabuticaba, laranja, entre outros como citado no trabalho de Pino e Torem (2011). Este tipo de tratamento tem sido objeto de várias pesquisas por apresentar baixo custo operacional, resultados promissores e fácil implantação, como apresentado neste trabalho.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Material Bioissorvente

Os materiais utilizados como bioissorvente foram, casca de coco (*Cocos nucifera*), casca de jabuticaba e casca de laranja (pêra rio). O material foi colhido na região do triângulo mineiro, secos, triturados e peneirados de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 3.1.1. A operação de secagem foi feita por sete dias a temperatura ambiente aproximadamente 25°C e posteriormente levada a estufa da marca Nova Ética, à 70°C durante 4 horas (SOUZA et al., 2012). O material seco foi triturado em um moinho de facas SOLAB modelo SL 31 e em seguida separado em diferentes granulometrias, com o auxílio de peneiras mesh 45 e 140 da marca Retsch, agitadas, por agitador da mesma marca e modelo AS300.

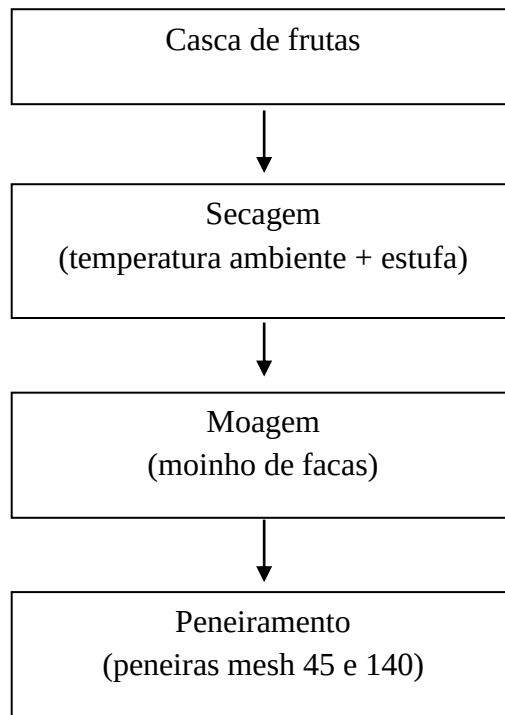


Figura 2.1.1 - Fluxograma das etapas de obtenção do pó das cascas utilizadas nos experimentos.

Nas Figuras 3.1.2 a 3.1.7 são apresentados os materiais secos utilizados como bioissorventes neste trabalho.



Figura 3.1.2 - Casca de coco verde obtido segundo o processo de preparação da matéria-prima proposta de moagem, secagem e peneiramento, granulometria $> 355 \mu\text{m}$.



Figura 3.1.3 - Casca de coco verde obtido segundo o processo de preparação da matéria-prima proposta de moagem, secagem e peneiramento, granulometria $106 \mu\text{m} > D > 355 \mu\text{m}$.



Figura 3.1.4 - Casca de coco verde obtido segundo o processo de preparação da matéria-prima proposta de moagem, secagem e peneiramento, granulometria $< 106 \mu\text{m}$.



Figura 3.1.5 - Casca de jabuticaba obtido segundo o processo de preparação da matéria-prima proposta de moagem, secagem e peneiramento, granulometria $< 106 \mu\text{m}$.



Figura 3.1.6 - Casca de laranja obtido segundo o processo de preparação da matéria-prima proposta de moagem, secagem e peneiramento, antes do processo de separação.



Figura 3.1.7 - Pó de casca de laranja obtido segundo o processo de preparação da matéria-prima proposta de moagem, secagem e peneiramento, granulometria $< 106 \mu\text{m}$.

3.2- Soluções

O sal utilizado para o preparo da solução padrão era P.A da marca Labsynth, foi pesado em balança analítica marca Bioprecisa, modelo eletrônico balance FA-2104N, com precisão $\pm 0,0001$, dissolvidos em água destilada e guardados em frascos até sua utilização. As soluções para utilização nos ensaios de remoção foram preparadas por diluição da solução padrão em água destilada no dia da sua utilização.

3.2.1 - Solução de Cr

Nos experimentos realizados neste trabalho, foi utilizado como fonte de cromo, o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), marca Labsynth 99%, o dicromato de potássio é um padrão primário, a solução é utilizada para padronizar padrões secundários e estimar os íons metálicos quantitativamente (MURPHY, 2004). Este reagente era pesado e diluído em água destilada para se obter a Solução Estoque de Cromo (SEC) em uma concentração de 1.000 mg/L conforme metodologia descrita no APHA (1989).

3.2.2 - Soluções para o ajuste do pH

Para o ajuste do pH das soluções foram utilizadas soluções 0,01N, 0,1N e 1N de NaOH e H_2SO_4 . Estas soluções estoque foram preparadas a partir de reagentes P.A.. O hidróxido de sódio foi da marca F.MAIA Indústria e Comércio Ltda e pureza de 97% e o ácido sulfúrico da marca proquímica e pureza 98%.

3.3 - Experimentos de Biossorção

Todos os experimentos de biossorção foram realizados em batelada, utilizando células de vidro encamisadas de 100 mL cada, semelhante as usada por Oliveira (2009). O sistema composto de aproximadamente 90 mL de solução do metal e biomassa foi mantido sob agitação por agitadores magnéticos a uma velocidade de 175 rpm, por um período de 24 horas nos testes preliminares. Posteriormente, com os resultados iniciais adotou-se o tempo de 240 minutos, a uma temperatura constante de 25°C. Em intervalos de 15 minutos nos primeiros quatro pontos e 30 minutos nos demais pontos, as amostras de 3mL cada, eram recolhidas com o auxílio de pipeta com precisão de $\pm 0,1$, do fabricante RONI-ALZI e filtradas com papel filtro quantitativo faixa azul da marca Framex, para separação da biomassa e solução. O filtrado foi levado para as análises de cromo total em equipamentos de absorção atômica da marca Shimadzu e modelo 7000 (AA-7000). A concentração de biomassa empregada em

todos os ensaios foi de 5 g/L (PINO; TOREM, 2012). Os experimentos foram realizados utilizando três reatores em série, os quais facilitava a análise de três variáveis simultaneamente, por exemplo o ensaio para testar as três diferentes granulometrias foram feitos ao mesmo tempo, conforme esquema mostrado na Figura 3.3. Após terem sido realizados testes preliminares, os quais possibilitaram a determinação da melhor granulometria e melhor pH para o processo, os testes foram feitos utilizando as cascas com granulometria $< 106 \mu\text{m}$ e pH igual a 2, uma série de testes foram feitos variando-se a concentração inicial de cada reator de 10 mg/L a 100 mg/L.



Figura 3.3 – Esquema do aparato experimental: 1, 2 e 3 – células de vidro encamisadas; 4, 5 e 6 – agitadores magnéticos; 7 – banho termostático; 8 – mangueiras de látex (OLIVEIRA, 2004).

3.3.1 - Experimentos com Variação do pH

Experimentos com diferentes valores de pH, foram realizados utilizando um medidor de pH portátil, marca Gehaka, modelo PG1400, com precisão de $\pm 0,01$. O pH foi ajustado com soluções de NaOH e HCl 1N, 0,1N e 0,01N. Somente o pH inicial foi ajustado, não sendo feitas correções ao longo do processo de remoção, porém o pH foi medido no final e a variação não ultrapassou $\pm 0,5$ do pH medido inicialmente. Os valores de pH testados foram 2,0; 5,0 e 8,0. A granulometria da partícula empregada foi menor que $106 \mu\text{m}$, por apresentar os melhores resultados nos testes preliminares.

3.3.2 - Experimentos com Variação do Tamanho de Partícula

Para estudar o efeito do tamanho de partícula das cascas de frutas, foram feitos experimentos mantendo-se constante o pH da solução, o volume da solução, o tempo de agitação e a concentração inicial da solução. O tamanho de partícula variou numa faixa de menor que 106 μm a maior que 355 μm (PINO; TOREM, 2012).

3.3.3 – Experimentos com Variação da Temperatura

Os experimentos foram realizados isotermicamente, porém foram realizados experimentos com diferentes temperaturas. A temperatura foi ajustada e mantida constante com o auxílio de banho termostático marca Nova Ética ($\pm 0,1^\circ\text{C}$). Foram feitos experimentos mantendo-se constante o pH da solução igual a $2 \pm 0,5$, o volume da solução, o tempo de agitação e a concentração inicial da solução. O tamanho de partícula empregado foi menor que 106 μm . As temperaturas testadas foram 25, 35 e 45°C ($\pm 0,1^\circ\text{C}$).

3.3.4 - Isotermas de Adsorção

Para a obtenção das isotermas de adsorção, foram realizados experimentos de bioadsorção nas temperaturas de 25, 35 e 45°C . A solução de cromo utilizada foi na faixa de concentração de 10 a 100 mg/L, esta faixa de concentração foi escolhida baseada nas concentrações de efluentes reais, como por exemplo na indústria de jóias (GANG et al., 2007) o efluente tem concentração na faixa de 10 mg/L, já em curtumes este valor é em média 100 mg/L (IPPC, 2003). Os modelos avaliados foram os de Langmuir e Freundlich, de acordo com as equações apresentadas nos itens 2.9.1.2 e 2.9.2 respectivamente. O tamanho de partícula utilizada foi menor que 106 μm .

3.4 - Determinação da Concentração de Cromo por Espectrofotometria de Absorção Atômica

O teor de cromo foi determinado por espectrofotometria de absorção atômica. A absorção da luz por meio de átomos oferece uma ferramenta analítica para as análises quantitativas e qualitativas. A espectrofotometria de absorção atômica baseia-se no princípio que estabelece que os átomos livres em estado estável podem absorver a luz a um certo comprimento de onda. A absorção é específica a cada elemento e, nenhum outro elemento absorve este comprimento de onda. A espectrofotometria de absorção atômica é um método

de elemento único usado para a análise de traços de metal de amostras biológicas, metalúrgicas, farmacêuticas e atmosféricas.

O equipamento utilizado para as análises de espectrofotometria foi o Espectrofotômetro de Absorção Atômico da marca Shimadzu, modelo 7000 (AA-7000). As concentrações dos padrões utilizados para fazer as curvas de calibração foram 0,1; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 8,0; 10,0; 13,0; 18,0 e 25,0 mg/L, com comprimento de onda para o cromo de 357,9 nm.

3.5 - Experimentos para Determinar a Cinética do Processo

Os dados da curva cinética de adsorção foram tratados pelo modelo de pseudo primeira-ordem de Lagergren e pelo modelo de pseudo segunda-ordem. Os dados foram obtidos pela realização de experimentos no valor ótimo de pH, conforme determinado em experimentos anteriores. Os seguintes tempos de biossorção foram avaliados: 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 minutos. A média dos dados obtidos pelas leituras em triplicata de concentração de cromo com o tempo foram aplicados para se obter a cinética de adsorção de acordo com o item 2.10. Além disso, os resultados de concentração final de adsorvato em solução, para cada temperatura, atingidos para cada concentração inicial de cromo serviram para obter os parâmetros dos modelos de adsorção que serão apresentados no próximo capítulo.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – Estudo granulométrico das cascas

Os resultados obtidos usando solução de cromo, com concentração inicial de 10 mg/L para as diferentes biomassas, podem ser observados nas Figuras 4.1.1 a 4.1.3, os valores encontrados são apresentados nos anexos A.1 a A.3 assim como as variações das medidas representado por ΔC_t (mg/L).

A avaliação da biossorção de cromo nas diferentes granulometrias foi realizada como teste preliminar, para determinar as condições ótimas do processo. O tamanho da partícula, representa uma forte influência no custo de operação de um processo. É sabido que vários materiais tem uma melhor capacidade de adsorção com um tamanho de partícula menor, consequentemente, a superfície de contato entre o sorvente e a fase líquida (solvente) também tem um papel importante neste processo (TARLEY; ARRUDA, 2004).

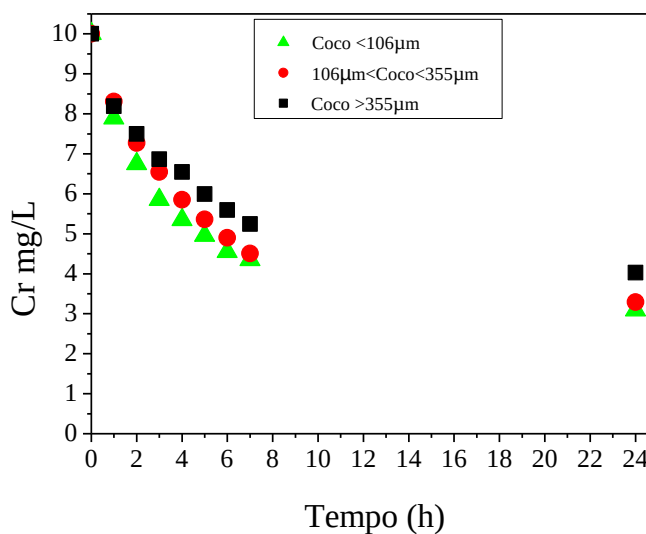


Figura 4.1.1 - Variação da concentração do íon cromo, para as diferentes granulometrias da casca de coco (T=25°C e pH=7,0).

O resultado observado para o biossorvente coco é semelhante ao encontrado por Pino e Torem (2011), os quais ressaltam que quando o processo de adsorção dos íons de um metal em um adsorvente sólido é baseado na adsorção da partícula, observa-se uma maior adsorção em partículas menores.

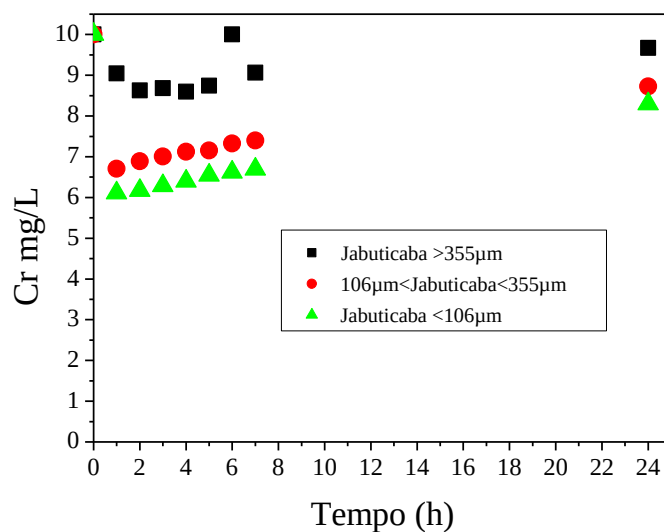


Figura 4.1.2 – Variação da concentração do íon cromo, para as diferentes granulometrias da casca de jabuticaba (T=25°C e pH=7,0).

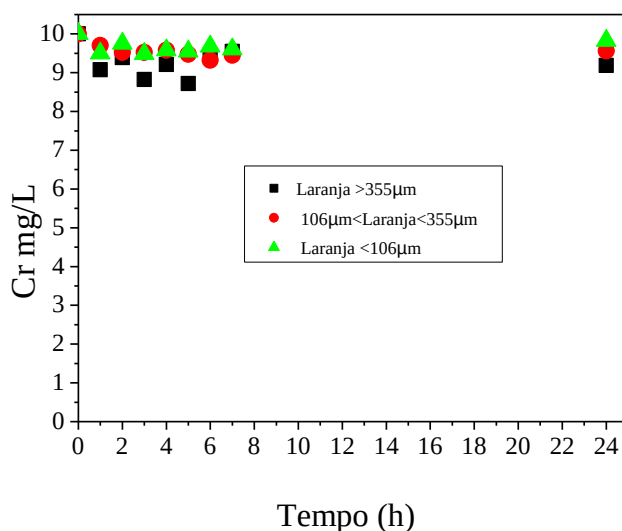


Figura 4.1.3 – Variação da concentração do íon cromo, para as diferentes granulometrias da casca de laranja (T=25°C e pH=7,0).

Analisando as Figuras 4.1.1 a 4.1.3 detectou-se que para granulometrias menores obteve-se melhores resultados, com exceção da casca de laranja. Porém como a casca de laranja não se mostrou um bom adsorvente adotou-se os grânulos que passaram na peneira de mesh 145 (partículas menores que 106 µm) como o tamanho ótimo para os experimentos. Os experimentos utilizando laranja como biomassa não foram abandonados, pois, no trabalho de Souza e colaboradores (2012) o mesmo apresentou bons resultados para a adsorção de Cr^{+3} , logo prosseguiu com os experimentos afim de avaliar a biomassa na remoção do metal cromo nos diferentes estados de oxidação.

4.2 – Estudo da variação do pH

A interferência da variação do pH na concentração final de íons cromo no equilíbrio do processo de adsorção é mostrado na forma de gráficos e os valores encontrados são apresentados nos anexos A.4 a A.6 assim como as variações das medidas representado por ΔC_t (mg/L).

As diferentes interações entre a biomassa e os íons presentes na solução são afetadas pelo pH devido à natureza das interações químicas de cada espécie metálica, e estão relacionadas com a carga da superfície da biomassa.

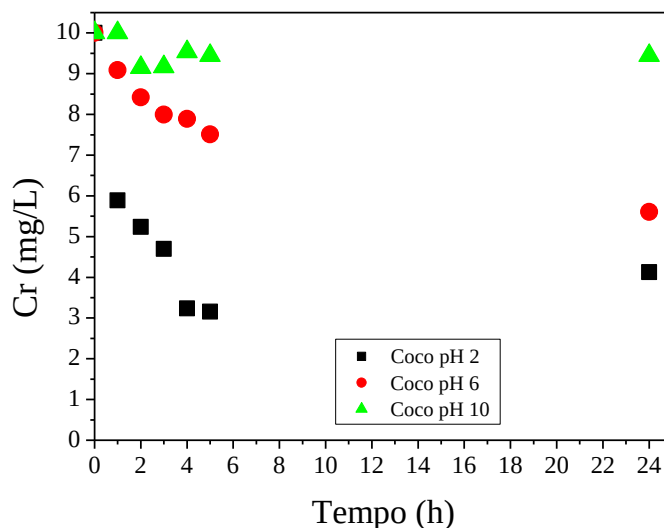


Figura 4.2.1 - Variação da concentração em função do pH ($T=25^{\circ}\text{C}$, $[\text{Cr}]=10\text{ mg/L}$, partículas coco $<106\text{ }\mu\text{m}$).

Os resultados encontrados utilizando-se casca de coco como adsorvente, foi semelhante ao encontrado por Pino (2005), no qual para o cromo (VI) a melhor adsorção foi observada em valor de pH igual 2. Neste valor de pH as espécies predominantes na solução são: CrO_4^{-2} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ (GABALLAH; KILBETUS, 1998). A redução da capacidade de adsorção da casca de coco com relação ao Cr (VI), pelo aumento do valor do pH é devido à redução de solubilidade da espécie metálica (GABALLAH et al., 1994).

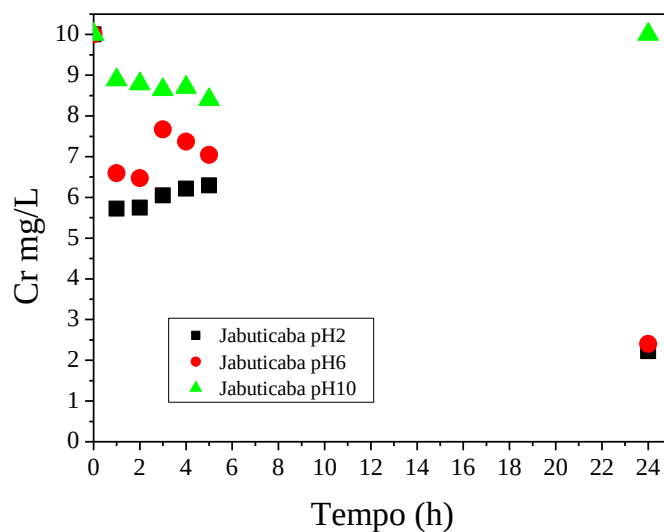


Figura 4.2.2 - Variação da concentração em função do pH ($T=25^{\circ}\text{C}$, $[\text{Cr}]=10\text{ mg/L}$, partículas jabuticaba $<106\text{ }\mu\text{m}$).

No trabalho de Silva e Oliveira (2011), o qual utilizou casca de jabuticaba como adsorvente, o valor do pH dentro da faixa estudada de 5 a 6, não influenciou significativamente na quantidade de íons removidos da solução. No presente trabalho observa-se que quanto mais baixo o pH, melhor é a remoção.

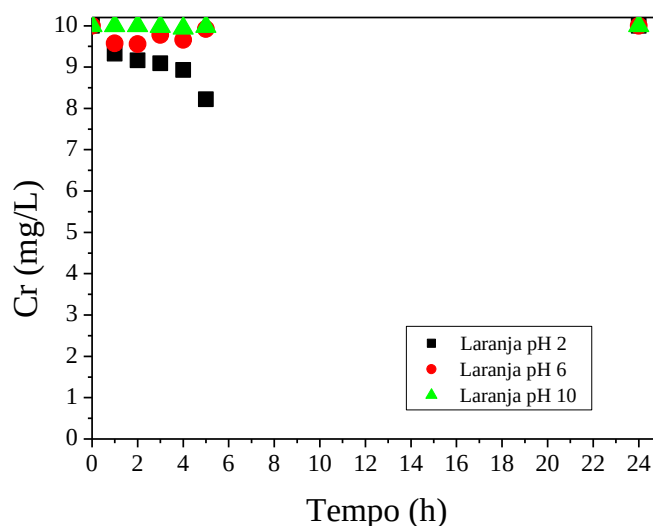


Figura 4.2.3 - Variação da concentração em função do pH ($T=25^{\circ}\text{C}$, $[\text{Cr}]=10\text{ mg/L}$, partículas de laranja $<106\text{ }\mu\text{m}$).

Em Souza et al. (2012), utilizando casca de laranja como bioadsorvente, constatou-se que o processo de adsorção é dependente do pH, sendo que a capacidade de interação do Cr

com a biomassa foi maior em valores de pH mais elevados, sendo que os maiores valores de adsorção para o Cr ocorreram em pH 5,0 ou 6,0. Neste trabalho o pH igual a 2 foi o que apresentou melhores resultados para adsorção utilizando laranja, o motivo para tal diferença pode ser explicada pela diferença de íons presentes, já que as soluções padrões utilizadas foram preparadas a partir de sais diferentes.

Com os resultados apresentados nas figuras 4.2.2 a 4.2.4, foi possível determinar que tem-se uma remoção de 50; 23 e 5% para o pH 2; 6 e 10 respectivamente para a casca de coco, para a casca de jabuticaba a remoção alcançada foi de 46; 37 e 11% respectivamente para os pHs 2; 6 e 10, já para a casca de laranja tem-se 16; 2,5 e 0,17% para os pHs testados 2; 6 e 10. A remoção foi calculada com a média dos três últimos pontos como sendo o C_e , através da equação:

$$\% \text{ Remoção} = 1 - \frac{C_e}{C_i} \times 100 \quad 4.2$$

Soluções com pH neutro a ácido obtiveram uma remoção mais significativa, sendo que em pH igual a 2, meio ácido, a adsorção do Cr total foi favorecida.

Nota-se também que em pH mais neutro, pH igual a 6, a remoção é expressiva, pode-se dizer então que a processo de adsorção, ligação das moléculas, é favorecida em meio neutro à ácido. Em contrapartida o meio básico pH=10 não favorece a ligação, praticamente não há adsorção nesta faixa.

Os resultados apresentados mostram claramente a importância do pH no processo de remoção de metais por biomassa. O pH afeta a solubilidade dos metais e a ionização dos grupos funcionais presentes na superfície, a sua influencia é devida a uma competição entre os íons do metal e os ions H^+ presentes em solução pelos sítios ativos da superfície da biomassa (CHUBAR; CARVALHO; NEIVA, 2004 , OZDEMIR, 2004 e SELATNNIA et al., 2004).

Com os dados dos experimentos em diferentes granulometrias e variação do pH apresentados, foi possível determinar que não há uma variação significativa entre a concentração no tempo de quatro horas e vinte quatro horas, com exceção para a jabuticaba como bioissorvente, a qual necessitaria novos experimentos, adotou-se então como tempo de contato ótimo o período de quatro horas.

4.3 – Estudo da variação da concentração da solução de cromo e da variação da temperatura

O comportamento do processo de adsorção utilizando soluções com concentrações iniciais de 10, 20; 50; 80 e 100 foram avaliados para os três adsorventes utilizados, as biomassas empregadas possuíam tamanho de partícula menor que $106\mu\text{m}$, na concentração de 5g/L , observou-se também a variação com a mudança de temperatura sendo testados os valores de 25, 35 e 45°C . O tempo de contato foi de 4 horas e o pH da solução foi ajustado em 2. Os resultados são mostrados nas Figuras 4.3.1 a 4.3.9. Os dados medidos em laboratório utilizados para a construção dos gráficos encontram-se nos anexos A.5 a A.10, no qual também é apresentado as variações das medidas representado por ΔC_t (mg/L).

Vários autores tem enfatizado que a concentração inicial dos íons desempenha um papel importante no processo de biossorção em soluções aquosas (UCUN et al., 2009 e LI et al., 2010). A concentração inicial do adsorvato fornece uma importante força motriz para superar todas as resistências de transferência de massa dos íons do metal entre as fases aquosa e sólida (DONMEZ; AKSU, 2002).

Em Sekar et al., (2004), utilizando casca de coco para adsorção de Pb (II), o aumento de temperatura de $35\text{--}45^\circ\text{C}$ aumentou a sorção de Pb, indicando que o processo seja endotérmico. Os resultados deste trabalho para o coco como biossorvente é apresentado nas Figuras 4.3.1 a 4.3.3.

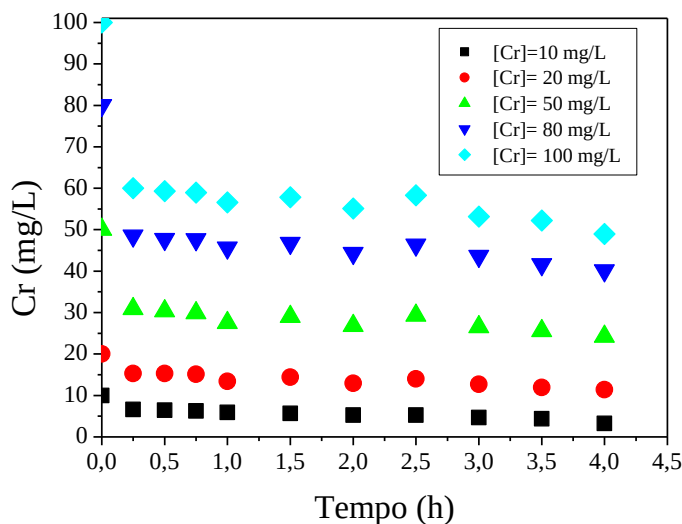


Figura 4.3.1 - Variação da concentração inicial de íons cromo, para $T=25^\circ\text{C}$, utilizando partículas de coco $<106\mu\text{m}$ e $\text{pH}=2$.

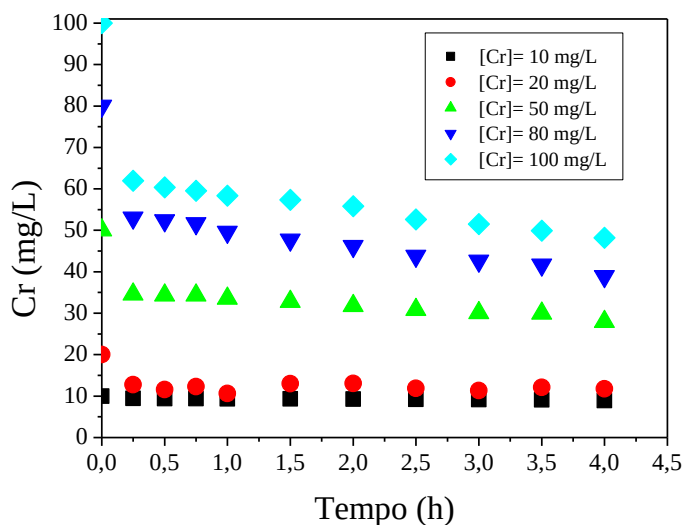


Figura 4.3.2 - Variação da concentração inicial de íons cromo, para T=35°C, utilizando partículas de coco <106 μm e pH=2.

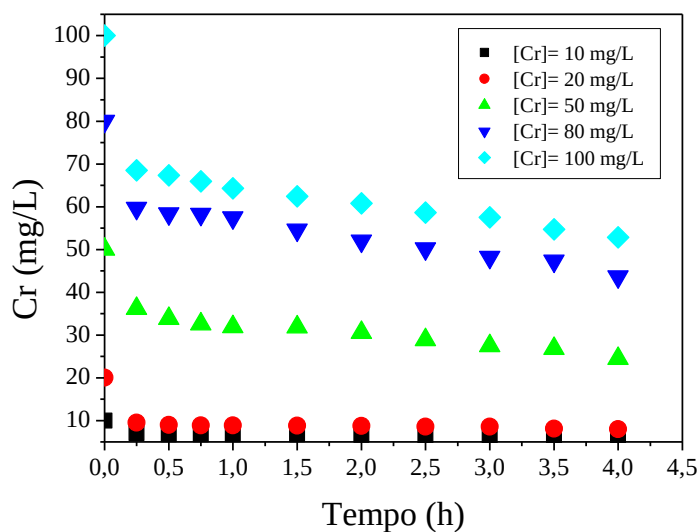


Figura 4.3.3 - Variação da concentração inicial de íons cromo, para T=45°C, utilizando partículas de coco <106 μm e pH=2.

Para o aumento de temperatura de 25-35-45 $^{\circ}\text{C}$, a sorção de Cr diminuiu, indicando que o processo é exotérmico. Os resultados para o bioissorvente jabuticaba apresentam comportamento semelhante aos observados para o coco, como pode ser visto nas Figuras 4.3.4 a 4.3.6.

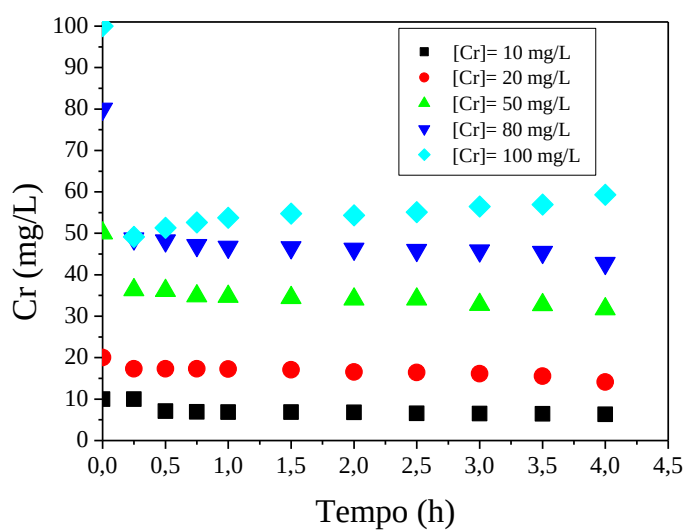


Figura 4.3.4 - Variação da concentração inicial de íons cromo, para T=25°C, utilizando partículas de jabuticaba <106 μm e pH=2.

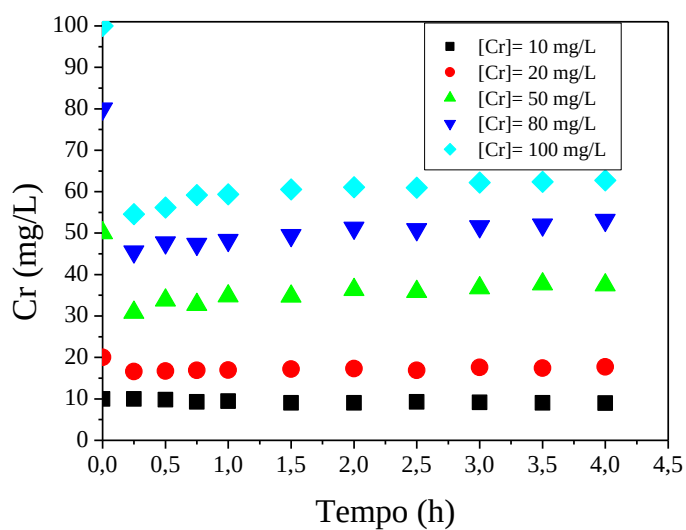


Figura 4.3.5 - Variação da concentração inicial de íons cromo, para T=35°C, utilizando partículas de jabuticaba <106 μm e pH=2.

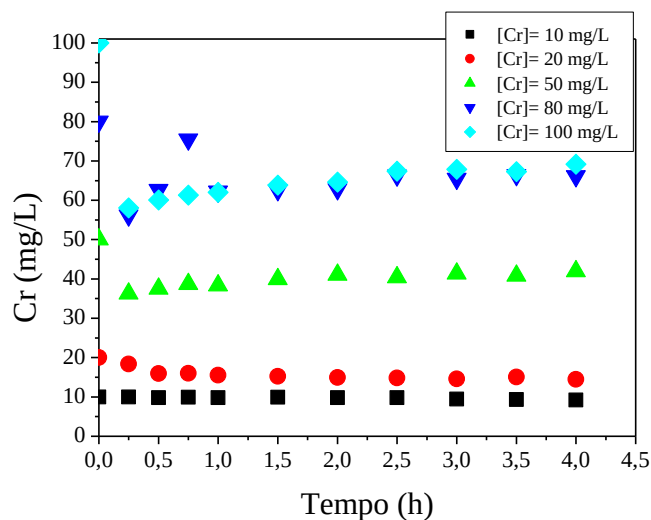


Figura 4.3.6 - Variação da concentração inicial de íons cromo, para $T=45^{\circ}\text{C}$, utilizando partículas de jabuticaba $<106\ \mu\text{m}$ e $\text{pH}=2$.

Em Anbia e Mohammadi (2011) a concentração inicial de cromo variou de 10 a 800 mg/L, mantendo o mesmo tempo de agitação e a dosagem do adsorvente. A eficiência de remoção de cromo total, diminuiu com o aumento da concentração de adsorbato. A redução da eficiência de remoção de cromo total pode ser atribuída ao fato do número de sítios de adsorção ativos necessária para acomodar os íons permanecerem constante, comportamento semelhante aos resultados observados para o bioadsorvente laranja, Figuras 4.7 a 4.9.

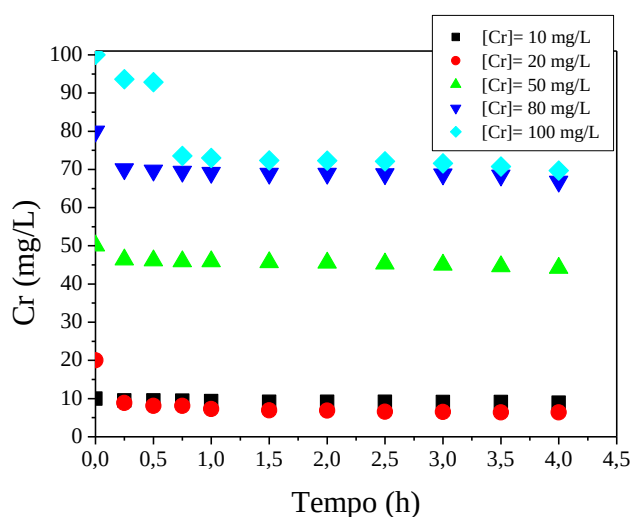


Figura 4.3.7 - Variação da concentração inicial de íons cromo, para $T=25^{\circ}\text{C}$, utilizando partículas de laranja $<106\ \mu\text{m}$ e $\text{pH}=2$.

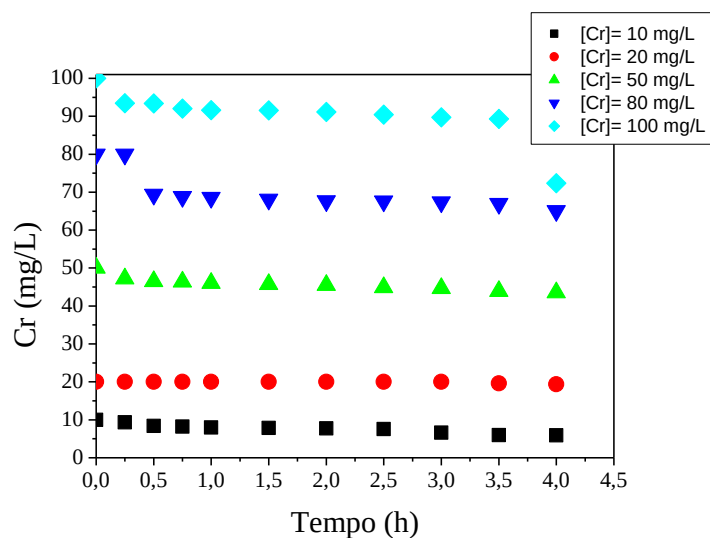


Figura 4.3.8 - Variação da concentração inicial de íons cromo, para T=35°C, utilizando partículas de laranja <106 μm e pH=2.

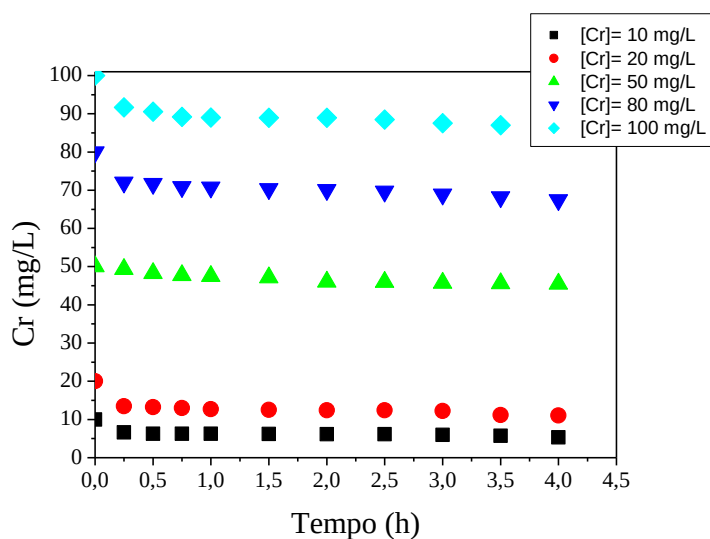


Figura 4.3.9 - Variação da concentração inicial de íons cromo, para T=45°C, utilizando partículas de laranja <106 μm e pH=2.

Na tabela 4.3 estão representadas as porcentagens de remoção obtidas após 4 horas de experimento para verificação da influência da concentração e da temperatura. A remoção foi calculada com a média dos três últimos pontos como sendo o C_e , através da equação 4.2.

Tabela 4.3 – Porcentagem de remoção de íons cromo, utilizando cascas de coco, jabuticaba e laranja com pH=2 e granulometria <106 µm.

Concentração	25°C			35°C			45°C		
(mg/L)	Coco	Jabuticaba	Laranja	Coco	Jabuticaba	Laranja	Coco	Jabuticaba	Laranja
10	33,5	29,4	8,6	6,6	10,5	40,0	32,4	7,7	42,7
20	23,5	13,6	67,4	35,0	11,4	1,9	60,0	27,6	36,5
50	38,3	25,1	8,2	31,4	25,1	10,2	27,6	16,2	9,1
80	39,3	39,1	12,8	33,7	33,5	15,4	25,4	17,3	9,9
100	40,0	40,7	30,3	38,0	37,3	8,8	31,5	30,8	8,4
% Remoção média	34,9	29,6	25,5	28,9	23,6	15,3	35,4	19,9	21,3

Com o percentual de remoção calculado para cada temperatura, verifica-se que a temperatura ambiente de 25°C, obteve-se os melhores resultados, nos casos em que não são alcançados a remoção máxima, a diferença não é tão relevante, não sendo compensador o aumento da temperatura, devido ao gasto energético envolvido. O percentual de adsorção de cromo aumentou com o aumento da concentração inicial da solução. Em concentrações mais elevadas, mais íons Cr total foram adsorvidos, ficaram na fase sólida, isto pode ser devido ao aumento de íons cromo competindo pelos locais de ligação disponíveis na superfície do adsorvente, até a saturação do mesmo.

4.4 – Estudo cinético

Os resultados das cinéticas de adsorção foram ajustados pelo modelo de pseudo primeira-ordem de Lagergren e pelo modelo de pseudo segunda-ordem na forma linear, Equações 2.10.1 e 2.10.2, respectivamente para as temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C, pH igual a 2 e granulometria < 106 µm. Estas condições foram as que se obteve os melhores resultados em geral para os três adsorventes testados. Para cada modelo foram calculados: a constante de velocidade, k , o coeficiente de correlação, R^2 e a quantidade máxima de Cr total adsorvido, $q_{em\acute{a}x}$. A cinética química dá informação sobre percursos e tempos de reação para atingir o equilíbrio.

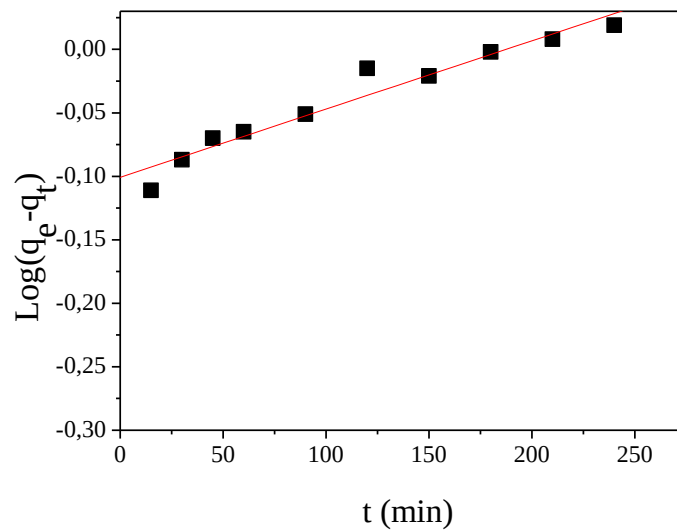


Figura 4.4.1- Modelo cinético de pseudo primeira-ordem, adsorvente: coco, $T=25^{\circ}\text{C}$, $[\text{Cr}]=10$ mg/L.

O modelo de pseudo primeira-ordem é mais adequado para a remoção de cromo hexavalente conforme indicado por Shafey,(2005), utilizando casca de arroz como biossorvente e Malkoc e Nuhoglu,(2007), utilizando resíduos de fábrica de chá.

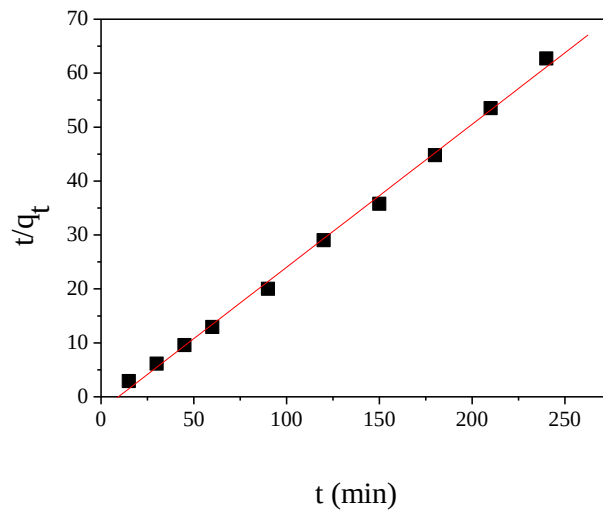


Figura 4.4.2- Modelo cinético de pseudo segunda-ordem, adsorvente: coco, $T=25^{\circ}\text{C}$, $[\text{Cr}]=10$ mg/L.

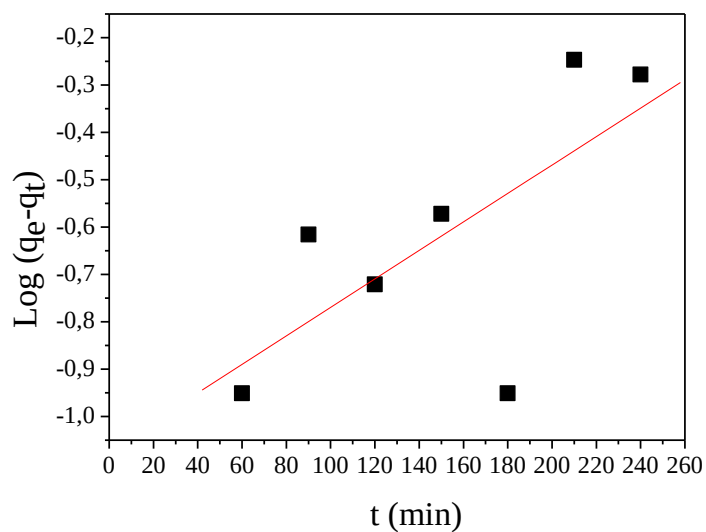


Figura 4.4.3- Modelo cinético de pseudo primeira-ordem, adsorvente: jabuticaba, T=25°C, [Cr]= 10 mg/L.

O modelo de pseudo segunda-ordem é o mais adequado para a remoção de cromo hexavalente por muitos adsorventes tais como: sementes de tamarindo (GUPTA; BABU, 2009), carvões ativados preparados a partir de resíduos agrícolas (DEMIRBAS et al., 2004).

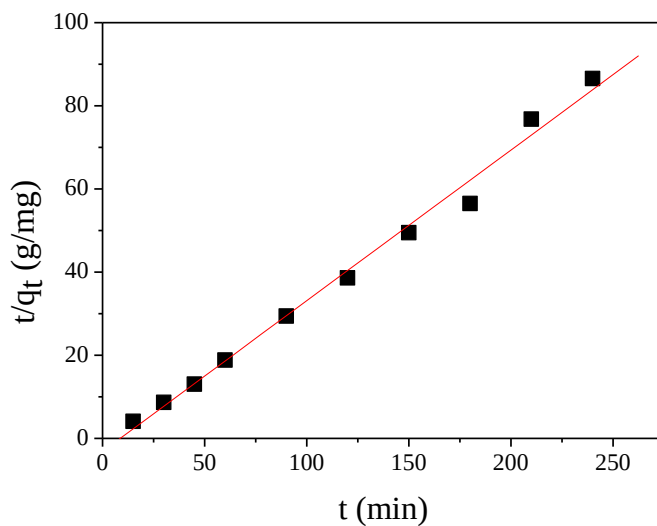


Figura 4.4.4- Modelo cinético de pseudo segunda-ordem, adsorvente: jabuticaba, T=25°C, [Cr]= 10 mg/L.

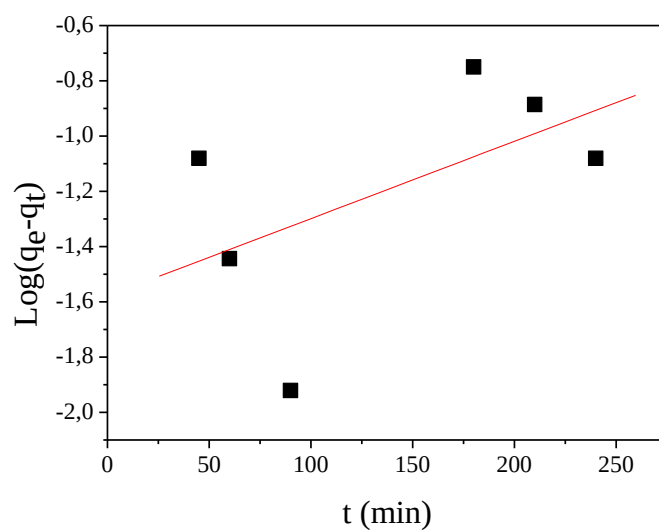


Figura 4.4.5- Modelo cinético de pseudo primeira-ordem, adsorvente: laranja, T=25°C, [Cr]= 10 mg/L.

Os valores das constantes são obtidos através da inclinação e intercessão das retas dos modelos linearizados de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem, porém para alguns casos foram realizadas uma regressão não linear, caso contrário os valores encontrados seriam negativos o que não possui significado físico.

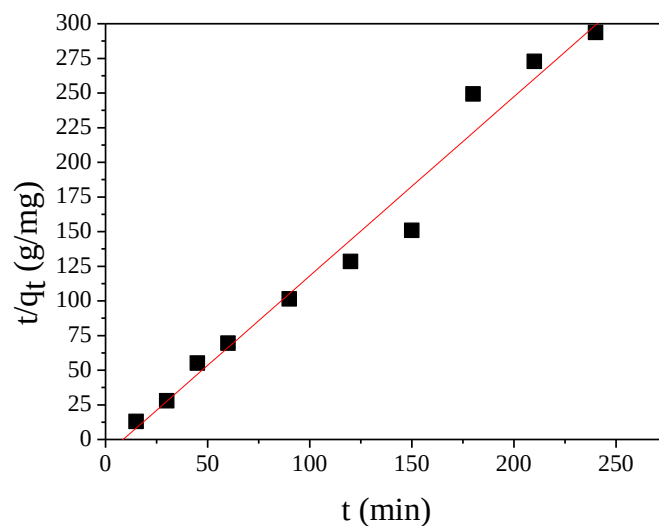


Figura 4.4.6- Modelo cinético de pseudo segunda-ordem, adsorvente: laranja, T=25°C,[Cr]= 10 mg/L.

Tabela 4.4 – Parâmetros cinéticos e coeficientes de correlação T=25°C (q_e experimental= 1,240; 0,723; 0,200 para coco, jabuticaba e laranja respectivamente).

			Coco	Jabuticaba	Laranja
Modelos cinéticos	1ª ordem	$k \text{ (min}^{-1}) \times 10^3$	0,534	3,010	2,800
		$q_{em\acute{a}x} \text{ (mg/g)}$	0,793	0,782	0,026
		R^2	0,95	0,47	0,30
	2ª ordem	$k \text{ (mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	-0,028	-0,042	-0,053
		$q_{em\acute{a}x} \text{ (mg/g)}$	3,773	2,759	0,774
		R^2	0,99	0,99	0,97

Tabela 4.5 – Parâmetros cinéticos e coeficientes de correlação T=35°C (q_e experimental= 0,198; 0,200; 0,808 para coco, jabuticaba e laranja respectivamente).

			Coco	Jabuticaba	Laranja
Modelos cinéticos	1ª ordem	$k \text{ (min}^{-1})$	-11,035	0,008	-0,009
		$q_{em\acute{a}x} \text{ (mg/g)}$	1,300	0,072	0,706
		R^2	0,668	0,641	0,973
	2ª ordem	$k \text{ (mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	0,032	-0,035	0,0001
		$q_{em\acute{a}x} \text{ (mg/g)}$	3,891	2,425	-18,148
		R^2	0,973	0,994	0,946

Tabela 4.6 – Parâmetros cinéticos e coeficientes de correlação T=45°C (q_e experimental= 0,746; 0,144; 0,894 para coco, jabuticaba e laranja respectivamente).

			Coco	Jabuticaba	Laranja
Modelos cinéticos	1ª ordem	$k \text{ (min}^{-1})$	-0,013	0,010	-0,031
		$q_{em\acute{a}x} \text{ (mg/g)}$	2,681	0,039	2,318
		R^2	0,905	0,585	0,79
	2ª ordem	$k \text{ (mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	0,007	-0,046	0,007
		$q_{em\acute{a}x} \text{ (mg/g)}$	5,239	1,627	1,319
		R^2	0,979	0,985	0,962

Os resultados cinéticos nas Tabelas 4.4 a 4.6 mostram que os dados experimentais se ajustam melhor ao modelo de pseudo segunda-ordem, pois o valor de R^2 é maior e o $q_{em\acute{a}x}$ calculado é mais próximo do valor experimental, na maioria dos casos, em comparação com os valores obtidos com o modelo de pseudo primeira-ordem. A informação cinética encontrada tem um valor significativo para aplicações tecnológicas, já que determina alguns parâmetros.

4.5 – Modelos de Equilíbrio de Adsorção

Os estudos de equilíbrio da biossorção dos metais pesados foram processados utilizando modelos de isotermas de adsorção. Os modelos utilizados foram os de Langmuir e Freundlich.

Os resultados da aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados da isoterma de adsorção são mostrados na Tabela 4.5.1 a 4.5.3, calculados a partir da intercessão e inclinação dos gráficos apresentados nas Figuras 4.5.1 a 4.5.18.

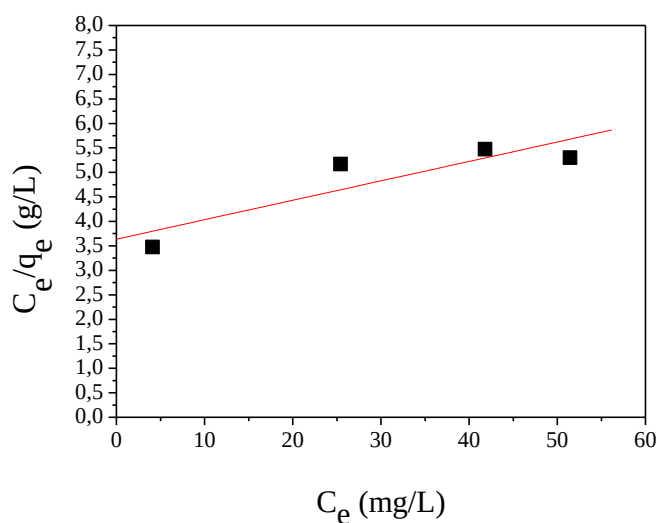


Figura 4.5.1 – Isotherma de Langmuir, T=25°C, adsorvente: coco.

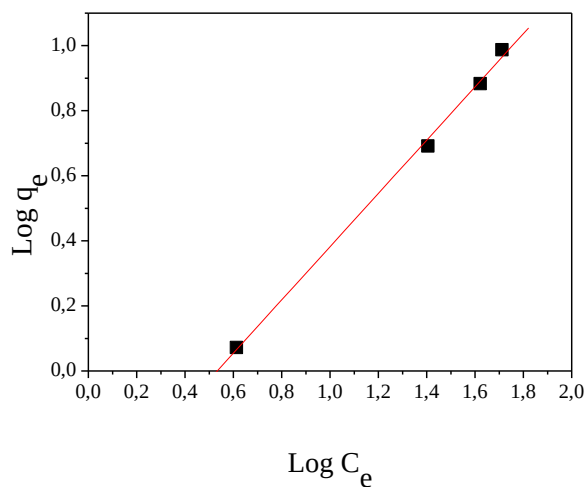


Figura 4.5.2 – Isotherma de Freundlich, T=25°C, adsorvente: coco.

As isotermas de adsorção são usadas para caracterizar a interação dos íons metálicos com os adsorventes. Isso proporciona uma relação entre os íons do metal adsorvido na biomassa (q) e os íons que ficam na solução (C), a uma temperatura constante, quando as duas fases estão em equilíbrio.

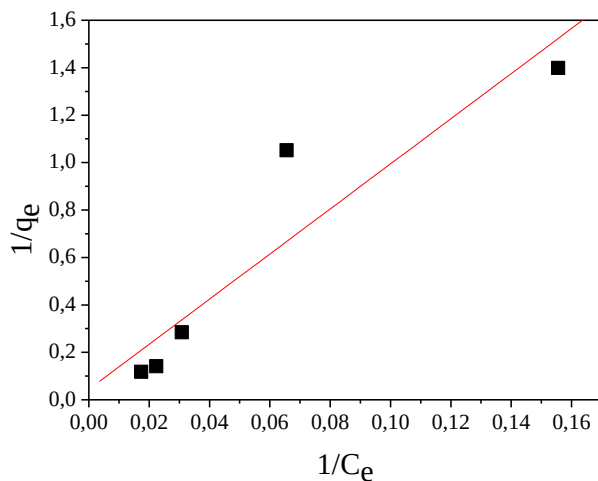


Figura 4.5.3 – Isoterma de Langmuir, $T=25^{\circ}\text{C}$, adsorvente: jabuticaba.

O ajuste para a isoterma de Langmuir foi calculada pela equação de Langmuir linearizada na forma expressa pela equação 4.5:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b} \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad 4.5$$

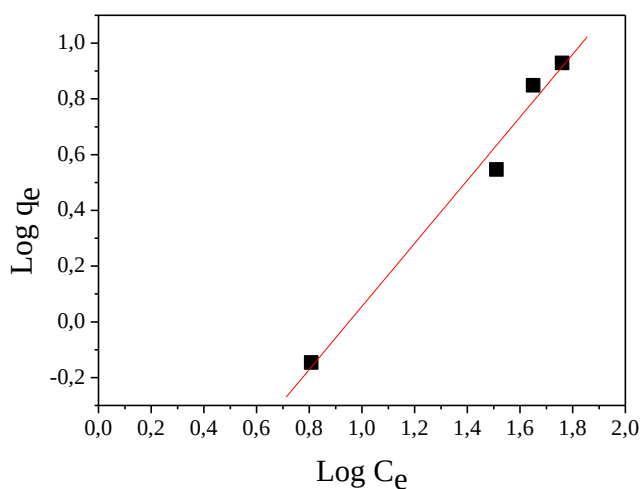


Figura 4.5.4– Isoterma de Freundlich, $T=25^{\circ}\text{C}$, adsorvente: jabuticaba.

A magnitude dos parâmetros obtidos das isotermas ajuda a determinar a capacidade de adsorção dos diferentes bioadsorventes, fazer uma comparação entre os bioadsorventes utilizados neste trabalho é fácil levando-se em consideração que foram utilizados as mesmas condições experimentais, para uma comparação com outros bioadsorventes já estudados o trabalho se torna árduo devido as diferenças nas condições experimental.

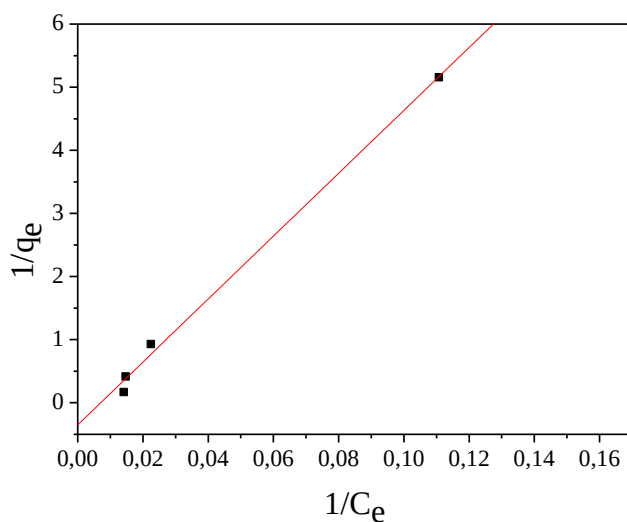


Figura 4.5.5 – Isoterma de Langmuir, T=25°C, adsorvente: laranja.

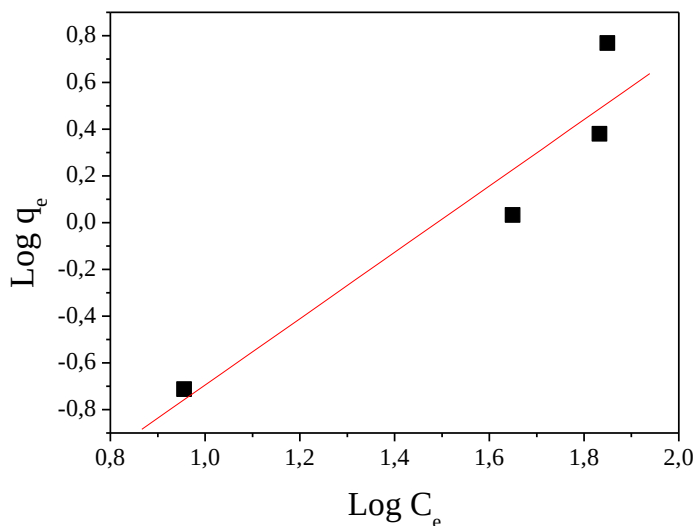


Figura 4.5.6 – Isoterma de Freundlich, T=25°C, adsorvente: laranja.

Os valores das constantes calculadas para as temperatura 25°C com os modelos de Langmuir e Freundlich e dos respectivos coeficientes de correlação são mostrados na Tabela 4.5.1

Tabela 4.5.1 – Constantes de Langmuir e de Freundlich, T=25°C.

			Coco	Jabuticaba	Laranja
Isotermas de Adsorção	Langmuir	q_m (L/mg)	25,208	22,727	-2,177
		K_L (L/g)	0,011	0,0005	-0,008
		R^2	0,784	0,834	0,726
	Freundlich	K_F (mg/g)	0,366	0,084	0,008
		n	1,222	0,884	0,704
		R^2	0,998	0,984	0,901

Os valores encontrados para as constantes de Langmuir ajustadas para a casca de laranja não possuem sentido físico, devido aos seus valores negativos. Uma nova tentativa poderia ser feita utilizando uma faixa maior de concentração, isto permitiria um melhor ajuste para a curva.

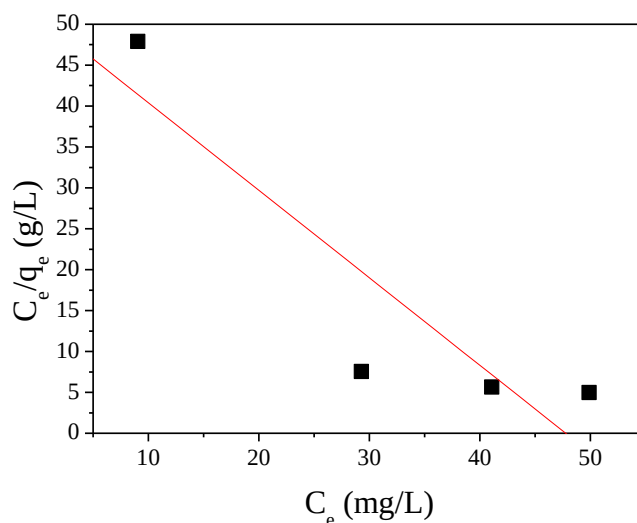


Figura 4.5.7 – Isoterma de Langmuir, T=35°C, adsorvente: coco.

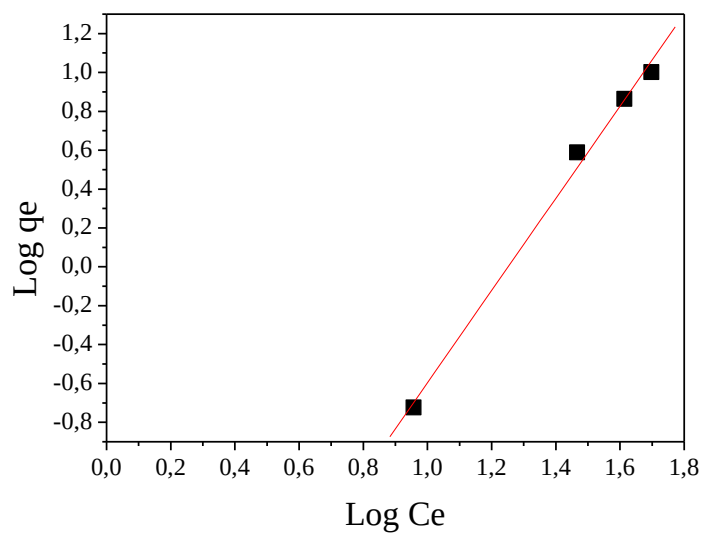


Figura 4.5.8 – Isoterma de Freundlich, $T=35^{\circ}\text{C}$, adsorvente: coco.

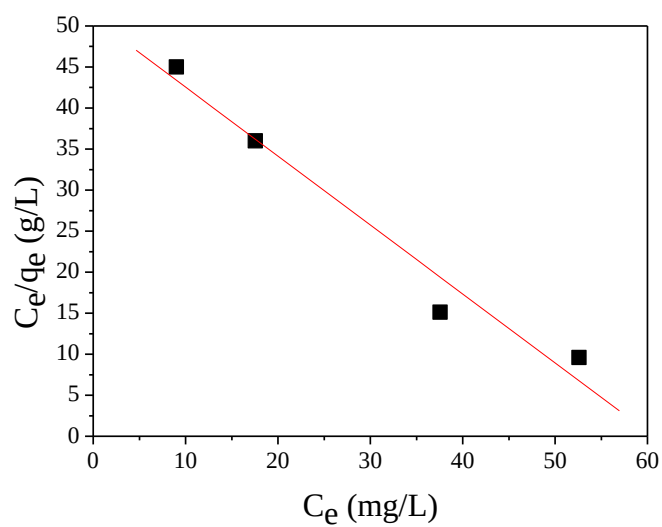


Figura 4.5.9 – Isoterma de Langmuir, $T=35^{\circ}\text{C}$, adsorvente: jabuticaba.

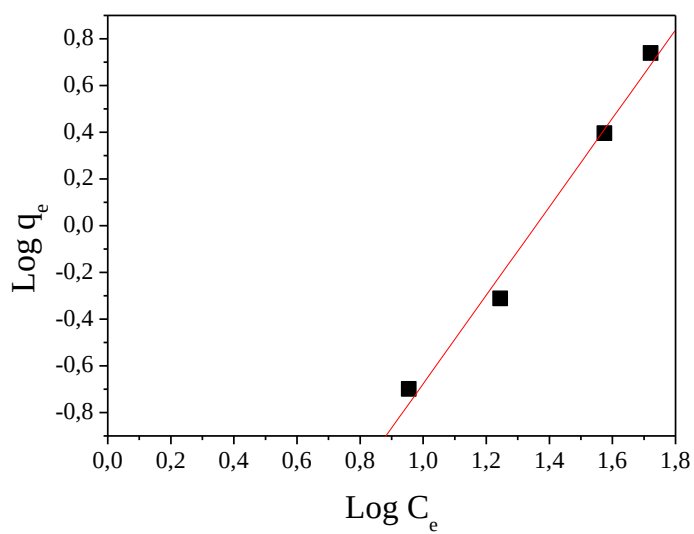


Figura 4.5.10 – Isoterma de Freundlich, $T=35^{\circ}\text{C}$, adsorvente: jabuticaba.

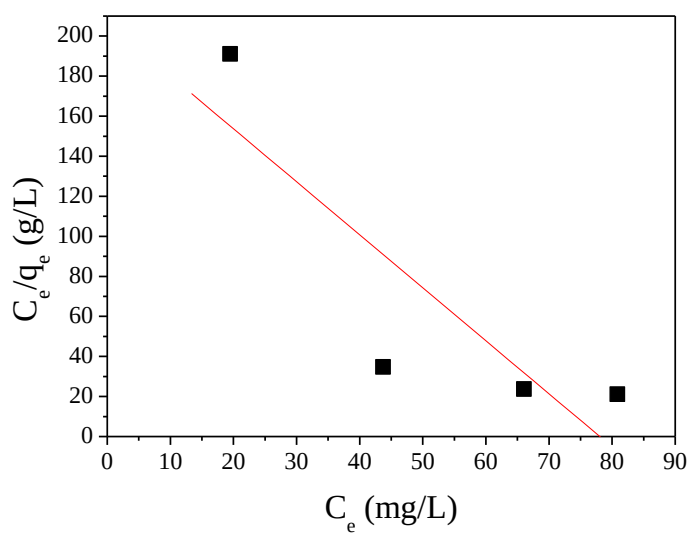


Figura 4.5.11 – Isoterma de Langmuir, $T=35^{\circ}\text{C}$, adsorvente: laranja.

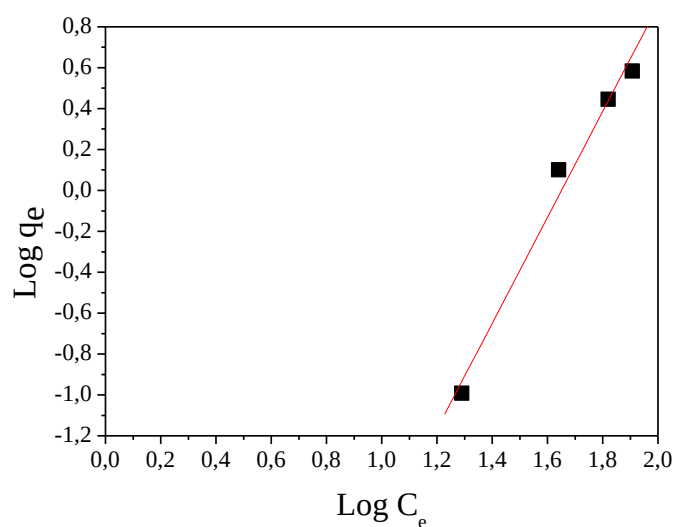


Figura 4.5.12 – Isoterma de Freundlich, T=35°C, adsorvente: laranja.

Os valores das constantes calculadas para as temperatura 35°C com os modelos de Langmuir e Freundlich e dos respectivos coeficientes de correlação são mostrados na Tabela 4.5.2.

Tabela 4.5.2 - Constantes de Langmuir e de Freundlich, T=35°C.

			Coco	Jabuticaba	Laranja
Isotermas de Adsorção	Langmuir	q_m (L/mg)	-0,935	-1,190	0,378
		K_L (L/g)	-0,021	0,016	0,013
		R^2	0,813	0,966	0,739
	Freundlich	K_F (mg/g)	1,078	2,691E-3	4,273E-5
		n	0,422	1,502	0,528
		R^2	0,995	0,987	0,983

Os valores negativos encontrados para o biossorvente coco e jabuticaba, embora não apresentem sentido físico devido à suas unidades, já foi encontrado por outros autores como por exemplo em Silva et al., 2012 conforme listado na Tabela 2.9.2.

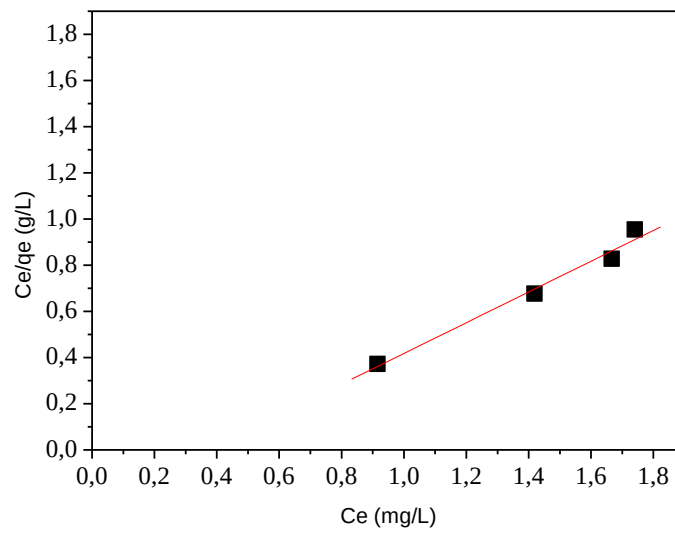


Figura 4.5.13 – Isoterma de Langmuir, $T=45^{\circ}\text{C}$, adsorvente: coco.

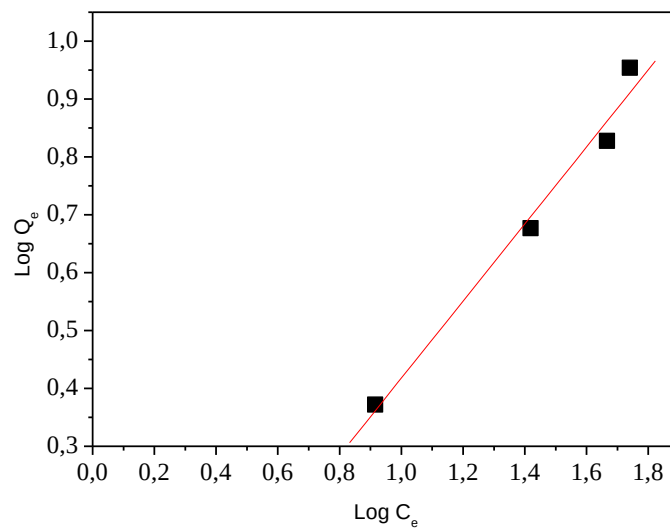


Figura 4.5.14– Isoterma de Freundlich, $T=45^{\circ}\text{C}$, adsorvente: coco.

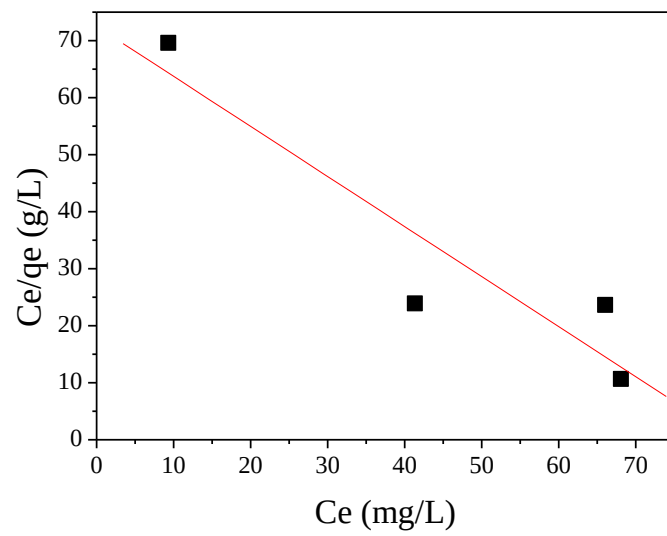


Figura 4.5.15 – Isoterma de Langmuir, $T=45^{\circ}\text{C}$, adsorvente: jabuticaba.

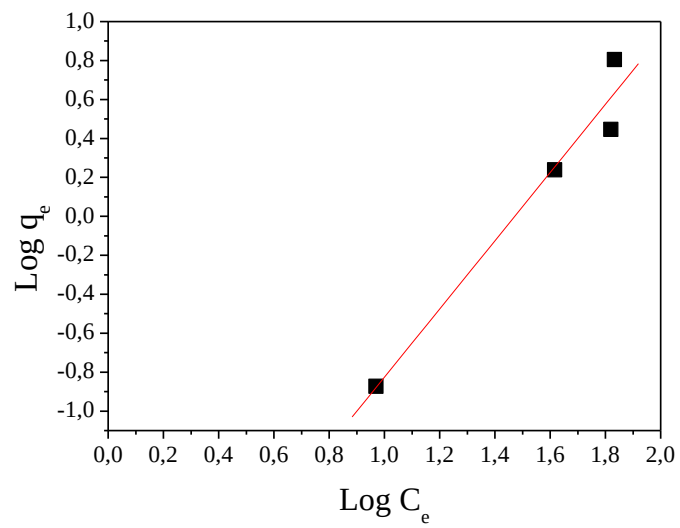


Figura 4.5.16 – Isoterma de Freundlich, $T=45^{\circ}\text{C}$, adsorvente: jabuticaba.

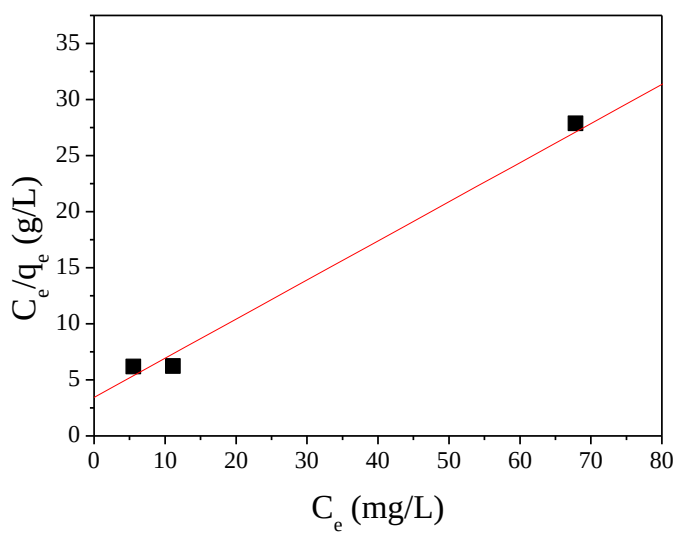


Figura 4.5.17 – Isoterma de Langmuir, T=45°C, adsorvente: laranja.

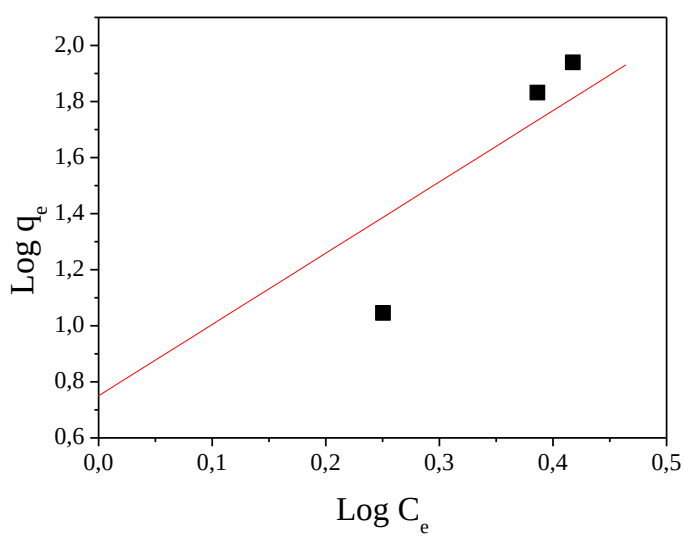


Figura 4.5.18 – Isoterma de Freundlich, T=45°C, adsorvente: laranja.

Os valores das constantes calculadas para as temperatura 45°C com os modelos de Langmuir e Freundlich e dos respectivos coeficientes de correlação são mostrados na Tabela 4.5.3.

Tabela 4.5.3 - Constantes de Langmuir e de Freundlich, T=45°C.

			Coco	Jabuticaba	Laranja
Isotermas de Adsorção	Langmuir	q_m (L/mg)	16,126	-1,139	2,867
		K_L (L/g)	0,018	0,012	0,101
		R^2	0,797	0,867	0,996
	Freundlich	K_F (mg/g)	0,564	0,0026	0,178
		n	0,571	0,386	0,393
		R^2	0,981	0,964	0,849

Analisando os resultados na Tabela 4.5.1 a 4.5.3, define-se que o modelo de Freundlich é o mais adequado para descrever a adsorção de cromo total para todas as cascas utilizadas como adsorventes.

O modelo de Freundlich propõe que os íons metálicos são infinitamente acumulados na superfície do adsorvente, diferente de Langmuir, ocorre em multicamadas (YAMAMURA; YAMAURA, 2005). Este modelo ainda sugere que a energia de adsorção decresce logaritmicamente, à medida que a superfície do adsorvente vai se tornando coberta pelo soluto (ALCÂNTARA; CAMARGO, 2001).

O valor de n que é relativo à distribuição de íons unidos aos sítios ativos, valores maiores à unidade, indicam que os íons das espécies presentes são favoravelmente adsorvidos sob as condições experimentais testadas (LOUKIDOU, 2004).

4.6 – Parâmetros Termodinâmicos

Segundo Sari *et. al* 2006, os parâmetros termodinâmicos podem ser determinados usando a constante de equilíbrio, $K(q_e/C_e)$ dependentes da temperatura. A mudança na energia de Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°), associados ao processo de adsorção são calculados usando as seguintes equações:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (4.6.1)$$

sendo R a constantes universal dos gases (8,314 J/molK) e T é a temperatura (K),

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (4.6.2)$$

a constante K foi obtida a partir da Equação 4.6.3:

$$K = \frac{q_e}{C_e} \quad (4.6.3)$$

De acordo com a equação 4.6.2, os parâmetros ΔH° e ΔS° podem ser calculados a partir da inclinação e intercessão do gráfico $\ln K$ em função de $1/T$, respectivamente, os resultados para tais cálculos se encontram nas tabelas do Anexo A.14 a A.18.

Com os valores calculados, tem-se que o valor da energia de Gibbs (ΔG°), é negativo, valores negativos de ΔG° , indicam que o processo de adsorção é espontâneo, para todas as cascas utilizadas como bioissorventes, assim como por exemplo os resultados encontrados por Sari *et. al* 2007, utilizando argila caolinítica como adsorvente, reafirmando a teoria da adsorção, “na adsorção há uma diminuição da energia livre superficial do sistema sendo, portanto, um processo espontâneo, isto é, o ΔG° é menor do que zero” (RUTHVEN, 1984).

Plotando-se as curvas $\ln K$ em função $1/T(K)$, é possível calcular os valores da entropia (ΔS°) e da entalpia (ΔH°), conforme pode ser visto nos gráficos abaixo, Figuras 4.6.1 a 4.6.3, sendo (ΔS°) a intercessão da curva e (ΔH°) a inclinação.

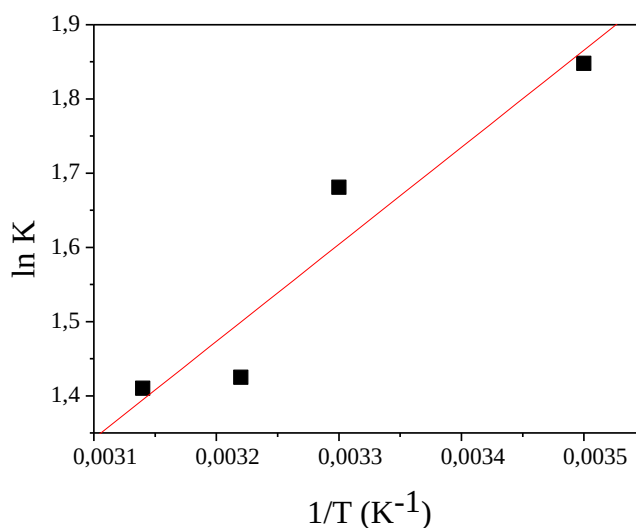


Figura 4.6.1 – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos, adsorvente: coco, concentração inicial de íons cromo =10 mg/L.

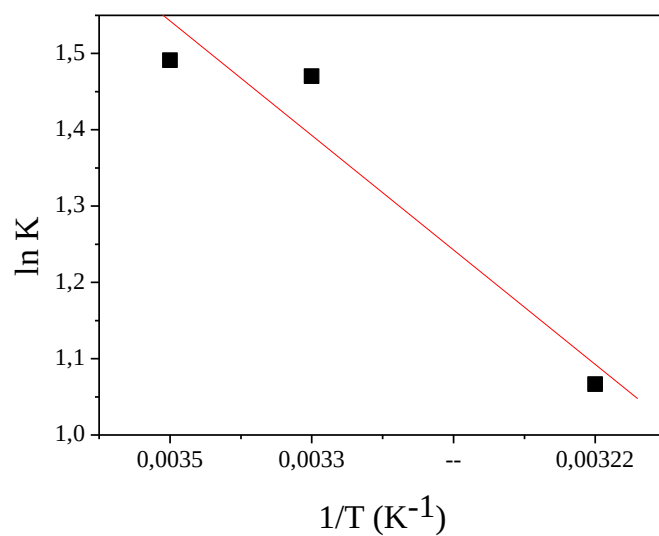


Figura 4.6.2 – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos, adsorvente: coco, concentração inicial de íons cromo =20 mg/L.

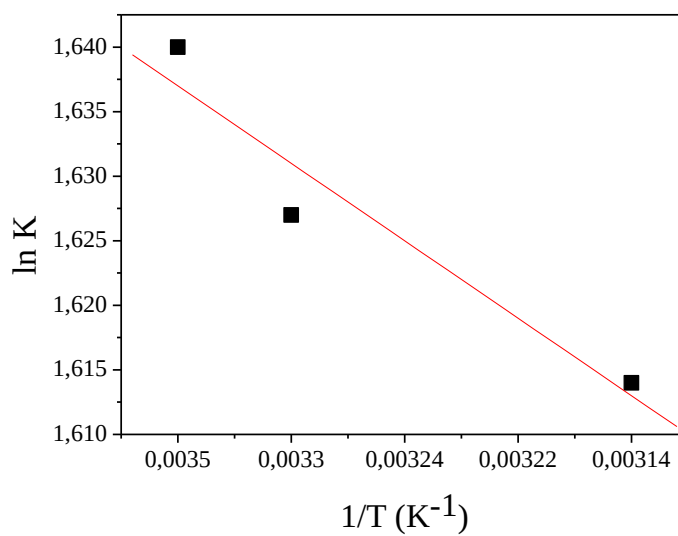


Figura 4.6.3 – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos, adsorvente: coco, concentração inicial de íons cromo =50 mg/L.

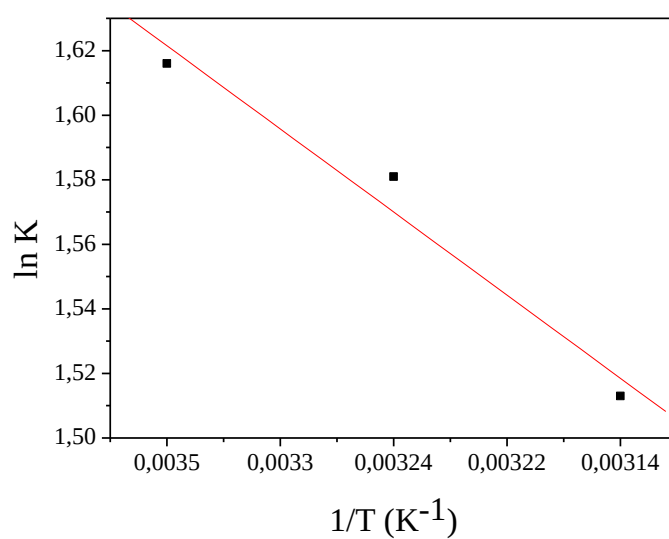


Figura 4.6.4 – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos, adsorvente: coco, concentração inicial de íons cromo =80 mg/L.

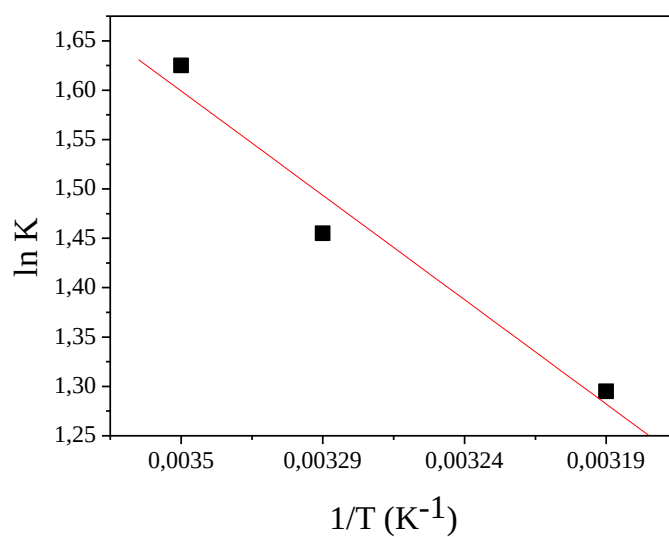


Figura 4.6.5 – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos, adsorvente: coco, concentração inicial de íons cromo =100 mg/L.

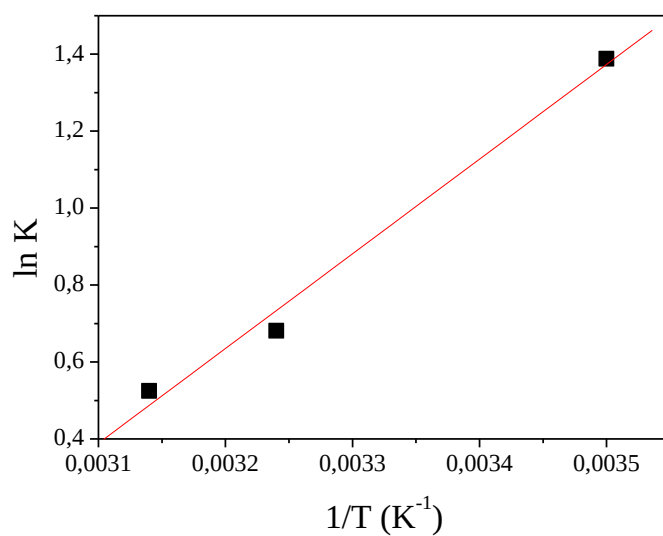


Figura 4.6.6 – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos, adsorvente: jabuticaba, concentração inicial de íons cromo =10 mg/L.

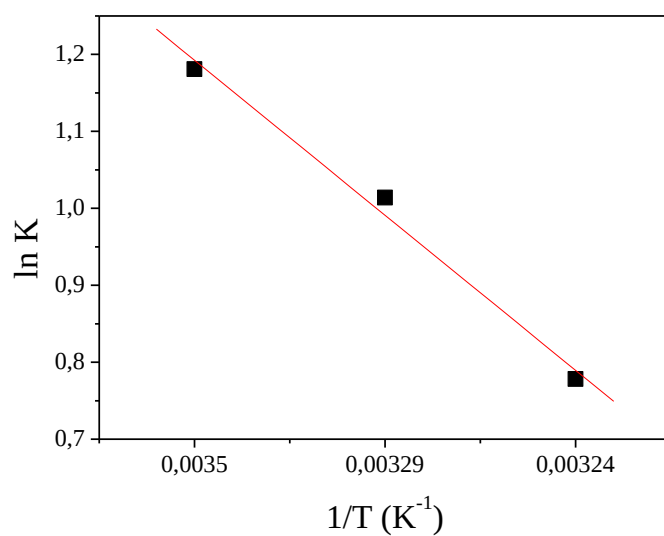


Figura 4.6.7 – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos, adsorvente: jabuticaba, concentração inicial de íons cromo =20 mg/L.

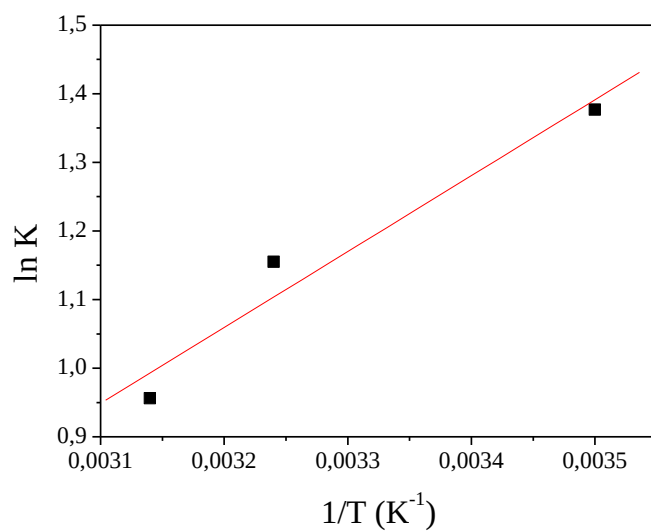


Figura 4.6.8 – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos, adsorvente: jabuticaba, concentração inicial de íons cromo =50 mg/L.

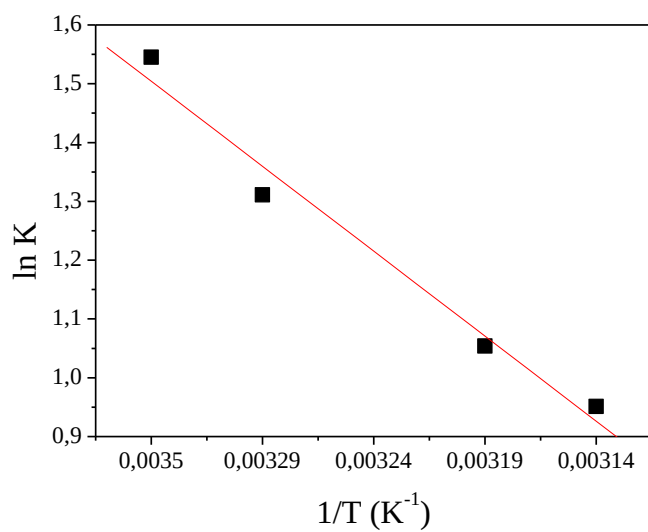


Figura 4.6.9 – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos, adsorvente: jabuticaba, concentração inicial de íons cromo =80 mg/L.

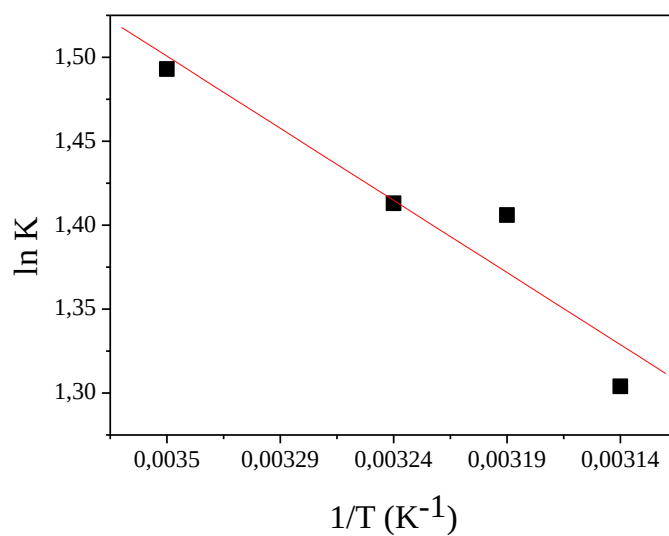


Figura 4.6.10 – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos, adsorvente: jabuticaba, concentração inicial de íons cromo =100 mg/L.

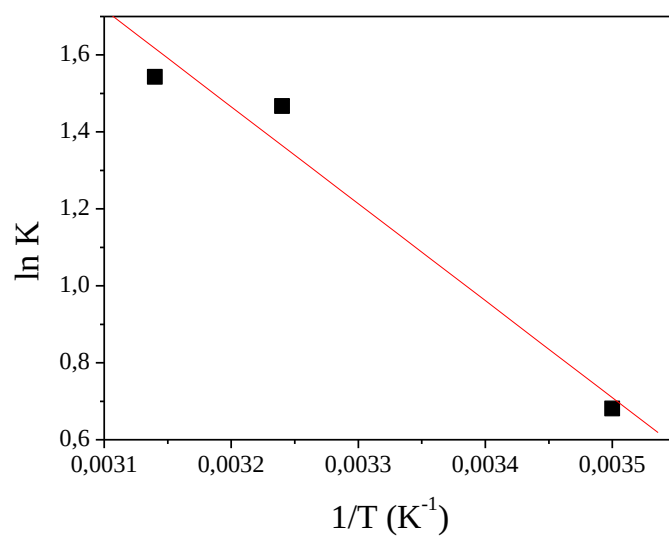


Figura 4.6.11 – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos, adsorvente: laranja, concentração inicial de íons cromo =10 mg/L.

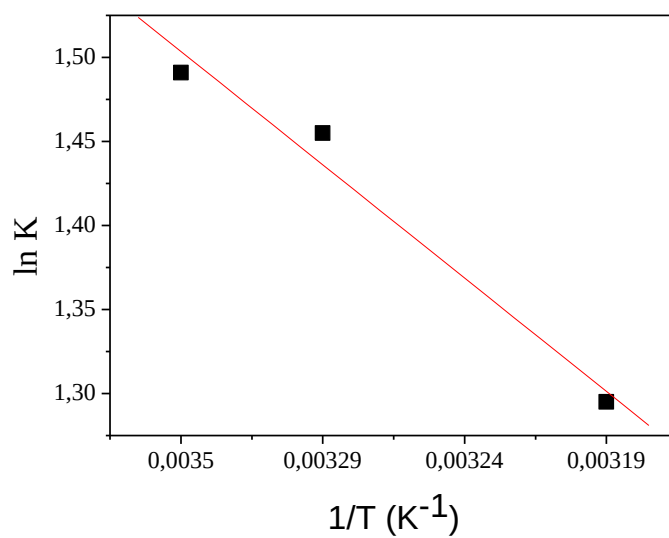


Figura 4.6.12 – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos, adsorvente: laranja, concentração inicial de íons cromo =20 mg/L.

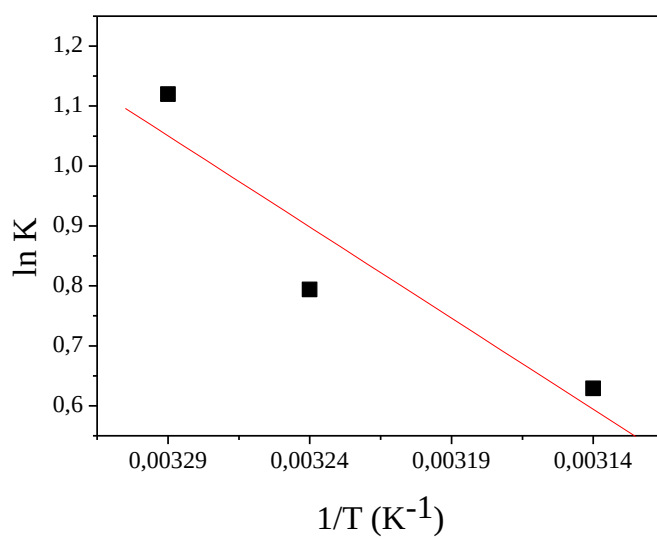


Figura 4.6.13 – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos, adsorvente: laranja, concentração inicial de íons cromo =50 mg/L.

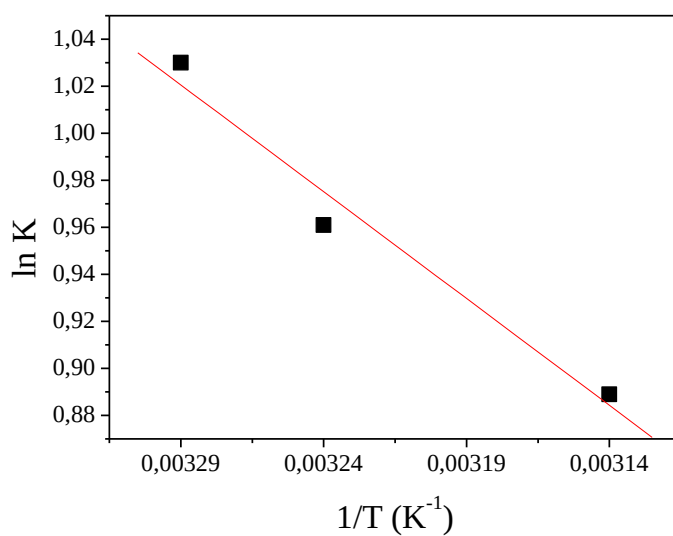


Figura 4.6.14 – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos, adsorvente: laranja, concentração inicial de íons cromo = 80 mg/L.

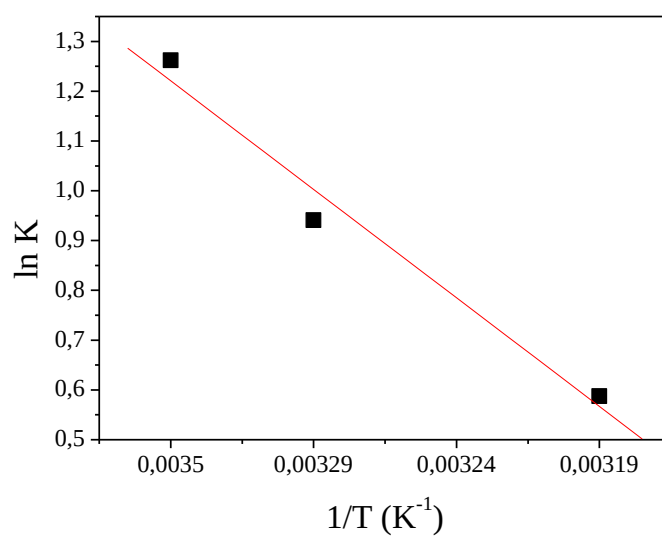


Figura 4.6.15 – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos, adsorvente: laranja, concentração inicial de íons cromo = 100 mg/L.

Os valores de ΔS^0 e ΔH^0 , calculados a partir da inclinação e intercessão encontram-se na Tabela 4.6.1.

Tabela 4.6.1 – Parâmetros termodinâmicos.

Biossorvente	Concentração	ΔH° (J/mol)	ΔS° (J/mol)	R^2
Coco	10 mg/L	-10873,225	-22,545	0,911
	20 mg/L	1,248	31,544	0,918
	50 mg/L	0,049	14,158	0,923
	80 mg/L	0,214	16,050	0,967
	100 mg/L	0,879	23,843	0,957
Jabuticaba	10 mg/L	-20468,009	-60,219	0,989
	20 mg/L	1,675	31,692	0,99
	50 mg/L	-9195,957	-20,619	0,952
	80 mg/L	1,201	30,527	0,977
	100 mg/L	0,357	17,835	0,897
Laranja	10 mg/L	20956,737	79,246	0,963
	20 mg/L	0,561	19,223	0,974
	50 mg/L	1,264	27,698	0,864
	80 mg/L	0,377	13,772	0,969
	100 mg/L	1,812	35,517	0,974

Valores positivos de ΔH° , indicam que o processo é endotérmico, já valores negativos indicam processo exotérmico.

Os valores de ΔG° se encontram na Tabela 4.6.2.

Tabela 4.6.2 – Energia de Gibbs.

ΔG° (J/mol)						
Temperatura	Adsorvente	10 mg/L	20 mg/L	50 mg/L	80 mg/L	100 mg/L
25°C	Coco	-4580,5	-3695,5	-4064,9	-4005,4	-4027,8
	Jabuticaba	-3441,7	-2926,5	-3414,1	-3829,8	-3700,8
	Laranja	-1688,8	-4868,2	-1824	-2298,4	-3129,3
35°C	Coco	-1733	-3755,2	-3727,1	-4051,4	-4231,4
	Jabuticaba	-1745,1	-1994	-2959,9	-3464,7	-3619,3
	Laranja	-3757,2	-136,46	-2034,1	-2461,4	-3517,7
45°C	Coco	-3729,8	-4781,9	-4268,1	-4001,4	-4152
	Jabuticaba	-1389,3	-3131,8	-2527,9	-2514,7	-3449,8
	Laranja	-4081,6	-4072,1	-1662,6	-2352,4	-2150

Alguns valores encontrados na literatura são apresentados na Tabela 4.6.3.

Tabela 4.6.3 – Valores termodinâmicos encontrados na literatura

Sorvente	$\Delta H(\text{kJ/mol})$	$\Delta S(\text{J/molK})$	ΔG	Referência
Coco	93,42	312,27	negativo	Sekar et al., 2004
Laranja	-5,52	17,65	-36,64	Souza et al., 2012
Laranja com bagaço	77,32	13,73	-7,08	Souza et al., 2012

Tem-se que, quando utilizado o coco para a concentração inicial de 10 mg/L o processo é exotérmico e para as demais concentrações os valores de entalpia são positivos indicando processo endotérmico, semelhante ao encontrado por Sekar et al., 2004, embora naquele trabalho o metal de estudo foi o Pb(II). Para jabuticaba como bioissorvente o processo é exotérmico nas concentrações de 10 e 50 mg/L, para as demais concentrações é exotérmica, quando se utiliza a laranja como bioissorvente, para todas as concentrações o processo é endotérmico, igualmente encontrado por Souza et al., 2012, para o uso da laranja com bagaço como adsorvente, nesse trabalho foi utilizado a casca sem o bagaço, porém as condições experimentais não foram as mesma.

Os valores de ΔS° , estão relacionados com a distribuição do íon na interface sólido-líquido, os valores negativos demonstram que ocorreu uma certa ordenação do íon cromo na superfície do adsorvente, os valores positivos indicam um aumento na desordem na interface sólido-solução, para todas as concentrações a casca de laranja apresentou uma maior ordenação dos íons, para as cascas de coco e jabuticaba a ordenação e desordenação variou com a concentração inicial utilizada.

Nos processo espontâneos, a energia livre assume valores negativos, e quanto mais negativos esses valores, maior a força motriz favorecendo o processo de sorção (AKSU; ISOGLU, 2005). Em geral, nos sistemas de sorção onde predominam processo de natureza física a variação da energia livre ΔG° assume valores entre -20 kJ/mol e aos processo de quimissorção são associados valores entre -80 e -400 kJ/mol (ATIKINS; PAULA, 2004).

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Verificou-se ser conveniente o emprego de célula de equilíbrio para obter dados experimentais isotérmicos de adsorção.

Das cascas utilizadas como bioissorventes a casca de coco foi a que se mostrou mais promissora no processo de adsorção de cromo, apresentando uma remoção média de 34,92% e a de laranja mostrou os piores resultados, com remoção média de 25,45% para a temperatura de 25°C.

A remoção média obtida para íons cromo utilizando casca de coco verde, foi semelhante a alcançada por Sekar, Sakthi e Rengaraj (2004) para remoção de íons chumbo utilizando o mesmo bioissorvente em média 40%.

Ficou evidente que o pH ácido (pH=2), é o mais apropriado no processo de adsorção, o que tornou o processo mais eficiente.

Em relação a granulometria é preciso verificar para cada material, mas em geral o tamanho da partícula menor que 106 µm foi que apresentou melhores resultados.

Para os sistemas estudados, a isoterma de Freundlich foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais, o que constitui em um ajuste mais adequado, válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorvato.

De acordo com o estudo cinético realizado, notou-se que a adsorção de Cr total, pelas cascas de frutas, segue cinética de pseudo segunda-ordem.

Os testes preliminares realizados com tempo de contato igual a 24 horas, mostrou que o sistema já havia entrado em equilíbrio 4 horas após ter iniciado o processo de adsorção na célula.

Os bioissorventes se mostraram eficientes na remoção de cromo total, porém em nenhum caso foi atingido valores inferiores aos máximos permitidos pelos decretos do CONAMA (2008) e COPAM nº10, que permite uma concentração máxima de 0,1 mg/L de cromo hexavalente e de 1,0 mg/L para cromo trivalente para que o efluente possa ser lançado em corpos d'água de classe de 1 a 4. Tendo em vista que a porcentagem média de remoção foi em torno de 30%, conforme calculado e apresentado na tabela 4.3.4.

Os parâmetros termodinâmicos evidenciaram que o processo é espontâneo, uma vez que os ΔG° do processo deram negativos e variando entre -1688J/mol a -4868J/mol, esta variação é devido aos bioissorventes testados e também devido aos valores de temperatura testados,

sendo que com o aumento da temperatura, ocorreu um aumento de ΔG° , diminuindo assim a espontaneidade da reação e justificando o porquê da temperatura de 25°C apresentar os melhores resultados. Ademais, avaliando-se os resultados de variação de entalpia ΔH° do processo tem-se que o mesmo foi endotérmico quando utilizado a casca de laranja como biossorvente e uma variação entre exotérmico e endotérmico para a casca de coco e a casca de jabuticaba, dependentes da concentração inicial da solução do metal. Os valores de ΔS° , mostram uma maior ordenação do íon cromo na superfície do adsorvente quando menor que zero, ou seja, para a casca de jabuticaba e coco tem uma oscilação entre ordem e desordem e uma desordem quando utilizado a casca de laranja.

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após a análise dos resultados obtidos, ficam como sugestões:

- Utilizar outros tipos de materiais para condução de estudos de adsorção de íons cromo;
- Realizar experimentos adicionais com solução contendo íons cromo, resultante do processo de adsorção na célula e que não atingiram concentração final desejada para descarte em corpos d'água;
- Verificar, experimentalmente, se existe diferença de percentual de remoção quando se utiliza solução com íons cromo proveniente do sal do tipo sulfato (Cr^{+3}) e de íons dicromato, Cr_2O_7 , como deste trabalho;
- Construir um filtro cilíndrico recheado com material adsorvente de forma a se realizar o processo de adsorção de forma contínua;
- Testar outros modelos de adsorção da literatura visando completar o estudo da modelagem do processo de adsorção;
- Caracterizar o material.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADERHOLD D.; WILLIAMS C.J.; EDYVEAN R.G.J. The removal of heavy-metal ions by seaweeds and their derivatives. **Biores Technol** 1996; 58: 1-6.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, Metales pesados, disponível em www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts2.html acesso em 16/05/2013.

AGUILAR, M.; CORTINA, J. L. Solvent extraction and liquid membranes: Fundamentals and applications in new materials. **T. F. Group**, New York, 2008, p. 142 -143.

AJMAL, M.; KHAN, A. H.; AHMAD, S.; AHMAD, A. Role of sawdust in the removal of copper (II) from industrial wastes. **Water Res.** V.32, p. 3085–3091, 1998.

AKSU, Z.; İŞOĞLU, I. A. Removal of copper(II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. **Process Biochemistry**, v.40, n.9, p.3031-3044, 2005.

ALBERTINE, S.; CARMO, L. F.; PRADO FILHO, L. G. Determinação de isotermas de adsorção de *Saccharomyces cerevisiae* empregando acetato e sulfato de cádmio. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 27: 248 - 253, 2007.

ALCÂNTARA, M. A. K.; CAMARGO, O. A. Isotermas de adsorção de Freundlich para cromo (III) em latossolos. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 58, p. 567-572, 2001.

ALLEN, S. J.; GAN, Q.; MATTHEWS, R.; JOHNSON, P. A. Comparison of optimized isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. **Bioresource Technology**. 2003, p. 143-152.

ANBIA, M.; MOHAMMADI, N. A fast and eficiente method for the removal of hexavalent chromium from aqueous solutions. **Journal Porous Mater**, 18:13-21, 2010.

ANDERSON, R. A. Chromium as an essential nutrient for humans, **Regul. Toxicol. Pharmacol.** 26 (1), S35–S41, 1997.

ANDRADE, J.C.S. **Tipos de Estratégias Ambientais Empresariais**. Universidade Federal da Bahia, 1997. Disponível em: <http://www.mettodo.com.br/pdf/Desenvolvimento%20Sustentado%20e%20Competitividade.pdf>. Acesso em: 26/06/2012.

APHA, AWWA and WPCF, **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 17th ed., American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation, Washington, DC, 1989.

ARAÚJO, A.O. **Remoção de nitratos e nitritos por eletrodialise**, XVII Feira de iniciação científica, 2008.

ATIKINS,P.; PAULA,J. **Físico Química**. 8.ed. Rio de Janeiro : LTC, 2011.

ATKINS, P. PAULA, J. **Físico-Química**, 7. ed., vol.3, p.177, LTC-livros técnicos e científicos editora, 2004.

BARAL, A.; ENGELKEN, R.D. Chromium-based regulations and greening in metal finishing industries in the USA, **Environ. Sci. Policy** 5 (2) 121–133, 2002.

BARBIERI, J.C. **Desenvolvimento e meio ambiente: as estratégias de mudanças da Agenda 21**. Petrópolis, RJ: Vozes,2001.

BARRERA, L.M.; URBINA, E.C. Hexavalent Chromium Removal by a Trichoderma inhamatum Fungal Strain Isolated from Tannery Effluent, **Water Air Soil Pollunt**, 187 327-336, 2007.

BASSOI,L.J. Métodos de Controle de Poluição das Águas. *In: Curso de Licenciamento Ambiental para os Setores de Saneamento e Recursos Hídricos*. São Paulo, n.18:57-79, 2000.

BLANCO, A.; SANZ, B.; LLAMA, M.J.; SERRA, J.L. Biosorption of heavy metals to immobilised Phormidium laminosum biomas. **J Biotechnol** 1999; 69: 227-240.

BONIOLO, M. R. **Biossorção de Urânio nas cascas de banana**. Dissertação (MESTRADO). Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares – Autarquia associada á Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.

BORBA, C.E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**. Dissertação (MESTRADO). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, Março de 2006.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**, CETESB, 1993.

BRANCO,S.M.; CLEARY,R.W.; COIMBRA,R.M.; EIGER,S.; LUCA,S.J.; NOGUEIRA,V.P.Q.; PORTO,M.F.A.; PORTO,R.L.(ORG.). **Hidrologia Ambiental** – São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo: Associação Brasileira de Recursos Hídricos, 1991. – (Coleção ABRH de Recursos Hídricos; v.3).

BRASIL. Decreto lei nº13.481, de 22 de junho de 2012. Dispõe sobre o programa de recebimento e monitoramento de efluentes não domésticos do município de Uberlândia-MG e revoga o decreto nº 10.643, de 16 de abril de 2007.

BRASIL. Deliberação Normativa COPAM nº10 de 1986. Estabelece normas e padrões para qualidade das águas, lançamentos de efluentes nas coleções de águas, e dá outras providências. **Diário do Executivo**, MG, 10 jan. 1987.

BRASIL. MINISTÉRIO. MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 18 março 2005. p.58-63

BRASIL. MINISTÉRIO. MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA nº 397, de 3 de abril de 2008. Altera o inciso II do parágrafo 4º e a Tabela X do parágrafo 5º, ambos do art. 34 da Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA nº 357, de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 7 abril 2008. p. 68-69.

CARVALHO, B. A. Glossário de saneamento e ecologia, 1981 apud DALCIN, M. G. **Redução de cromo hexavalente em filtro biológico de fluxo contínuo**. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 2009. Dissertação (mestrado).

CARVALHO, E.F. **Meio ambiente e direitos humanos**.2ª edição. Curitiba: Juruá, 2011.

CAZIÑARES, R.O.; Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana, **Revista Latinoamericana de Microbiología**, v. 42, p. 131 -143, 2000.

CETESB. 2004. **Relatório de qualidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo 2001 –2003**. São Paulo, 137 p.

CHIFFOLEAU J-F. 1994. **Le chrome en milieu marin**. Paris, IFREMER, Reperes Océan N° 8 , 49 p.

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

COSSICH, E. S. **Biossorção de Cromo(III) pela Biomassa da Alga Marinha Sargassum sp.**_Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2000, 147 p. Tese (Doutorado)

COSTA, M. Potential hazards of hexavalent chromate in our drinking water, **Toxicol. Appl. Pharmacol.** 188 (1), 1–5, 2003.

DAHIYA, S.; TRIPATHI, R. M.; HEDGE, A. G. Biosorption of lead and copper from aqueous solutions by pre-treated crab and arca shell biomass, **Bioresource Technology**, 99:179 – 187,2008.

Declaração da Eco-92 sobre Ambiente e Desenvolvimento.

Deliberação Normativa COPAM nº10, de 16 de dezembro de 1986.

DEMIRBAS, E.; KOBAYASHI, M.; SENTURK, E.; OZKAN, T. Removal of Chromium from Aqueous Solution using Vigna mungo Husk (Black Lentil): Kinetic & Thermodynamic Studies **Water SA** v.30, 2004.

DIAS, N. M. P., ALLEONI, L. R. F., CASAGRANDE, J. C., CAMARGO, O. A.. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 5, n. 2, 2001, p. 229-234.

DIBLASI FILHO, I. **Ecologia Geral**. Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna Ltda.,2007.

DONMEZ,G.; AKSU, Z. Removal of chromium(VI) from saline wastewaters by *Dunaliella* species. **Process Biochem.** V.38, p.751-762, 2002.

DORNELLAS DE BARROS, M.A.; et al.; Remoção de metais em água utilizando diversos adsorventes, **Revista Tecnológica**, Ed especial, p.65- 72, 2000.

EL-SHAFFEY, E.I. Behaviour of reduction - sorption of chromium (VI) from an aqueous solution on a modified sorbent from rice husk. **Water Air Soil Pollut.** v.163 2005, p. 81-102.

FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. Adsorção/Dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. **Química Nova**. V.27, n. 6, 2004, p. 849-854.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm. systems. **Chemical Engineering Journal**. 2010, p. 2-10.

FREIRE, M. L.; MELO, E. D.; FRANÇA, K. B. Avaliação de um reator eletrodialítico para o aproveitamento do subproduto da desalinização de soluções salinas via eletrodialise, **X Congresso Brasileiro de águas subterrâneas**, 2011.

GABALLAH, I. et al. Decontamination of industrial effluents for environment protection and recycling of metals, **Resources, Conservation and Recycling**, v. 10, p. 97-106, 1994.

GABALLAH, I.; KILBETUS, G. Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks, **Journal of Geochemical Exploration**, v. 62, p. 248-286, 1998.

GALBEIRO, R.; GAUBEUR, I. 2005. **Avaliação critica da adsorção da di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona (DPKSH) em pH 4,7 e em diferentes fases sólidas.** http://ic.ufabc.edu.br/II_SIC_UFABC/resumos/paper_5_252.pdf. Acesso: 12/04/2012.

GANG,L.;HUA-SHENG,Z.;ZHU-QIANG,C. A novel recovery technology of trace precious metals from waste water by combining agglomeration and adsorption. **Science Press**, 2007.

GONG, R.; DING, Y.; LIU, H.; CHEN, Q.; LIU, Z. Lead biosorption and desorption by intact and pretreated *Spirulina maxima* biomass. **Chemosphere**. 2005; 58: 125-130.

GRASSI, M.T. **As águas do planeta Terra**, Cadernos Temáticos de Química Nova. 2001.

GUALBERTO, F.F. **Otimização de processos de precipitação química na remoção de fósforo de esgotos sanitário mediante a utilização de sais de ferro como coagulante.** Dissertação (MESTRADO). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.

GUPTA, S.; BABU, B.V. Utilization of waste product (tamarind seeds) for the removal of Cr(VI) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetics, and regeneration studies. **J. Environ. Manage.** v.90, p.3013-3022, 2009.

IMMICH, A. P. S. **Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de Azadirachta indica como Adsorvente.** 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

INTEGRATED POLLUTION PREVENTION AND CONTROL (IPPC). Reference document on best available techniques for the tanning of hides and skins. Joint Research Centre – European Commission. Sevilha, fev.2003. Disponível em: <http://www.jrc.es/pub/english.cgi/0/733169> acessado em 04/06/2012.

JOLLIVET, M.; PAVE, A. **O meio ambiente: questões e perspectivas para a pesquisa.** In: Vieira, P.F.(org.). Gestão de recursos naturais renováveis e desenvolvimento: novos desafios para a pesquisa ambiental. São Paulo: Cortez, 1996. p. 63. (pag 75, 349.6 L533d 4 ed)

KALAVATHY, M.H.; KARTHIKEYAN, T.; RAJGOPAL, S.; MIRANDA, L. R. Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto H₃PO₄-activated rubber wood sawdust, **Journal of Colloid and Interface Science**, 2005.

KUMAR, K. V.; CALAHORRO, C. V.; JUAREZ, J. M.; SABIO, M. M.; ALBERO, J. S.; REINOSO, F. R. Hybrid isotherms for adsorption and capillary condensation of N₂ at 77K on porous and non – porous materials. **Chemical Engineering Journal**. 2010. p. 424-429

LEITE, J.R.M.; AYALA, P.A. **Dano ambiental: do individual ao coletivo extrapatrimonial: teoria e prática.** São Paulo: Editora Revista dos Tribunais, 4. ed. 2011.

LI, H. F.; LIN, Y. B.; et al. (2010). Biosorption of Zn(II) by live and dead cells of *Streptomyces ciscoasicus* strain CCNWHX72-14. **Journal of Hazardous Materials**, 179, 151–159.

LOUKIDOU, M. X. *et al.* Equilibrium and kinetic modeling of chromium (VI) biosorption by *Aeromonas caviae*. **Colloids and Surfaces**, v. 242, n. 1-3, p. 93-104, Aug. 2004.

LUZ, A.B.; LINS F.A.F. (Eds.) 2005. **Rochas & minerais industriais: usos e especificações.** Cetem/MCT, Rio de Janeiro, 726 pp.

MACHADO, P. A. L. **Direito Ambiental Brasileiro**, 7ª ed., Edit. Malheiros, São Paulo - 1998.

MALIK, A. Metal bioremediation through growing cells. **Environment International** 2004; 30: 261-278.

MALKOC, E.; NUHOGLU, Y. Potential of tea factory waste for chromium(VI) removal from aqueous solutions: Thermodynamic and kinetic studies. **Sep. Purif. Technol.** v.54, p.291-298, 2007.

Manutenção e suprimentos. Disponível em: <<http://www.manutencaoesuprimentos.com.br/conteudo/6932-o-que-e-adsorcao/>>. Acesso em 22/11/2012)

MARTINS, A.C. **A Política de Ambiente da Comunidade Econômica Européia**. Lisboa: Coimbra, 1990.

McCABE, W. L.; SMITH, J.; HARRIOT, P.. **Unit Operations of Chemical Engennering**. McGraw Hill International. 2001

MICERA, G.; DESSI, A. Chromium adsorption by plant - rooks and formation of long – lived Cr(VI) species and ecological hazard. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 34, p.157-166, 1998.

MIHOVILOVIC, E. M. D. **Hidrometalurgia: Fundamentos, procesos y aplicaciones**. Domic, Santiago de Chile. 2001, p. 1000

MORENO, F. N.; ANDERSON, C. W. N.; STEWART, R. B.; ROBSON, B. H. Phytoremediation of Hgcontaminated mining tailing by plant-Hg induced accumulation. **Environmental Practice**, 6, 2004, pp.165-175

MORENO, F.N. **Phytoremediation of Hg-contaminated mine wastes**, PhD. Thesis, Palmerston North, Nova Zelândia, 196 pp., 2005.

MOURA, J. P.; MONTEIRO, G. S.; SILVA, J. N.; PINTO, F. A.; FRANÇA, K. P. **Aplicações do processo de osmose reversa para o aproveitamento de água salobra do semi-árido nordestino**, Campinas – SP, 2011.

MURPHY, R. In: GUERTIN, J.; JACOBS, J.A.; AVAKIAN, C.P. **Chromium(VI) Handbook**, CRC Press, New York, 2004, p. 593.

NAÇÕES UNIDAS. Ambiente Humano. Declaração de Estocolmo sobre o meio ambiente (1972). In: Silva, G.E.N. e (org.). **DIREITO AMBIENTAL INTERNACIONAL**. Rio de Janeiro: Thex, 1995.

NEFUSSI, N. Água : Matéria-prima do futuro. **Jornal Terramérica**, a. V, n.25, jun.2000.

OLIVEIRA, M. L. N.. **Experimental study of solubilities of some acids in hydro-alcoholics mixtures**. 340 p. Doctoral thesis, School of Chemical Engineering, Federal University of Uberlândia, Uberlândia, Brazil, 2009. (in portuguese)

OLIVEIRA, M.L.N. **Desenvolvimento de um equipamento para o estudo do equilíbrio líquido-líquido**. 2004. 69p. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2004.

OZDEMIR, G.; et al. Biosorption of chromium (VI), cadmium (II) and copper (II) by *Pantotea* sp. TEM18, **Chemical Engineering Journal**, v.12, p. 249-253, 2004.

PAGNANELLI, F.; TRIFONI, M.; BEOLCHINI, F.; ESPÓSITO, A.; TORO, L.; VEGLIO, F. **Equilibrium biosorption studies in single and multi-metal systems**. **Process Biochemistry**, London, v. 37, n. 2, p. 115-124, 2001.

PINO, G.A.H. **Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (*Cocos nucifera*)**. 2005. Dissertação (Mestrado) – PUC-Rio. Rio de Janeiro.

PINO, G.H; TOREM, M.L. Aspectos Fundamentais da Biossorção de Metais Não Ferrosos – Estudo de Caso. **Tecnol. Metal. Mater. Miner.**, São Paulo, v.8, p.57-63, 2011.

PORPINO, K. K. P. **Biossorção de ferro (II) por casca de caranguejo *Ucides Cordatus***. 2009. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

RADHIKA, M.; PALANIVELU, K. Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent-Kinetics and isotherm analysis, **Journal of Hazardous Materials**, B138, 116 - 124, 2006.

ROCCA, A. C. C. **Resíduos Sólidos Industriais**. CETESB. São Paulo, 1993.

ROMEIRO, A.R. **Avaliação e contabilização de impactos ambientais**. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, São Paulo, SP: Imprensa Oficial do Estado de São Paulo, 2004.

RUTHVEN, D.M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**, Ed. John Wiley & Sons, New York, 1984.

SAEED, A.; IQBAL, M.; AKHTAR, M. W. Removal and recovery of lead(II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk). **J Haz Mat** 2005; B117: 65-73.

SAHA, R.; NANDI, R.; SAHA, B. Sources and toxicity of hexavalent chromium. **Journal of Coordination Chemistry**, 2011.

SARI, A.; TUZEN, M.; SOYLAK, M. Adsorption of Pb(II) and Cr(III) from aqueous solution on Celtek clay, **Journal of Hazardous Materials**, 2006.

SARI, A.; TUZEN, M.; CITAK, D.; SOYLAK, M. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay, **Journal of Hazardous Materials**, 2007.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2004.

SELATNIA, A. Et al. Biosorption of Cd (II) from aqueous solutions by NaOH-treated bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass, **Hydrometallurgy**, v. 75, p. 11-24, 2004.

SILVA, R. C. O.; OLIVEIRA, R. **Biossorção de cromo (VI) utilizando cascas de jabuticaba**. 2011. 36f. Trabalho de Conclusão do Curso (Bacharelado e Licenciatura em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2011.

SKKOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, R.S. **Fundamentos de Química Analítica**. 8.ed. São Paulo: Cengage Learning, 2008.

SOUZA, J.V.T.M.; MASSOCATTO, C.L.; DINIZ, K.M.; TARLEY, C.R.T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, C. Adsorção de cromo (III) por resíduos de laranja in natura e quimicamente modificados. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v.33, p.03-16, 2012.

SPERLING, M., XU, S. AND WELZ, B., **Determination of Cr(III) and Cr(VI) in water using flow injection on-line preconcentration with selective adsorption on activated alumina and flame atomic absorption spectrometric detection.**, Anal. Chem. 64, 3101-3108 (1992).

TARLEY, C.R.; ARRUDA, M.A.; Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterization and application for removal of metals from aqueous effluents, **Chemosphere**, v. 54, p. 987 -995, 2004.

TAVARES, C.R.G., COSSICH, E. S.; SILVA, E. A.; RAVAGNANI, T. M. K. **Bissorção de cromo**, 2004. Dissertação de Mestrado.

TREYBAL, R. E. **Operaciones de transferencia de Masa**. México,1996, p. 529 – 530.

UCUN, H.; AKSAKAL, O.; et al. Copper (II) and zinc (II) biosorption on *Pinus sylvestris*. **Journal of Hazardous Materials**, 161(2–3), 1040–1045, 2009.

UCUN, H.; BAYHAN, Y.K.; KAYA, Y.; CAKICI, A.; ALGUR, O.F. Biosorption of lead (II) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. **Desalination** 2003; 154: 233 – 238.

USEPA, Permeable reactive barrier technologies for contaminant remediation. EPA/ 600/ R 298/ 125, 1998.

VALDMAN, E.; ERIJMAN, L.; PESSOA, F.L.P.; LEITE S.G.F. Continuous biosorption of Cu and Zn by immobilized waste biomass *Sargassum* sp. **Proc Biochem** 2001; 36: 869 – 873.

VIEIRA, D.M., **Biossorção de Chumbo por macro e micro biosistemas e influência na biocorrosão**. Tese (DOUTORADO). Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2007.

VIJAYARAGHAVAN, K.; PALANIVELU, K.; VELAN, M.; Crab shell-based biosorption technology for treatment of nickel-bearing electroplating industrial effluents, **Journal of Hazardous Material**, B119: 251 - 254, 2005.

VOLESKY, B. Advances in biosorption of metals: Selection of biomass types. **Microbiol Rev** 1994; 14; 291-302.

VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. **Hydrometallurgy** 2001; 59: 203-216.

VOLESKY, B.; HOLAN, Z. R. **Biosorption of heavy metals**. American Chemical Society and American Institute of Chemical Engineers, p. 235-251, 1995.

VON SPERLING, M.(1996) **Princípio do Tratamento Biológico de Águas Residuárias – Princípios Básicos do Tratamento de Esgotos**. Vol 2. pp. 211 – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG – Belo Horizonte.

VULLO, D.L. Microorganismos y metales pesados: una interacción en beneficio del medio ambiente, **Química Viva**, v. 2, numero 3, 2003.

YAMAMURA, A. P. G.; YAMAURA, M. Estudo da cinética e das isothermas de adsorção de U pelo bagaço de cana-de-açúcar. In: **INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE – INAC**, Santos, 2005. CD-ROM.

ZOLA, R. S. **Estudo de adsorção-dessorção**: Equação cinética e efeito memória. Dissertação (MESTRADO). Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2007.

Anexos

Tabelas com os dados coletados em laboratório, que geraram os gráficos apresentados no capítulo 4. . Os valores expressos na tabela é C_t , concentração do metal na solução em cada tempo e q , quantidade do metal bioissorvido pela biomassa em cada tempo, que é calculado utilizando-se a Equação A.1:

$$q = \frac{v(C_o - C_t)}{m} \quad (A.1)$$

Em que C_0 é a concentração inicial da solução de cromo ($t=0$), C_t é a concentração da solução de cromo no tempo t , V é o volume da solução de cromo no frasco, e m é a massa do bioissorvente (base seca).

Tabela A1 – Concentração de cromo na solução e quantidade de cromo bioissorvido para diferentes granulometrias de casca de coco. ($[Cr]=10$ mg/L, $T=25^\circ C$)

Coco									
Tempo	<106 μm			106<C<355 μm			>355 μm		
horas	C_t (mg/L)	ΔC_t (mg/L)	q (mg/g)	C_t (mg/L)	ΔC_t (mg/L)	q (mg/g)	C_t (mg/L)	ΔC_t (mg/L)	q (mg/g)
0	10,0000	0,0000	0,0000	10,0000	0,0000	0,0000	10,0000	0,0000	0,0000
1	7,8900	0,0000	0,0004	8,3090	0,0054	0,0003	8,1930	0,0432	0,0004
2	6,7470	0,0081	0,0006	7,2680	0,0135	0,0005	7,4990	0,0135	0,0005
3	5,8520	0,0054	0,0008	6,5450	0,0027	0,0007	6,8630	0,0081	0,0006
4	5,3460	0,0000	0,0009	5,8520	0,0190	0,0008	6,5450	0,0243	0,0007
5	4,9550	0,0081	0,0010	5,3600	0,0000	0,0009	5,9960	0,0216	0,0008
6	4,5500	0,0081	0,0011	4,8980	0,0081	0,0010	5,5910	0,0081	0,0009
7	4,3480	0,0081	0,0011	4,5070	0,0054	0,0011	5,2440	0,0027	0,0010
24	3,0900	0,0108	0,0014	3,2930	0,0108	0,0013	4,0300	0,0162	0,0012

Tabela A.2 – Concentração de cromo na solução e quantidade de cromo bioissorvido para diferentes granulometrias de casca de jabuticaba ([Cr]=10 mg/L, T=25°C)

Jabuticaba									
Tempo	<106 µm			106<C<355 µm			>355 µm		
horas	C_t (mg/L)	Δ C_t(mg/L)	q (mg/g)	C_t (mg/L)	Δ C_t(mg/L)	q(mg/g)	C_t (mg/L)	Δ C_t(mg/L)	q (mg/g)
0	10,0000	0,0000	0,0000	10,0000	0,0000	0,0000	10,1160	0,0000	0,0000
1	6,1120	0,0134	0,0008	6,7040	0,0324	0,0007	9,0460	0,0269	0,0002
2	6,1700	0,0054	0,0008	6,8920	0,0081	0,0006	8,6270	0,0027	0,0003
3	6,2850	0,0027	0,0007	7,0080	0,0135	0,0006	8,6840	0,0027	0,0003
4	6,4010	0,0027	0,0007	7,1240	0,0107	0,0006	8,5980	0,0027	0,0003
5	6,5450	0,0190	0,0007	7,1520	0,0135	0,0006	8,7420	0,0027	0,0003
6	6,6180	0,0107	0,0007	7,3260	0,0189	0,0005	10,1160	0,0378	0,0000
7	6,6900	0,0270	0,0007	7,3980	0,0270	0,0005	9,0610	0,0135	0,0002
24	8,2940	0,0054	0,0003	8,7280	0,0108	0,0003	9,6680	0,0081	0,0001

Tabela A.3 – Concentração de cromo na solução e quantidade de cromo bioissorvido para diferentes granulometrias de casca de laranja ([Cr]=10 mg/L, T=25°C)

Laranja									
Tempo	<106 µm			106<C<355 µm			>355 µm		
horas	C_t (mg/L)	Δ C_t(mg/L)	q (mg/g)	C_t (mg/L)	Δ C_t(mg/L)	q(mg/g)	C_t (mg/L)	Δ C_t(mg/L)	q (mg/g)
0	10,0000	0,0000	0,0000	10,0000	0,0000	0,0000	10,0000	0,0000	0,0000
1	9,5000	0,0027	0,0001	9,7010	0,0296	0,0001	9,0740	0,0027	0,0002
2	9,7510	0,0027	0,0000	9,5250	0,0351	0,0001	9,3870	0,0540	0,0001
3	9,4880	0,0324	0,0001	9,5250	0,0081	0,0001	8,8230	0,0135	0,0002
4	9,5760	0,0189	0,0001	9,5760	0,0081	0,0001	9,2120	0,0324	0,0002
5	9,5510	0,0162	0,0001	9,4750	0,0324	0,0001	8,7220	0,0054	0,0003
6	9,6760	0,0027	0,0001	9,3240	0,0297	0,0001	9,4500	0,0243	0,0001
7	9,6010	0,0162	0,0001	9,4500	0,0243	0,0001	9,5510	0,0243	0,0001
24	9,8270	0,0081	0,0000	9,5630	0,0108	0,0001	9,1870	0,0054	0,0002

Tabela A.4 – Estudo da variação da concentração do íon cromo em relação a variação do pH, utilizando cascas de coco com granulometria $<106\ \mu\text{m}$ ($[\text{Cr}]=10\ \text{mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$).

	Coco					
Tempo (h)	pH 2	Δ $C_t(\text{mg/L})$	pH 6	Δ $C_t(\text{mg/L})$	pH 10	Δ $C_t(\text{mg/L})$
0	10,0000	0,0000	10,0000	0,0000	10,0000	0,0000
1	4,5910	0,0083	9,0880	0,0145	10,0000	0,0315
2	4,7530	0,0119	8,4200	0,0218	9,1480	0,0429
3	4,9350	0,0083	7,9940	0,0191	9,1670	0,0372
4	5,0770	0,0143	7,8930	0,0406	9,5370	0,0207
5	5,0570	0,0072	7,5080	0,0149	9,4450	0,0310
24	5,6440	0,0206	5,6040	0,0083	9,4450	0,0047

Tabela A.5 – Estudo da variação da concentração do íon cromo em relação a variação do pH, utilizando cascas de jabuticaba com granulometria $<106\ \mu\text{m}$ ($[\text{Cr}]=10\ \text{mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$).

	Jabuticaba					
Tempo (h)	pH 2	Δ $C_t(\text{mg/L})$	pH 6	Δ $C_t(\text{mg/L})$	pH 10	Δ $C_t(\text{mg/L})$
0	10,0000	0,0000	10,0000	0,0000	10,0000	0,0000
1	5,7250	0,0024	6,5960	0,0109	5,7250	0,0149
2	5,7450	0,0048	6,4750	0,0218	5,7450	0,0397
3	6,0490	0,0126	7,6700	0,0228	6,0490	0,0042
4	6,2110	0,0048	7,3660	0,0262	6,2110	0,0333
5	6,2920	0,0195	7,0420	0,0047	6,2920	0,0313
24	2,2200	0,0072	2,4030	0,0063	2,2200	0,0132

Tabela A.6 – Estudo da variação da concentração do íon cromo em relação a variação do pH, utilizando cascas de laranja com granulometria $<106\ \mu\text{m}$ ($[\text{Cr}]=10\ \text{mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$).

	Laranja					
Tempo (h)	pH 2	Δ $C_t(\text{mg/L})$	pH 6	Δ $C_t(\text{mg/L})$	pH 10	Δ $C_t(\text{mg/L})$
0	10,0000	0,0000	10,0000	0,0000	10,0000	0,0000
1	8,1970	0,0063	9,5750	0,0191	10,0000	0,0156
2	8,0750	0,0149	9,5540	0,0165	10,0000	0,0275
3	7,9740	0,0156	9,7770	0,0206	9,9790	0,0133
4	8,0350	0,0165	9,6560	0,0063	9,9390	0,0252
5	8,2170	0,0215	9,9190	0,0286	9,9790	0,0047
24	10,0000	0,0086	10,0000	0,0338	10,0000	0,0315

Tabela A.7 – Estudo da variação da concentração inicial (10, 20 e 50 mg/L) de íons cromo na solução e variação da temperatura utilizando como adsorvente a casca de coco com granulometria <106 µm e pH=2.

		Concentrações Coco								
		10			20			50		
T(°C)	Tempo(h)	C _t (mg/L)	Δ C _t (mg/L)	q (mg/g)	C _t (mg/L)	Δ C _t (mg/L)	q (mg/g)	C _t (mg/L)	Δ C _t (mg/L)	q (mg/g)
25°C	0	10,0000	0,0144	0,0000	20,0000	0,0000	0,0000	50,0000	0,0017	0,0000
	0,25	3,2340	0,4588	1,3530	11,3730	0,0252	1,7250	24,1970	0,0757	5,1610
	0,5	4,3710	0,0144	1,1260	11,9240	0,0000	1,6150	25,5500	0,0138	4,8900
	0,75	4,6950	0,0047	1,0610	12,6770	0,0084	1,4650	26,5160	0,0206	4,6970
	1	5,2370	0,0098	0,9530	12,9280	0,0252	1,4140	26,8060	0,0069	4,6390
	1,5	5,8860	0,0098	0,8230	13,3790	0,0252	1,3240	27,5310	0,2202	4,4940
	2	5,2370	0,0213	0,9530	13,9810	0,0084	1,2040	29,3190	0,0069	4,1360
	2,5	5,6700	0,0095	0,8660	14,3820	0,0420	1,1240	29,0290	0,0069	4,1940
	3	6,2660	0,0098	0,7470	15,1350	0,0336	0,9730	29,8990	0,0206	4,0200
	3,5	6,4280	0,0144	0,7140	15,2850	0,0168	0,9430	30,3820	0,0206	3,9240
	4	6,6440	0,0413	0,6710	15,2850	0,0168	0,9430	30,8650	0,0275	3,8270
35°C	0	10,0000	0,0000	0,0000	20,0000	0,0000	0,0000	50,0000	0,0000	0,0000
	0,25	9,3400	0,0336	0,1060	10,6130	0,0000	1,4490	27,9160	0,0714	3,1390
	0,5	9,1410	0,0252	0,1190	11,3470	0,0672	1,6810	29,9210	0,0981	3,8280
	0,75	8,9430	0,0503	0,1190	11,7750	0,0083	1,5470	30,0460	0,0357	3,2890
	1	9,4050	0,0420	0,1320	11,5920	0,0336	1,8770	30,8600	0,0356	4,4170
	1,5	9,0750	0,0168	0,1320	12,0820	0,0000	1,4000	31,8000	0,0179	3,0890
	2	9,2070	0,0503	0,1450	11,8980	0,0084	1,3880	32,8020	0,0089	3,1390
	2,5	9,4050	0,0168	0,1590	12,2660	0,0252	1,6200	33,5540	0,0535	3,4400
	3	9,2740	0,0084	0,1720	13,0610	0,0336	1,7300	34,3060	0,0981	4,0160
	3,5	9,4720	0,0503	0,1850	12,7550	0,0084	1,5830	34,3060	0,0714	3,6400
	4	9,3400	0,0000	0,2110	13,0000	0,0084	1,6450	34,5560	0,0267	3,9910
45°C	0	10,0000	0,0000	0,0000	20,0000	0,0000	0,0000	50,0000	0,0000	0,0000
	0,25	6,2340	0,0084	0,7530	8,1030	0,0756	2,3790	24,4710	0,0357	5,1060
	0,5	6,3010	0,0168	0,7400	8,8370	0,0168	2,2330	26,7890	0,0267	4,6420
	0,75	6,3660	0,0420	0,7270	8,7150	0,0336	2,2570	27,4780	0,1428	4,5040
	1	6,7630	0,0588	0,6470	8,7760	0,0168	2,2450	28,8560	0,0089	4,2290
	1,5	6,6300	0,0252	0,6740	8,9600	0,0000	2,2080	30,5470	0,1338	3,8910
	2	6,4990	0,0168	0,7000	8,5930	0,0924	2,2810	31,8630	0,0179	3,6270
	2,5	6,7630	0,0588	0,6470	8,8370	0,0503	2,2330	32,5520	0,0446	3,4900
	3	7,0270	0,0084	0,5950	9,5110	0,0000	2,0980	31,9250	0,0446	3,6150
	3,5	6,7630	0,0168	0,6470	8,5930	0,0588	2,2810	33,8050	0,1517	3,2390

	4	6,7630	0,0420	0,6470	7,9800	0,0084	2,4040	36,1850	0,0357	2,7630
--	---	--------	--------	--------	--------	--------	--------	---------	--------	--------

Tabela A.8 – Estudo da variação da concentração inicial (80 e 100 mg/L) de íons cromo na solução e variação da temperatura utilizando como adsorvente a casca de coco com granulometria <106 µm e pH=2.

		Concentrações					
		80			100		
T(°C)	Tempo(h)	C _t (mg/L)	Δ C _t (mg/L)	q (mg/g)	C _t (mg/L)	Δ C _t (mg/L)	q (mg/g)
25°C	0	80,0000	0,0006	0,0000	100,0000	0,0018	0,0000
	0,25	40,1410	0,1239	7,9720	48,9770	0,1170	10,2050
	0,5	41,6630	0,1032	7,6670	52,2370	0,0550	9,5530
	0,75	43,6260	0,0000	7,2750	53,1340	0,0275	9,3730
	1	44,3620	0,0551	7,1280	55,1190	0,0276	8,9760
	1,5	45,6390	0,0137	6,8720	56,5830	0,0000	8,6830
	2	46,3750	0,0482	6,7250	58,2840	0,0413	8,3430
	2,5	46,7680	0,0757	6,6460	57,8110	0,0413	8,4380
	3	47,6510	0,1101	6,4700	58,9450	0,0275	8,2110
	3,5	47,7500	0,0206	6,4500	59,3230	0,0551	8,1350
	4	48,5350	0,0069	6,2930	60,0320	0,0482	7,9940
35°C	0	80,0000	0,0048	0,0000	100,0000	0,0079	0,0000
	0,25	38,9220	0,1606	5,5170	48,2080	0,0071	10,3580
	0,5	41,7220	0,0089	7,2350	49,9240	0,0535	10,0150
	0,75	42,6130	0,0892	6,0770	51,4980	0,0923	9,7000
	1	43,8220	0,0178	8,2150	52,6420	0,0641	9,4720
	1,5	46,1770	0,0089	5,3890	55,7890	0,0138	8,8420
	2	47,7040	0,0535	5,6690	57,3630	0,0127	8,5270
	2,5	49,6130	0,0090	6,4590	59,5080	0,0098	8,0980
	3	51,6500	0,0714	7,6550	58,3640	0,0076	8,3270
	3,5	52,4130	0,0089	6,7640	60,3670	0,0178	7,9270
	4	53,0500	0,0089	7,4770	61,9400	0,1696	7,6120
45°C	0	80,0000	0,0000	0,0000	100,0000	0,0000	0,0000
	0,25	43,6320	0,0446	7,2740	52,8300	0,0179	9,4340
	0,5	47,3220	0,1339	6,5360	54,7290	0,0267	9,0540
	0,75	48,2130	0,0624	6,3570	57,4840	0,0535	8,5030
	1	50,1860	0,0178	5,9630	58,6480	0,0089	8,2700
	1,5	52,0310	0,1696	5,5940	60,7920	0,0892	7,8420
	2	54,5770	0,0089	5,0850	62,4450	0,0803	7,5110
	2,5	57,4400	0,0179	4,5120	64,2820	0,0357	7,1440
	3	58,3950	0,0535	4,3210	65,9360	0,0714	6,8130

	3,5	58,2680	0,1695	4,3460	67,3450	0,0268	6,5310
	4	59,6670	0,0981	4,0670	68,5080	0,0000	6,2980

Tabela A.9 – Estudo da variação da concentração inicial (10, 20 e 50 mg/L) de íons cromo na solução e variação da temperatura utilizando como adsorvente a casca de jabuticaba com granulometria <106 µm e pH=2.

		Concentrações Jabuticaba								
		10			20			50		
T(°C)	Tempo(h)	C _t (mg/L)	Δ C _t (mg/L)	q (mg/g)	C _t (mg/L)	Δ C _t (mg/L)	q (mg/g)	C _t (mg/L)	Δ C _t (mg/L)	q (mg/g)
25 °C	0	10,0000	0,0032	0,0000	20,0000	0,0000	0,0000	50,0000	0,0048	0,0000
	0,25	10,0000	0,0098	0,0000	17,2850	0,0168	0,5430	31,7280	0,0279	3,6540
	0,5	6,3040	0,0048	0,7390	17,0400	0,0084	0,5920	32,7000	0,0373	3,4600
	0,75	6,4650	0,0163	0,7070	17,2240	0,0336	0,5550	32,7650	0,3818	3,4470
	1	6,5110	0,0098	0,6980	15,5100	0,0168	0,8980	34,0610	0,1676	3,1880
	1,5	6,7650	0,0027	0,6470	17,2850	0,0084	0,5430	34,7090	0,0279	3,0580
	2	6,5340	0,0072	0,6930	14,1020	0,0084	1,1800	34,4500	0,0279	3,1100
	2,5	6,8570	0,0098	0,6290	16,4280	0,0588	0,7140	34,8380	0,0279	3,0320
	3	6,8800	0,0142	0,6240	16,1220	0,0000	0,7760	34,0610	0,2048	3,1880
	3,5	6,9260	0,0152	0,6150	16,5510	0,0420	0,6900	36,3290	0,1676	2,7340
	4	7,0640	0,0072	0,5870	17,2850	0,0084	0,5430	36,1340	0,0015	2,7730
35 °C	0	10,0000	0,0000	0,0000	20,0000	0,0000	0,0000	50,0000	0,0004	0,0000
	0,25	10,0000	0,0252	0,0000	16,6120	0,0000	0,6780	30,8210	0,0093	3,8360
	0,5	9,7900	0,0084	0,0420	16,7340	0,0000	0,6530	33,8020	0,0652	3,2400
	0,75	9,2640	0,0084	0,1470	16,9180	0,0084	0,6160	32,7000	0,0373	3,4600
	1	9,4220	0,0672	0,1160	16,9790	0,0168	0,6040	34,7730	0,0186	3,0450
	1,5	9,0540	0,0000	0,1890	17,1620	0,0420	0,5680	34,7090	0,0279	3,0580
	2	9,0540	0,0168	0,1890	17,2850	0,0420	0,5430	36,3290	0,0559	2,7340
	2,5	9,2640	0,0756	0,1470	16,9180	0,0336	0,6160	35,8750	0,0465	2,8250
	3	9,1590	0,0252	0,1680	17,5910	0,0168	0,4820	36,7170	0,0187	2,6570
	3,5	9,0540	0,0168	0,1890	17,4080	0,0923	0,5180	37,6890	0,0466	2,4620
	4	8,9490	0,0252	0,2100	17,7130	0,0336	0,4570	37,4300	0,0652	2,5140
45 °C	0	10,0000	0,0000	0,0000	20,0000	0,0000	0,0000	50,0000	0,0047	0,0000
	0,25	10,0010	0,0084	0,0000	18,3870	0,0252	0,3230	36,2640	0,0000	2,7470
	0,5	9,8070	0,0084	0,0390	15,9380	0,0504	0,8120	37,4950	0,0373	2,5010
	0,75	9,9030	0,0084	0,0190	16,0000	0,0504	0,8000	38,6610	0,0373	2,2680
	1	9,8070	0,0419	0,0390	15,5100	0,0672	0,8980	38,3370	0,0465	2,3330
	1,5	9,9030	0,0420	0,0190	15,2650	0,0336	0,9470	39,8920	0,0559	2,0220
	2	9,8070	0,0252	0,0390	14,9590	0,0252	1,0080	41,0590	0,1304	1,7880
	2,5	9,8070	0,0084	0,0390	14,8370	0,0672	1,0330	40,4110	0,0093	1,9180

	3	9,4230	0,0168	0,1150	14,5920	0,0336	1,0820	41,3180	0,1304	1,7360
	3,5	9,3270	0,0252	0,1350	15,0810	0,0588	0,9840	40,7990	0,0652	1,8400
	4	9,2310	0,0336	0,1540	14,4690	0,0084	1,1060	41,9010	0,0745	1,6200

Tabela A.10 – Estudo da variação da concentração inicial (80 e 100 mg/L) de íons cromo na solução e variação da temperatura utilizando como adsorvente a casca de jabuticaba com granulometria <106 µm e pH=2.

		Concentrações					
		80			100		
T(°C)	Tempo(h)	C _t (mg/L)	Δ C _t (mg/L)	q (mg/g)	C _t (mg/L)	Δ C _t (mg/L)	q (mg/g)
25 °C	0	80,0000	0,0176	0,0000	100,0000	0,0039	0,0000
	0,25	42,8260	0,1210	7,4350	49,1380	0,0186	10,1720
	0,5	45,4720	0,1769	6,9060	51,3470	0,1397	9,7310
	0,75	46,2280	0,2607	6,7540	52,6090	0,0093	9,4780
	1	45,9760	0,0279	6,8050	53,7450	0,0652	9,2510
	1,5	45,8500	0,0186	6,8300	54,7550	0,0465	9,0490
	2	46,6060	0,1583	6,6790	54,3130	0,0559	9,1370
	2,5	47,1100	0,2142	6,5780	55,1330	0,0465	8,9730
	3	48,2440	0,0373	6,3510	56,4590	0,1490	8,7080
	3,5	46,7320	0,0838	6,6540	56,9630	0,0000	8,6070
	4	48,7480	0,0279	6,2500	59,2980	0,0279	8,1400
35 °C	0	80,0000	0,0053	0,0000	100,0000	0,0026	0,0000
	0,25	45,5350	0,0745	6,8930	54,5650	0,2421	9,0870
	0,5	47,7400	0,0093	6,4520	56,1430	0,4562	8,7710
	0,75	47,3620	0,0652	6,5280	59,1720	0,2886	8,1660
	1	48,3070	0,1118	6,3390	59,3610	0,0093	8,1280
	1,5	49,5050	0,0466	6,0990	60,5600	0,1117	7,8880
	2	51,2690	0,0745	5,7460	61,0650	0,1490	7,7870
	2,5	50,8910	0,0652	5,8220	60,9390	0,0466	7,8120
	3	51,6470	0,0093	5,6710	62,2010	0,0093	7,5600
	3,5	52,0250	0,2049	5,5950	62,3900	0,0652	7,5220
	4	53,1590	0,0745	5,3680	62,7060	0,1117	7,4590
45 °C	0	80,0000	0,0224	0,0000	100,0000	0,1490	0,0000
	0,25	56,1830	0,1862	4,7630	58,0360	0,0838	8,3930
	0,5	62,6730	0,6239	3,4650	60,0550	0,0093	7,9890
	0,75	75,4640	0,2048	0,9070	61,3170	0,0466	7,7370
	1	62,2320	0,1397	3,5540	62,0110	0,1490	7,5980
	1,5	62,6100	0,0838	3,4780	63,8420	0,0279	7,2320
	2	62,8620	0,0000	3,4280	64,5990	0,0652	7,0800

	2,5	66,3270	0,2421	2,7350	67,3750	0,2328	6,5250
	3	65,5080	0,0279	2,8980	67,8800	0,0372	6,4240
	3,5	66,4540	0,1490	2,7090	67,2490	0,0745	6,5500
	4	66,1380	0,1955	2,7720	69,1420	0,1211	6,1720

Tabela A.11 – Estudo da variação da concentração inicial (10, 20 e 50 mg/L) de íons cromo na solução e variação da temperatura utilizando como adsorvente a casca de laranja com granulometria <106 µm e pH=2.

		Concentrações Laranja								
		10			20			50		
T(°C)	Tempo(h)	C _t (mg/L)	Δ C _t (mg/L)	q (mg/g)	C _t (mg/L)	Δ C _t (mg/L)	q (mg/g)	C _t (mg/L)	Δ C _t (mg/L)	q (mg/g)
25 °C	0	10,0000	0,0008	0,0000	20,0000	0,0000	0,0000	50,0000	0,0013	0,0000
	0,25	9,4600	0,0136	0,1080	8,8370	0,0420	2,2330	44,1990	0,0931	1,1600
	0,5	9,5290	0,0136	0,0940	8,1030	0,0672	2,3790	44,6140	0,1583	1,0770
	0,75	9,4830	0,0072	0,1030	8,1030	0,0420	2,3790	45,9160	0,0093	0,8170
	1	9,3220	0,0190	0,1360	7,2460	0,0000	2,5510	45,6790	0,0279	0,8640
	1,5	9,0910	0,0189	0,1820	6,8780	0,0504	2,6240	45,5610	0,0466	0,8880
	2	9,1830	0,0179	0,1630	6,9400	0,1764	2,6120	45,3240	0,1583	0,9350
	2,5	8,9300	0,0829	0,2140	6,5720	0,1092	2,6860	45,0280	0,0745	0,9940
	3	9,0680	0,0027	0,1860	6,3890	0,0000	2,7220	46,3890	0,0745	0,7220
	3,5	9,1610	0,0109	0,1680	6,3890	0,1428	2,7220	46,1520	0,0373	0,7700
	4	9,1380	0,0136	0,1720	6,5110	0,0756	2,6980	45,9160	0,0373	0,8170
35 °C	0	10,0000	0,0055	0,0000	20,0000	0,0000	0,0000	50,0000	0,0000	0,0000
	0,25	9,3100	0,0672	0,1380	20,0000	0,0000	0,0000	43,5350	0,0268	1,2930
	0,5	8,3820	0,0588	0,3240	20,0000	0,1848	0,0000	45,6900	0,0089	0,8620
	0,75	8,1820	0,0000	0,3640	20,0000	0,0840	0,0000	46,0310	0,0892	0,7940
	1	7,9830	0,0252	0,4030	20,0000	0,1260	0,0000	46,3710	0,0803	0,7260
	1,5	7,8480	0,0168	0,4300	20,0000	0,0924	0,0000	47,1650	0,0090	0,5670
	2	7,7180	0,0083	0,4560	20,0000	0,1512	0,0000	46,4840	0,0267	0,7030
	2,5	7,5850	0,2016	0,4830	20,1620	0,0504	-0,0320	43,8760	0,0803	1,2250
	3	6,5910	0,0168	0,6820	20,2230	0,0504	-0,0450	44,6700	0,0981	1,0660
	3,5	5,9270	0,0084	0,8150	19,3660	0,0168	0,1270	45,4630	0,1160	0,9070
	4	5,9940	0,0063	0,8010	19,6110	0,1260	0,0780	44,8970	0,1160	1,0210
45 °C	0	10,0000	0,0000	0,0000	20,0000	0,0000	0,0000	50,0010	0,0010	0,0000
	0,25	6,5910	0,0168	0,6820	13,4890	0,1008	1,3020	49,3200	0,1874	0,1360
	0,5	6,2590	0,0252	0,7480	13,0000	0,0336	1,4000	48,2430	0,1428	0,3510
	0,75	6,1260	0,0084	0,7750	12,5100	0,0252	1,4980	47,1080	0,0714	0,5780
	1	5,3300	0,0336	0,9340	12,3870	0,0756	1,5230	47,7320	0,4907	0,4540
	1,5	6,2590	0,0588	0,7480	11,1640	0,0252	1,7670	45,6900	0,2944	0,8620

2	6,2590	0,0084	0,7480	11,0410	0,0084	1,7920	45,9740	0,0357	0,8050
2,5	6,1260	0,0252	0,7750	12,3870	0,0084	1,5230	46,0310	0,0803	0,7940
3	6,1930	0,0168	0,7610	12,2040	0,0672	1,5590	47,5050	0,0981	0,4990
3,5	5,9940	0,0084	0,8010	13,2440	0,0420	1,3510	45,5770	0,0892	0,8850
4	5,7290	0,0252	0,8540	12,6940	0,0000	1,4610	45,4630	0,1874	0,9070

Tabela A.12 – Estudo da variação da concentração inicial (80 e 100 mg/L) de íons cromo na solução e variação da temperatura utilizando como adsorvente a casca de laranja com granulometria <106 μm e pH=2.

		Concentrações					
		80			100		
T(°C)	Tempo(h)	C _t (mg/L)	Δ C _t (mg/L)	q (mg/g)	C _t (mg/L)	Δ C _t (mg/L)	q (mg/g)
25 °C	0	80,0000	0,0024	0,0000	100,0000	0,0062	0,0000
	0,25	66,8700	0,0279	2,6260	92,8630	0,0372	1,4270
	0,5	68,4420	0,0931	2,3120	93,6260	0,2887	1,2750
	0,75	68,9260	0,2234	2,2150	73,5230	0,2980	5,2950
	1	69,1680	0,2421	2,1660	73,0140	0,1583	5,3970
	1,5	68,9260	0,1490	2,2150	72,3140	0,0559	5,5370
	2	70,1350	0,2421	1,9730	72,1230	0,1211	5,5750
	2,5	69,4700	0,2421	2,1060	70,7870	0,1677	5,8430
	3	68,8050	0,0466	2,2390	72,3780	0,1490	5,5240
	3,5	68,7440	0,0931	2,2510	71,6140	0,1397	5,6770
	4	69,7720	0,0559	2,0460	69,7060	0,0931	6,0590
35 °C	0	80,0000	0,0000	0,0000	100,0000	0,0000	0,0000
	0,25	67,3670	0,3747	2,5270	89,7000	0,0535	2,0600
	0,5	68,8160	0,1160	2,2370	91,5890	0,0178	1,6820
	0,75	68,1210	0,0803	2,3760	93,4180	0,0713	1,3160
	1	69,3950	0,0090	2,1210	92,0160	0,0000	1,5970
	1,5	80,0000	0,0625	0,0000	72,3290	0,0713	5,5340
	2	67,6570	0,1071	2,4690	93,3570	0,0089	1,3290
	2,5	66,9610	0,0981	2,6080	89,3340	0,2052	2,1330
	3	68,5840	0,1160	2,2830	90,4310	0,3033	1,9140
	3,5	65,1070	0,1338	2,9790	91,5290	0,0803	1,6940
	4	67,7150	0,1071	2,4570	91,1630	0,1695	1,7670
45 °C	0	80,0000	0,0011	0,0000	100,0000	0,0000	0,0000
	0,25	68,2360	0,0714	2,3530	87,5060	0,0981	2,4990
	0,5	68,9320	0,1338	2,2140	88,9690	0,0089	2,2060
	0,75	70,3220	0,0089	1,9360	89,2130	0,0357	2,1570
	1	69,6850	0,1071	2,0630	87,0180	0,1071	2,5960

1,5	70,9020	0,0713	1,8200	86,8350	0,0356	2,6330
2	70,0900	0,0803	1,9820	89,0300	0,1071	2,1940
2,5	71,7130	0,0981	1,6570	88,9690	0,1338	2,2060
3	70,7860	0,2231	1,8430	90,5530	0,1517	1,8890
3,5	67,4250	0,0981	2,5150	88,4810	0,1873	2,3040
4	72,0600	0,1338	1,5880	91,6500	0,1249	1,6700

Tabela A.13- Variáveis dos modelos cinéticos de primeira e segunda ordem, T=25°C.

	Coco		Jabuticaba		Laranja	
t (min)	$\log (Q_e - Q_t)$	t/Q_t	$\log (Q_e - Q_t)$	t/Q_t	$\log (Q_e - Q_t)$	t/Q_t
15	-0,111	2,906	-	4,106	-	12,931
30	-0,087	5,813	-	8,212	-	25,862
45	-0,070	8,719	-	12,319	-1,081	38,793
60	-0,065	11,626	-0,951	16,425	-1,444	51,724
90	-0,051	17,438	-0,616	24,637	-1,921	77,586
120	-0,015	23,251	-0,721	32,850	-	103,448
150	-0,021	29,064	-0,572	41,062	-	129,310
180	-0,002	34,877	-0,951	49,275	-0,750	155,172
210	0,008	40,690	-0,247	57,487	-0,886	181,034
240	0,019	46,503	-0,278	65,699	-1,081	206,897

Tabela A.14- Variáveis dos modelos cinéticos de primeira e segunda ordem, T=35°C.

	Coco		Jabuticaba		Laranja	
t (min)	$\log (Q_e - Q_t)$	t/Q_t	$\log (Q_e - Q_t)$	t/Q_t	$\log (Q_e - Q_t)$	t/Q_t
15	0,092	4,779	-	3,912	-0,202	26,447
30	0,006	7,837	-	9,263	-0,308	21,329
45	0,072	13,681	-	13,010	-0,329	20,663
60	-0,056	13,585	-	19,710	-0,397	18,892
90	0,099	29,138	-	29,440	-0,478	17,401
120	0,092	38,230	-0,604	43,907	-0,541	16,530
150	0,053	43,610	-0,801	53,120	-0,759	14,694
180	-0,015	44,822	-0,486	67,789	-0,890	14,069
210	0,028	57,692	-0,283	85,334	-	12,245
240	-0,012	60,139	-0,329	95,515	-	11,600

Tabela A.15 - Parâmetros das Isotermas de Langmuir e Freundlich. Condições: T=25°C, pH=2, tempo de contato= 240 minutos.

	$C_i(\text{mg/L})$	$C_e(\text{mg/L})$	$q_e(\text{mg/g})$	C_e/q_e	$\ln q_e$	$\ln C_e$
Coco	10	4,1	1,18	3,474	0,071	0,613
	20	11,992	1,602	7,485	0,204	1,078
	50	25,421	4,916	5,171	0,691	1,405
	80	41,813	7,637	5,475	0,883	1,621
	100	51,452	9,71	5,298	0,987	1,711
Jabuticaba	10	6,427	0,715	8,988	-0,145	0,808
	20	15,246	0,951	16,031	-0,022	1,183
	50	32,403	3,519	9,208	0,546	1,510
	80	44,719	7,056	6,337	0,848	1,650
	100	57,574	8,485	6,785	0,928	1,760
Laranja	10	9,03	0,194	46,546	-0,712	0,955
	20	6,43	2,714	2,369	0,434	0,808
	50	44,613	1,077	41,423	0,032	1,649
	80	68,02	2,396	28,388	0,379	1,832
	100	70,702	5,86	12,065	0,767	1,849

Tabela A.16- Variáveis dos modelos cinéticos de primeira e segunda ordem, T=45°C.

	Coco		Jabuticaba		Laranja	
t (min)	$\log (Q_e - Q_t)$	t/Q_t	$\log (Q_e - Q_t)$	t/Q_t	$\log (Q_e - Q_t)$	t/Q_t
15	0,298	5,429	-	5,462	-0,126	110,212
30	0,180	9,262	-	12,001	-0,273	85,327
45	0,101	12,895	-	19,855	-0,365	99,181
60	0,055	16,598	-	25,737	-0,414	120,213
90	0,051	24,811	-1,253	44,550	-0,514	155,576
120	-0,065	30,844	-0,539	67,154	-1,041	151,137
150	-0,282	35,470	-0,797	78,265	-1,099	186,264
180	-0,608	39,961	-0,467	103,741	-1,639	208,808
210	-0,964	45,237	-0,625	114,204	-3,510	237,371
240	-	47,005	-0,340	148,290	-	264,482

Tabela A.17 – Constantes para cálculos dos parâmetros termodinâmicos, concentração inicial de íons cromo igual a 10 mg/L.

Temperatura	Adsorvente	$C_e(\text{mg/L})$	$q_e(\text{mg/g})$	$K(\text{L/mol})$	$\ln K$
25°C	Coco	3,802	1,240	70,447	1,848
	Jabuticaba	6,385	0,723	24,459	1,388
	Laranja	8,999	0,200	4,801	0,681
35°C	Coco	9,009	0,198	4,747	0,676
	Jabuticaba	9,002	0,200	4,799	0,681
	Laranja	5,961	0,808	29,278	1,467
45°C	Coco	6,268	0,746	25,708	1,410
	Jabuticaba	9,281	0,144	3,351	0,525
	Laranja	5,530	0,894	34,919	1,543

Tabela A.18 – Constantes para cálculos dos parâmetros termodinâmicos, concentração inicial de íons cromo igual a 20 mg/L.

Temperatura	Adsorvente	$C_e(\text{mg/L})$	$q_e(\text{mg/g})$	$K(\text{L/mol})$	$\ln K$
25°C	Coco	11,650	1,670	30,963	1,491
	Jabuticaba	14,807	1,039	15,157	1,181
	Laranja	6,389	2,722	92,026	1,964
35°C	Coco	11,929	1,614	29,225	1,466
	Jabuticaba	17,562	0,488	6,002	0,778
	Laranja	19,489	0,102	1,130	0,053
45°C	Coco	8,042	2,392	64,247	1,808
	Jabuticaba	14,777	1,045	15,275	1,184
	Laranja	11,102	1,780	34,632	1,539

Tabela A.19 – Constantes para cálculos dos parâmetros termodinâmicos, concentração inicial de íons cromo igual a 50 mg/L.

Temperatura	Adsorvente	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	K (L/mol)	$\ln K$
25°C	Coco	24,873	5,025	43,638	1,640
	Jabuticaba	32,220	3,556	23,839	1,377
	Laranja	44,406	1,119	5,443	0,736
35°C	Coco	28,918	3,815	28,496	1,455
	Jabuticaba	37,566	2,487	14,300	1,155
	Laranja	43,705	1,259	6,222	0,794
45°C	Coco	25,630	4,874	41,076	1,614
	Jabuticaba	41,357	1,729	9,030	0,956
	Laranja	45,520	0,896	4,252	0,629

Tabela A.20 – Constantes para cálculos dos parâmetros termodinâmicos, concentração inicial de íons cromo igual a 80 mg/L.

Temperatura	Adsorvente	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	K (L/mol)	$\ln K$
25°C	Coco	40,905	7,819	41,288	1,616
	Jabuticaba	44,152	7,17	35,077	1,545
	Laranja	67,657	2,649	8,457	0,927
35°C	Coco	40,325	7,120	38,138	1,581
	Jabuticaba	52,596	5,481	22,509	1,352
	Laranja	66,036	2,793	9,136	0,961
45°C	Coco	45,794	6,904	32,565	1,513
	Jabuticaba	66,301	2,740	8,927	0,951
	Laranja	67,832	2,434	7,751	0,889

Tabela A.21 – Constantes para cálculos dos parâmetros termodinâmicos, concentração inicial de íons cromo igual a 100 mg/L.

Temperatura	Adsorvente	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	K (L/mol)	$\ln K$
25°C	Coco	50,609	9,878	42,159	1,625
	Jabuticaba	58,131	8,374	31,116	1,493
	Laranja	70,246	5,951	18,299	1,262
35°C	Coco	49,071	10,186	44,837	1,652
	Jabuticaba	62,549	7,490	25,865	1,413
	Laranja	80,831	8,834	23,607	1,373

45°C	Coco	53,782	9,244	37,126	1,570
	Jabuticaba	68,197	6,361	20,147	1,304
	Laranja	86,916	2,615	6,499	0,813