

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Estudo da Adsorção de Cromo Hexavalente em Altas Concentrações

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Renata Farias Oliveira

Porto Alegre
2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Estudo de Adsorção de Cromo Hexavalente em Altas Concentrações

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Fenômenos de Transporte e Operações Unitárias.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Liliana Amaral Féris.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação Estudo de Adsorção de Cromo Hexavalente em Altas Concentrações, elaborada por Renata Farias Oliveira, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Dissertação defendida e aprovada em: 21 de Novembro de 2013.
Banca examinadora:

Prof.^a Dr.^a. Marlize Cantelli

Prof.^a Dr.^a. Aline Schilling Cassini

Dr.^a. Fernanda Abreu dos Santos

Dedico esta dissertação ao meu amado marido, Vanderlon Martins, maior incentivador e fonte inesgotável de apoio, amor e compreensão. E a minha filha querida, Rafaela Martins, que é o combustível da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela vida e por guiar meus passos até o presente.

A meu marido amado Vanderlon Lima Martins pelo imenso amor, carinho, compreensão e incentivo nesta caminhada.

A minha orientadora Prof. Dr. Liliana Amaral Féris pela confiança, atenção, carinho e estímulo dedicados a mim ao longo desses anos, sendo minha referência em seus princípios na atividade profissional.

Aos meus pais Silvia Eliane Farias Oliveira e Claudio Renato da Silva Oliveira pela educação, ensinamento, apoio e amor dedicados todos estes anos.

A minha família pelo amor e paciência durante esta etapa

A minha amiga Bianca Mella pelo incentivo, companheirismo, convívio e amor.

A minha amiga e companheira de trabalho Marielen Cozer Ribas pelo apoio e ajuda no desenvolvimento deste trabalho de mestrado.

Aos doutorandos Odivan Zanella, Manuela Cardoso e em especial Fernanda Siqueira Souza pelo apoio, troca de ideias e amizade.

A Dr. Ana Curia da Sthil Máquinas Motorizadas Ltda. por possibilitar esta parceira institucional enriquecendo a pesquisa deste trabalho.

A CAPES pelo apoio financeiro.

“Em tempos em que quase ninguém se olha nos olhos, em que a maioria das pessoas pouco se interessa pelo que não lhe diz respeito, só mesmo agradecendo àqueles que percebem nossas descrenças, indecisões, suspeitas, tudo o que nos paralisa, e gastam um pouco da sua energia conosco, insistindo.”

Martha Medeiros

RESUMO

A preocupação com a contaminação dos recursos hídricos proveniente do lançamento de efluentes industriais contendo metais pesados, como o cromo hexavalente, é crescente devido a sua toxicidade agregada. Neste contexto, o desenvolvimento de processos de tratamento de efluentes com viabilidade técnica é fundamental. Assim, o objetivo do presente trabalho consiste em avaliar a técnica de adsorção aplicada à remoção de Cr (VI) em batelada com efluente sintético e industrial e, posteriormente, em coluna de leito fixo. Para isso, foi avaliada a eficiência de diferentes sólidos sorventes na remoção de cromo hexavalente via adsorção. Foram realizados ensaios em batelada com efluente sintético contendo 5 mg.L^{-1} de Cr (VI) variando o pH de 2 a 6 em 30 minutos. O sólido escolhido para continuação dos ensaios foi carvão ativado granular. Com a finalidade de estudar os parâmetros ótimos de processo, a concentração de sólido adsorvente e o tempo de agitação também foram testados em solução aquosa com 20 mg.L^{-1} de Cr (VI), em concentração de sólido entre $2,5$ e 15 g.L^{-1} e tempo de contato entre 3 e 180 minutos. A concentração de sólido adsorvente com maior eficiência de remoção foi de 10 g.L^{-1} e tempo de contato de 50 minutos. O modelo de isoterma de adsorção que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo da isoterma de Freundlich. Para os ensaios com efluente real, as condições que se obteve melhores resultados foi em pH sem ajuste e 40 g.L^{-1} de concentração de carvão ativado. Os testes de adsorção em coluna de leito fixo foram realizados para preavaliar a possibilidade de utilizar este sistema como alternativa de remoção de Cr (VI) para aplicação em estação de tratamento de efluentes de indústria galvânica. Foi avaliado o tempo de ruptura, sendo analisadas as concentrações de Cr (VI) residuais na corrente de saída da planta de adsorção. Os ensaios de adsorção em batelada serviram como base para estes experimentos. Para a condição inicial de pH 2, massa de 5 g de carvão ativado, concentração inicial de Cr (VI) da corrente de alimentação de 100 mg.L^{-1} e vazão de 20 mL.min^{-1} , o tempo de saturação

foi de aproximadamente 135 minutos para o Ensaio 1 e de 150 minutos para o Ensaio 2. A máxima remoção foi de 92,6 %.

Palavras-Chave: Adsorção. Cr (VI). Carvão Ativado.

ABSTRACT

The concern about the contamination of water resources from the release of industrial effluents containing heavy metals such as hexavalent chromium, is increasing due to its toxicity aggregate. In this context, the development of wastewater treatment processes with technical feasibility is critical. Hence, the objective of this study is to evaluate the adsorption efficiency technique applied on removal of Cr (VI) in batch with synthetic and industrial wastewater, and later in fixed-bed column. Sorption experiments were carried out with different sorbents aiming to find the best solid for hexavalent chromium removal. Experimental conditions were: 5 mg.L^{-1} of Cr (VI), pH between 2 and 6 and 30 minutes of residence time. Activated carbon was chosen for further studies. Process parameters were studied in aqueous solution with 20 mg.L^{-1} of Cr (VI), 2.5 and 15 g.L^{-1} concentration of sorbent, 3 and 180 minutes contact time and pH 2 and 10 were also tested. The concentration of adsorbent with higher removal efficiency was 10 g.L^{-1} and contact time of 50 minutes. The adsorption isotherm model that showed best fit to the experimental data was the model of Freundlich. For assays with industrial effluent, the best conditions were unadjusted pH and 40 g.L^{-1} concentration of activated carbon. Experiments using fixed bed column were conducted to preview the possibility of using this system as an alternative to galvanic industry. It was evaluated the rupture time and analyzed the concentrations of residual Cr (VI) output current plant adsorption. The batch adsorption experiments were the basis for these experiments. For the initial condition of pH 2, mass of 5 g of activated carbon, the initial concentration of Cr (VI) feed stream 100 mg.L^{-1} and a flow rate of 20 mL.min^{-1} rupture time was approximately 135 minutes for Assay 1 and 150 minutes for Assay 2. The maximum removal was 92.6 %.

Keywords: Adsorption. Cr (VI). Activated Carbon.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Diagrama de especiação de Cr (VI).	5
Figura 1.2. Classificação das isotermas de adsorção.....	11
Figura 1.3. Representação esquemática do mecanismo suposto para adsorção do adsorvato pelo adsorvente.	15
Figura 1.4. Diferentes tipos de poros do carvão ativado.	16
Figura 1.5. Curvas de ruptura para leito Fixo.....	20
Figura 2.1. Fluxograma de ensaios da pesquisa.	22
Figura 2.2. Fluxograma esquemático da planta de testes de adsorção PTA/TI.....	29
Figura 3.1. Influência do pH na eficiência de remoção dos adsorventes.	33
Figura 3.2. Efeito do pH na remoção de Cr (VI) no processo de adsorção com carvão ativado.	35
Figura 3.3. Diagrama esquemático de adsorção de Cr (VI) em carvão ativado.	36
Figura 3.4. Efeito da concentração de adsorvente (C_{ss}) sobre a oncentração final de Cr (VI) na solução e percentual de remoção.	37
Figura 3.5. Efeito tempo de contato na concentração final e remoção de Cr (VI).....	39
Figura 3.6. Isoterma de adsorção de Cr (VI) em carvão ativado.....	41

Figura 3.7. Isoterma linearizada de Langmuir para adsorção de Cr (VI) em carvão ativado.	42
Figura 3.8. Isoterma linearizada de Freundlich para adsorção de Cr (VI) em carvão ativado.	43
Figura 3.9. Dados experimentais e previsões teóricas pelos modelos de Langmuir e Freundlich para adsorção de Cr (VI) em carvão ativado.....	44
Figura 3.10. Efeito da concentração de adsorvente na remoção de Cr (VI) no lote 1.....	46
Figura 3.11. Efeito da Concentração de adsorvente na remoção de Cr (VI) no lote 2 sem ajuste de pH.	47
Figura 3.12. Curva de ruptura.....	48
Figura 3.13. MEV do carvão ativado antes da adsorção.	50
Figura 3.14. MEV do carvão ativado após da adsorção.	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Efeito do pH na remoção de Cr (VI) via adsorção com carvão ativado.	34
Tabela 3.2. Efeito da concentração inicial de Cr (VI).	40
Tabela 3.3. Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich.	43
Tabela 3.4. Caracterização dos lotes das amostras do efluente industrial.	46
Tabela 3.5. Parâmetros do Leito Fixo.	49
Tabela 3.6. Composição química elementar do carvão ativado.	51
Tabela 3.7. Composição química elementar do carvão ativado para P1 e P2.	51

LISTA DE QUADROS

Quadro 1.1. Metais presentes em processos industriais.	3
Quadro 1.2. Diferenças entre adsorção física e adsorção química.	9
Quadro 2.1. Denominação comercial e características das zeólitas.	24
Quadro 2.2. Características do carvão ativado granular comercial.	24
Quadro 3.1. Relação de adsorventes e capacidades de adsorção para Cr (VI).	45

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 1	3
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
1.1 Problemática do Cromo	3
1.2 Legislações Aplicáveis	6
1.3 Remoção de Íons Metálicos	7
1.4 Adsorção	8
1.5 Isotermas de Adsorção.....	10
1.5.1 Isoterma de Langmuir	12
1.5.2 Isoterma de Freundlich.....	13
1.6 Cinética de Adsorção	14
1.7 Materiais Adsorventes	15
1.7.1 Carvão Ativado	17
1.7.2 Adsorventes Alternativos	18

1.8	Adsorção em Leito Fixo: Curva de Ruptura	19
CAPÍTULO 2		22
MATERIAIS E MÉTODOS.....		22
2.1	Materiais e Reagentes	23
2.1.1	Materiais Adsorventes.....	23
2.1.2	Preparo da Solução Sintética de Cromo.....	24
2.1.3	Amostra de Efluente Industrial	25
2.1.4	Reagentes	25
2.1.5	Equipamentos	26
2.2	Metodologia Experimental	26
2.2.1	Determinação do pH de Adsorção	27
2.2.2	Determinação da Concentração de Sólido Adsorvente.....	27
2.2.3	Determinação do Tempo de Adsorção	28
2.2.4	Isoterma de Adsorção.....	28
2.3	Ensaio em Planta Piloto – Leito Fixo.....	29
2.3.1	Análises dos Dados da Coluna de Leito Fixo	30
2.4	MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) e EDX (Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X).....	31
CAPÍTULO 3		32
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....		32
3.1	Ensaio Preliminares.....	32

3.2	Estudo da Adsorção de Cr (VI) em Carvão Ativado	33
3.2.1	Influência do pH.....	34
3.2.2	Efeito da Concentração de Adsorvente	37
3.2.3	Efeito do Tempo de Contato	38
3.2.4	Capacidade de Adsorção do Carvão Ativado.....	40
3.3	Efluente de Industrial.....	45
3.4	Ensaio em Planta de Adsorção - Coluna de Leito Fixo.....	48
3.5	ANÁLISE MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) e EDX (Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X)	50
CAPÍTULO 4		53
CONCLUSÕES E SUGESTÕES		53
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		56
ANEXOS		64

INTRODUÇÃO

A preocupação dos órgãos governamentais e da comunidade em manter a qualidade da água se tornou um assunto de relevância mundial, pois se trata de um recurso natural indispensável para a sobrevivência humana. O desenvolvimento econômico e tecnológico tem como consequência a poluição do meio ambiente devido à geração de resíduos que são dispostos no meio ambiente sem tratamento e de forma inadequada. A percepção da necessidade de manter a qualidade dos recursos naturais é recente frente ao longo período em que não havia a necessidade de tratar os resíduos gerados pela ação do homem.

Entretanto, a remoção de metais e poluentes de efluentes industriais e sanitários é de primordial importância, pois existem diversos conflitos que envolvem os múltiplos usos da água, direcionando o governo e as indústrias ao tratamento dos seus despejos. Como consequência, têm-se o desenvolvimento de tecnologias visando à manutenção e qualidade dos corpos hídricos.

Segundo Mohan e Pittman Jr (2006) a utilização de Cr (VI) em processos industriais é fundamental para o desenvolvimento da tecnologia, estando associado a diferentes processos industriais. Entre eles, pode-se citar a produção de ligas metálicas, como o aço inoxidável, produção de corantes e catalisadores e na indústria de metalúrgica. Como consequência, tem-se a geração de efluentes contaminados com Cr (VI).

Entre os métodos mais utilizados na remoção de metais de efluentes industriais estão inclusos a precipitação química, troca iônica e filtração por membranas (KURNIAWAN *et al.*, 2006; FU e WANG, 2011). Estas técnicas são aplicadas com a finalidade de atender aos parâmetros ambientais seguros de metais nos efluentes para o lançamento de efluentes em

corpos hídricos receptores, mas apresenta como limitação a ineficiência de remoção de íons quando presentes em baixas concentrações (MALKOC e NUHOGLU, 2007).

Assim uma das alternativas desenvolvidas para a remoção de metais contaminantes, como o Cr (VI), é o processo de adsorção, destacando-se pela eficiência em remover íons em altas e baixas concentrações, menor tempo de residência, menor custo operacional e maior facilidade de operação.

Diferentes sólidos são aplicados como adsorventes na remoção de metais. O carvão ativado é largamente utilizado no processo de adsorção. Zeólitas são opções de materiais adsorventes de íons metálicos de efluentes industriais (ROSALES *et al.* 2012). Outros sólidos que apresentam alta capacidade de adsorção são as bentonitas (TABAK *et al.*, 2007).

A operação unitária de adsorção pode ocorrer em sistema em batelada ou em leito fixo. A limitação dos sistemas em batelada é a necessidade de um estágio de separação sólido-líquido para posterior regeneração e/ou recuperação do metal ou disposição do material adsorvente. Na indústria, o método de separação mais comum aplicado é a sedimentação, entretanto, em unidades experimentais, geralmente aplica-se a filtração e a centrifugação que apresentam custos mais elevados (TOBIN *et al.*, 1994). Segundo Seolatto *et al.* (2009) a adsorção em colunas de leito fixo é uma das configurações mais eficientes para processos contínuos de remoção de metais pesados, pois permite melhor aproveitamento do adsorvente.

Neste contexto, o objetivo geral deste trabalho consiste em avaliar a eficiência de diferentes materiais adsorventes em remover Cr (VI), a fim de encontrar uma aplicação industrial do sólido de maior capacidade de adsorção em plantas de tratamento de efluentes do setor metal-mecânico com processo de galvanoplastia. Para isso, os objetivos específicos deste estudo foram: i) estudo preliminar de adsorção de cromo hexavalente em diferentes sólidos sorventes e determinação do sorvente de maior potencial; ii) determinação dos parâmetros de processo pH, tempo de contato e concentração de sólido utilizando o sólido escolhido; iii) estudo da remoção de cromo hexavalente com efluente real; e iv) estudo da remoção de cromo hexavalente em coluna de leito fixo.

O presente trabalho foi realizado no Laboratório de Separação e Operações Unitárias (LASOP) no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (DEQUI- UFRGS).

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados tópicos pertinentes à adsorção e remoção de cromo hexavalente de efluentes embasados em literatura especializada para melhor entendimento e contextualização do tema abordado.

1.1 Problemática do Cromo

Muitas indústrias produzem efluentes ricos em cromo e outros metais, os quais encontram-se no Quadro 1.1. Compostos de cromo têm uma ampla gama de aplicabilidade nas indústrias de galvanização, acabamento metálico, fitas magnéticas, pigmentos, curtimento de couro, proteção de artefatos de madeira, fabricação de produtos químicos, equipamentos eletroeletrônicos, catálise, entre outros.

Quadro 1.1. Metais presentes em processos industriais.

Indústria	Al	Zn	As	Sn	Sb	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Ni
Refino de Petróleo		X	X			X	X					X	X
Acabamento metálico		X				X	X	X					
Curtimento de Couro							X						
Aço		X	X		X	X	X		X			X	X
Fertilizantes	X	X	X			X	X	X	X	X	X	X	X

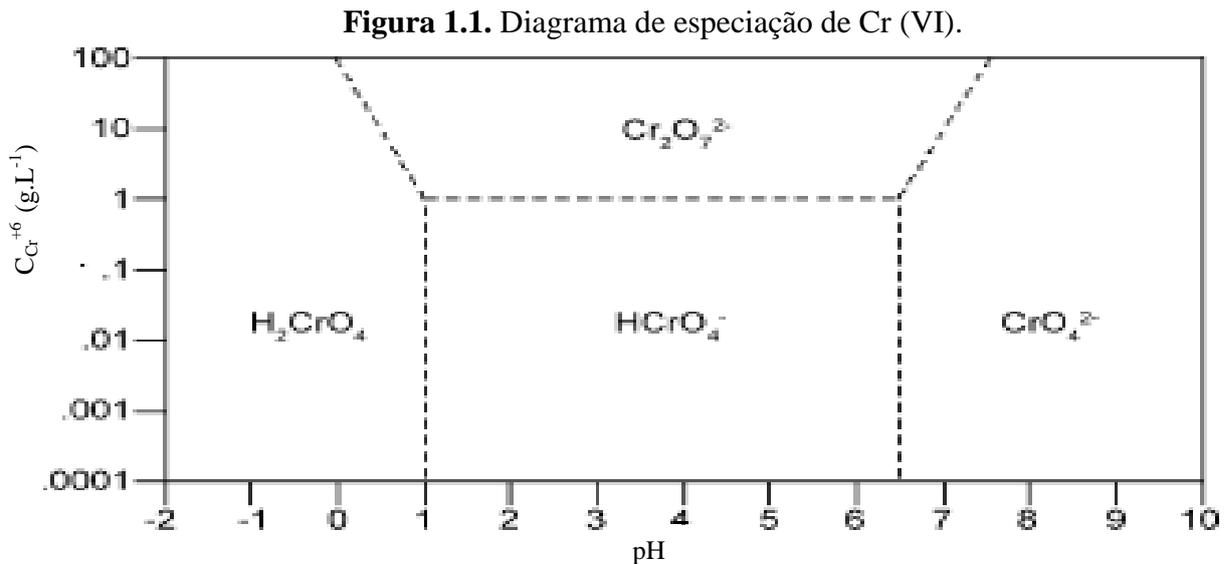
Fonte: Mohan e Pittmam, 2006.

As indústrias metal-mecânicas e galvanicas, em especial, geram em seus processos grandes quantidades de efluentes líquidos com concentrações de metais pesados superiores aos padrões de lançamento exigidos pela legislação. Entre estes, destaca-se como maior poluidor o cromo (VI), por estar na forma hexavalente.

Os efluentes líquidos dos processos que utilizam cromo são gerados nas águas de lavagem e descarte de banhos de cromagem e cromatização esgotados. O cromo residual gerados nestes processos torna-se danoso ao meio ambiente por agregar características tóxicas em solos e rios em consequência do lançamento de resíduos não tratados. Por ser altamente tóxico, cancerígeno e mutagênico a animais e seres humanos, dá-se muita importância a pesquisas relacionadas à diminuição da concentração de cromo lançada nos corpos receptores pelas estações de tratamento de efluentes. Entretanto, este elemento é fundamental para o desenvolvimento tecnológico, pois é um dos metais mais importantes na produção de modernas ligas metálicas, tal como aço inoxidável, por ser muito resistente à corrosão. É, também, muito utilizado em indústrias de tratamento de superfícies, produção de pigmentos e como agente inibidor de corrosão (BENHAMMOU *et al.*, 2007).

O cromo possui diferentes estados de oxidação, os quais podem variar de -2 a +6. Em soluções aquosas, as espécies estáveis estão sob as formas de Cr (III) e Cr (VI), as quais são caracterizadas por diferentes propriedades físico-químicas, reatividade química e bioquímica (KOTÁS e STASICKA, 2000). O Cr (VI) é 100 vezes mais tóxico e 1000 vezes mais mutagênico que o Cr (III) (BARRERA *et al.*, 2008). Esta maior toxicidade ocorre em consequência da alta solubilidade e mobilidade em água. Já o cromo trivalente, em condições ambientes, é relativamente imóvel e seus óxidos e hidróxidos são caracterizados por produtos de baixa solubilidade. As interações eletrostáticas repulsivas de compostos contendo o cátion Cr^{+6} são fracamente adsorvidas pelas partículas do solo, entretanto, observa-se que pode haver livre transferência em ambientes aquosos (MOHAN *et al.*, 2005).

A forma como o cromo hexavalente pode existir em solução aquosa ou em águas contaminadas depende das características desta solução e principalmente do pH, podendo estar presente sob as formas neutras e aniônicas de dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$), hidrogeno cromato (HCrO_4^{-}), cromato (CrO_4^{-2}), além do ácido crômico. A **Figura 1.1**. Diagrama de especiação de Cr (VI).apresenta as espécies de cromo hexavalente em soluções de diferentes valores de pH seguindo as seguintes equações 1, 2 e 3:



Fonte: SENGUPTA e CLLFFORD, 1986.

A **Figura 1.1** mostra a importância fundamental do pH como parâmetro para avaliar a capacidade de adsorção em sólidos adsorventes de íons metálicos de cromo em soluções aquosas devido à especiação relacionando o pH e a concentração da solução. O pH do sistema influencia diretamente nos mecanismos de adsorção dos íons na superfície do sólido e nas formas em que o cromo é encontrado na solução aquosa (UMESH *et al.*, 2007). Em pH baixo, só existe ácido crômico, enquanto que o HCrO_4^- é predominante na faixa de pH de 1 a 6 e prevalece a espécie CrO_4^{2-} em pH acima de 6, mas pode ocorrer das espécies coexistirem (BENHAMMOU *et al.*, 2007).

Vale ressaltar que a dependência do pH pode ser relacionada ao estado iônico dos grupos funcionais presentes no adsorvente e a química dos metais em solução. Desta forma, o conhecimento do pH ótimo de processo é essencial, uma vez que este parâmetro não afeta somente a carga da superfície do adsorvente, mas também o grau de ionização e especiação do adsorvato durante a reação de adsorção (BABEL e KURNIAWAN, 2004).

1.2 Legislações Aplicáveis

As primeiras ações de controle ambiental incentivadas pelo governo não tinham como objetivo a proteção do meio ambiente, mas o desenvolvimento econômico, no qual a exploração desses recursos consistia em apenas mais um fator de geração de renda. Foi necessário criar uma cultura e conscientização sobre uma provável futura escassez de recursos a fim garantir a real proteção dos bens naturais e auxiliar no crescimento sustentável do país.

No Brasil, o órgão responsável por determinar os parâmetros de monitoramento para o controle da qualidade das águas para os distintos fins a que o corpo d'água possa ser destinado é o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), o qual tem poder para regulamentar o exercício de atividades impactantes ao meio ambiente e determinar padrões ambientais. Este conselho definiu a Resolução CONAMA nº 430, em 13 de Maio de 2011, sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes que complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, estabelecendo que os efluentes desta natureza somente possam ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos receptores quando os teores de cromo hexa e trivalente forem inferiores a $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente.

A legislação ambiental brasileira é uma das mais completas do mundo, mas somente garante-se o seu potencial de preservar o imensurável patrimônio ambiental brasileiro se for observada e cumprida fielmente (VACLAVIK, 2010). Pode-se ainda observar que no Estado do Rio Grande do Sul a legislação é mais restritiva que no restante do país. O Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA) determinou por meio da Resolução nº128/2006, que os efluentes somente podem ser lançados em corpos d'água superficiais, direta ou indiretamente, atendendo aos padrões de emissão para cromo hexavalente de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ e para cromo total de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$.

Em razão dos limites restritivos para descarte de efluentes nos recursos hídricos, torna-se necessário não só a adequação dos sistemas de tratamento de efluentes das indústrias, mas também o estudo de técnicas alternativas capazes de atender aos limites exigidos para descarte do efluente tratado.

1.3 Remoção de Íons Metálicos

O desenvolvimento de técnicas de tratamento de efluente consiste em um dos mais importantes focos de estudos da atualidade devido ao grande aumento da população mundial e das atividades industriais que resultam em conseqüente contaminação dos recursos hídricos. O objetivo de muitos estudos reportados na literatura tem sido o de aperfeiçoar as técnicas de prevenção, controlar a poluição e/ou criar novas tecnologias que visem à eliminação de poluentes e o reuso de água. Algumas técnicas convencionais são consideradas eficientes para reduzir a concentração de Cr (VI) de efluentes, tais como, precipitação química, troca iônica e filtração com membranas.

A precipitação química é o método mais utilizado para redução de cromo. Este método consiste em um tratamento preliminar de redução do cromo hexavalente a cromo trivalente em pH inferior a 3 para garantir a reação completa. Essa reação é rápida, levando apenas poucos minutos e resultando em efluentes incolores e de baixa turbidez. Neste processo ocorre a adição de produtos químicos como metabissulfito de sódio, ácido sulfúrico e hidróxido de cálcio, o que limita este método, pelo fato deste efluente tratado não poder ser recirculado na estação de tratamento devido ao teor de sais dissolvidos, destacando-se o sódio (BRAILE e CAVALCANTI, 1979; SANTOS, 2007). Com a finalidade de purificar o cromo dos banhos esgotados de galvanoplastias para ser utilizado em outros processos, tal como o curtimento de couros, Torras *et al.* (2012) propôs a precipitação dos cátions de cromo dos banhos adicionando NaOH. Posteriormente, separou-se a parte solúvel de Cr (VI) e, em condições ácidas, o reduziu a Cr (III) com a adição de sulfito de sódio.

A troca iônica consiste na passagem de um efluente através de um leito de resinas cujo objetivo é trocar o contaminante iônico presente no efluente por íons presentes no leito de troca. Estas resinas podem ser regeneradas, liberando os contaminantes em um volume menor que o volume original do efluente sendo mais fácil de manusear ou dar a correta destinação. O custo das resinas de troca iônica é bastante expressivo, especialmente quando utilizada para tratar um grande volume de efluentes contaminado por metais em baixas concentrações, então não podem ser utilizadas em larga escala (FU e WANG, 2011). Corveloni (2004) estudou a troca iônica em zeólita com a finalidade de remover íons

metálicos de solução aquosa e avaliar a capacidade de troca iônica dos íons cobre e zinco atingindo 100% de troca iônica.

Na remoção de metais por processo de separação por membranas, podem-se citar as técnicas de osmose inversa e nanofiltração. A osmose inversa é um processo de dessalinização de água utilizando membranas permeáveis à água, mas com grande capacidade de retenção de sais. Na nanofiltração, o princípio é semelhante ao da osmose inversa, mas em função da presença de grupos iônicos fixos na membrana, estas retêm íons multivalentes e moléculas de massa molar média. Bandeira (2007) testou a utilização de membranas para reduzir a concentração de cádmio e zinco e constatou que é possível reduzir em até 90% a concentração do metal na corrente do permeado com a utilização do processo de osmose inversa. O autor ainda combinou o uso desta técnica com adsorção e alcançou a remoção global superior a 99%.

Existem diferentes técnicas para remoção de metais pesados presentes em efluentes. Além das citadas acima ainda encontram-se a evaporação, extração por solvente e eletrodeposição. Entretanto, estas metodologias apresentam como limitações o tempo necessário para remoção e precipitação incompleta dos íons, sendo necessário o estudo de técnicas alternativas capazes de atender aos limites exigidos para descarte do efluente tratado, destacando-se então o processo de adsorção. Os processos para remover altas concentrações frequentemente são ineficazes ou de custo proibitivo quando aplicado em estações de tratamento de efluentes. Neste cenário, destaca-se a adsorção surgindo como alternativa aos processos convencionalmente aplicados ao tratamento de efluentes. Esta nova alternativa traz com vantagem menor tempo de residência ao processo, menor custo operacional e maior facilidade de operação, aliados a índices de remoção de metais satisfatórios.

1.4 Adsorção

Sorção é um termo aplicado genericamente para caracterizar processos de absorção e adsorção. A adsorção é um processo passivo e físico-químico de acumulação de um soluto em uma superfície ou interface de um sólido. A operação unitária do fenômeno de adsorção sólido-líquido envolve o contato entre um sólido e um fluido, ocorrendo a transferência de

massa da fase fluida para a superfície do adsorvente, onde as moléculas presentes nesta fase são atraídas para a zona interfacial pela existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente. A espécie retida na interface do sólido é denominada adsorvato e o sólido em que o adsorvato se acumula é o adsorvente. A área superficial total disponível deste adsorvente para ocorrer tal fenômeno é um parâmetro fundamental, pois quanto maior a superfície, mais forças não balanceadas são disponíveis para adsorção (RAMALHO, 1977). A quantidade total de metal adsorvido normalmente varia entre 5% e 30% da massa do sólido adsorvente, podendo chegar a 50% (GOMIDE, 1980).

A adsorção, como mecanismo, pode ser física ou química. A maior parte dos processos de separação por adsorção ocorre por adsorção física, a qual envolve forças intermoleculares fracas, que incluem as forças de van der Waals (dispersão-repulsão) e interações eletrostáticas como polarização, dipolo e interação quadrupolo. Já na adsorção química, ou quimiossorção, há a formação de ligações químicas entre a superfície do adsorvente e o composto adsorvido. As diferenças entre adsorção física e química podem ser observadas no Quadro 1.2.

Quadro 1.2. Diferenças entre adsorção física e adsorção química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixo calor de adsorção	Alto calor de adsorção
Não específica	Altamente específica
Monocamada ou multicamada	Somente monocamada
Nenhuma dissociação das espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação
Significante somente a temperaturas relativamente baixas	Possível em uma ampla faixa de temperatura
Rápida, não ativada, reversível	Ativada; pode ser lenta e irreversível
Sem transferência de elétrons. Pode ocorrer polarização do adsorvato.	Transferência de elétrons com formação de ligações entre adsorvato e adsorvente

Fonte: Ruthven, 1984.

Observando essas diferenças entre os fenômenos de adsorção pode-se concluir que a efetividade do processo depende de fatores como: temperatura, polaridade da substância, pH da solução, pressão e área superficial disponível.

Comparando a adsorção com as técnicas convencionais de remoção de Cr (VI), o processo de adsorção é, entre estas alternativas, a mais popular por ser economicamente viável (LI *et al.*, 2009; LAZARIDIS e ASOUHIDOU, 2003), sendo um método eficaz de

separação e purificação em um tempo hábil para a aplicação em escala industrial (GLADYSZ-PLASKA *et al.*, 2012).

Albadarin *et al.*, 2012 estudou a adsorção de Cr (VI) em dolomita utilizando solução aquosa com baixa concentração, 50 mg.L^{-1} , para simular a descarga de uma fábrica grande aeroespacial no Reino Unido. As melhores condições de processo foram em pH 2 e concentração de adsorvente de 1 g.L^{-1} atingindo a eficiência de remoção em torno de 90%.

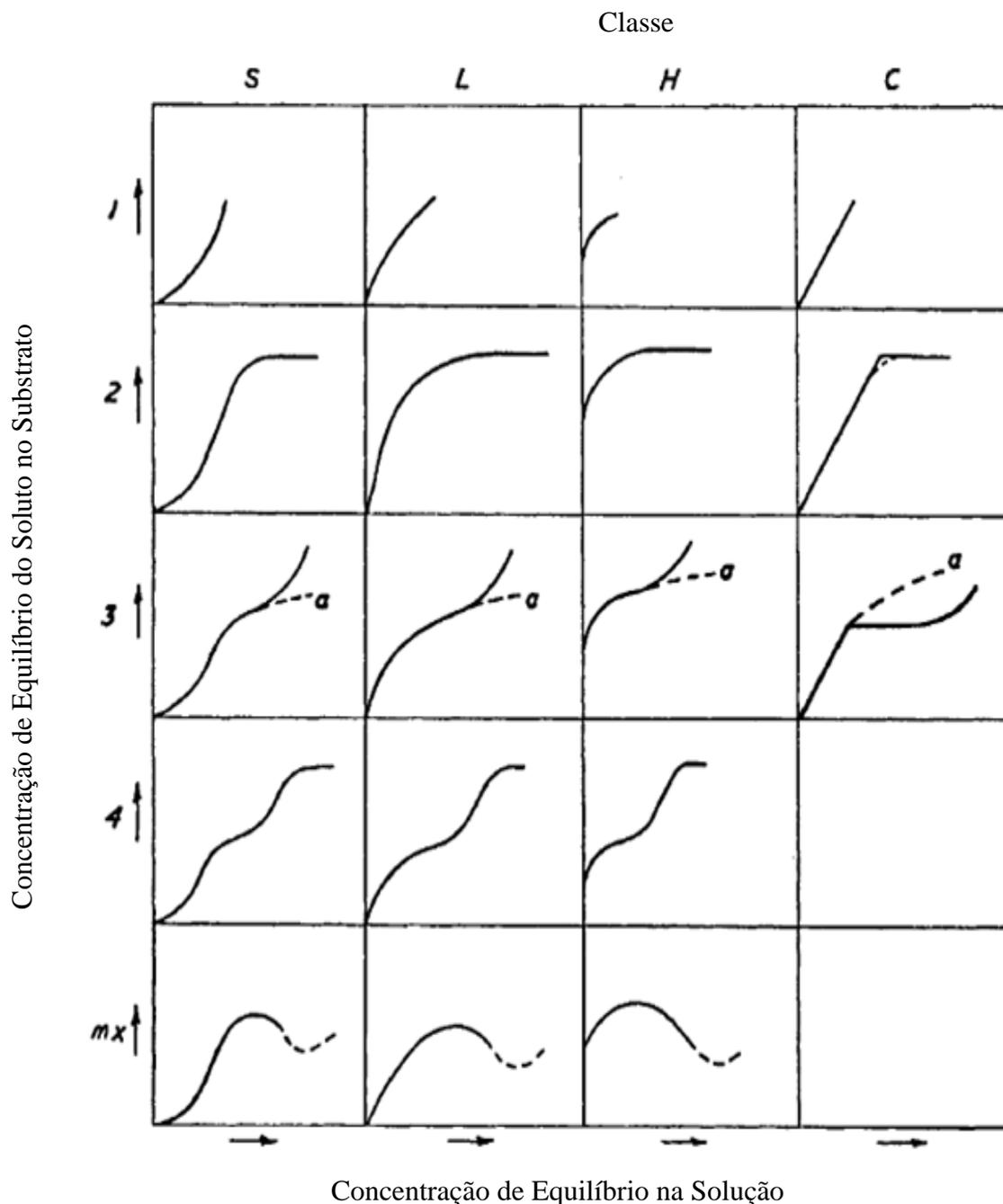
Toledo *et al.*, 2013 atingiu 90 % de remoção de cromo utilizando o compósito magnético hidrocalcita-óxido de ferro como sólido adsorvente. A solução aquosa tinha concentração de 75 mg.L^{-1} em pH 7 mantida sob agitação constante com 100 mg de sólido adsorvente durante 24 horas.

1.5 Isotermas de Adsorção

Isotermas de adsorção são obtidas a partir de dados de equilíbrio do processo, sendo úteis para avaliar a capacidade de diferentes adsorventes em reter a molécula do metal estudado. As isotermas demonstram o comportamento de como o adsorvente efetivamente adsorve as impurezas presentes no efluente e se a purificação desejada pode ser obtida. O estudo das isotermas permite estimar a quantidade máxima de impurezas que será adsorvida, e assim avaliar economicamente o uso de determinado adsorvente na remoção de um contaminante específico durante o tratamento de efluentes (ROOSTAEI e TEZE, 2004). Os parâmetros das isotermas de equilíbrio fornecem algumas percepções sobre o mecanismo de adsorção e a afinidade adsorvente/adsorvato.

Giles *et al.* (1960) classificaram as isotermas de adsorção em quatro classes principais de acordo com a inclinação inicial e cada classe foi subdividida em vários subgrupos, baseados na forma das partes superiores da curva. As quatro classes foram nomeadas de isotermas do tipo S (“Spherical”), L (“Langmuir”), H (“High affinity”) e C (“Constant partition”). As classificação das isotermas, segundo Giles *et al.*, estão apresentadas na Figura 1.2.

Figura 1.2. Classificação das isotermas de adsorção.



Fonte: Giles *et al.*, (1960).

A isoterma do tipo S mostra que a adsorção inicial é baixa e aumenta com o número de moléculas adsorvidas. Isto indica que ocorreu associação entre moléculas adsorvidas, chamada de adsorção cooperativa. Neste tipo de isoterma a afinidade entre adsorvente e soluto é baixa.

A isoterma do tipo L tem uma inclinação não linear e côncava em relação à abscissa. Neste caso, há alta afinidade entre o adsorvente pelo soluto a baixas concentrações. Ocorre a

diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção com o aumento da concentração da solução.

A isoterma do tipo H é um caso especial de curva do tipo L e pode ser obtida em sistemas em que a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido.

A isoterma do tipo C representa uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente resultando em uma curva de aspecto linear. As condições que favorecem as curvas do tipo C são sólidos porosos flexíveis e regiões de diferentes graus de solubilidade para o soluto. As isotermas do tipo C e L são muito próximas, podendo ser, em algumas situações, consideradas do mesmo tipo.

Entre os modelos mais citados na literatura estão Henry, Langmuir e Freundlich. Ocorrem variações que combinam a Equação de Langmuir e de Freundlich, pois, para adsorventes heterogêneos, esta combinação pode ser eficaz para descrever dados matemáticos. Os modelos de BET e de Toth são um exemplo. Estes modelos de isotermas de adsorção são baseados nos mecanismos envolvidos no processo de sorção e nas características do conjunto sorvente/sorvato, tais como, interação molecular, energia envolvida no processo, tamanho de poros e camadas adsorvidas. Os modelos mais utilizados para adsorção monocamada são Langmuir e Freundlich.

1.5.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é o modelo teórico mais simples para a adsorção em monocamada (LANGMUIR, 1918) e representa a adsorção química em diferentes sítios. Langmuir, ao elaborar este modelo, levou os seguintes pontos em consideração:

- a) as moléculas de adsorvato são quimicamente adsorvidas por um número de sítios bem definidos;
- b) cada sítio somente pode reter uma única molécula;
- c) todos os sítios são energeticamente equivalentes;

d) não há interações entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos.

A isoterma de Langmuir aplicada à adsorção de líquidos tem a forma geral da Equação 3.

$$Q_{eq} = \frac{Q_{max} \cdot K_L \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad (\text{Equação 3})$$

onde Q_{eq} é quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); Q_{max} é quantidade máxima de soluto adsorvido, relacionada à cobertura de uma monocamada ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); K_L é constante de equilíbrio de adsorção ou constante de Langmuir (este parâmetro relacionada as forças de interação entre adsorvato e adsorvente); C_{eq} é concentração de equilíbrio do soluto na solução ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

Linearizando de Langmuir (equação), estima-se as constantes K_L e q_{max} na Equação 4.

$$\frac{1}{Q_{eq}} = \frac{1}{Q_{max} \cdot K_L \cdot C_{eq}} + \frac{1}{Q_{max}} \quad (\text{Equação 4})$$

Os valores de K_L e Q_{max} avaliam a intensidade de adsorção e a capacidade máxima de adsorção de cada adsorvente.

1.5.2 Isoterma de Freundlich

Outro modelo muito aplicado à sorção é a isoterma de Freundlich. A isoterma de Freundlich admite uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorbato. Este modelo é muito aplicado em sistemas de adsorção heterogêneos, não admitindo a existência de uma monocamada (MEZZARI, 2002). A equação de Freundlich é descrita pela Equação 5.

$$Q_{eq} = K_F \cdot C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Equação 5})$$

onde K_F é a constante de Freundlich, referente à capacidade da adsorção; n é a constante relacionada à intensidade de adsorção (adimensional).

K_F e n são características de cada sistema. A adsorção é favorável quando $1 < n < 10$. Ou seja, o valor de $1/n$ menor que 1.

1.6 Cinética de Adsorção

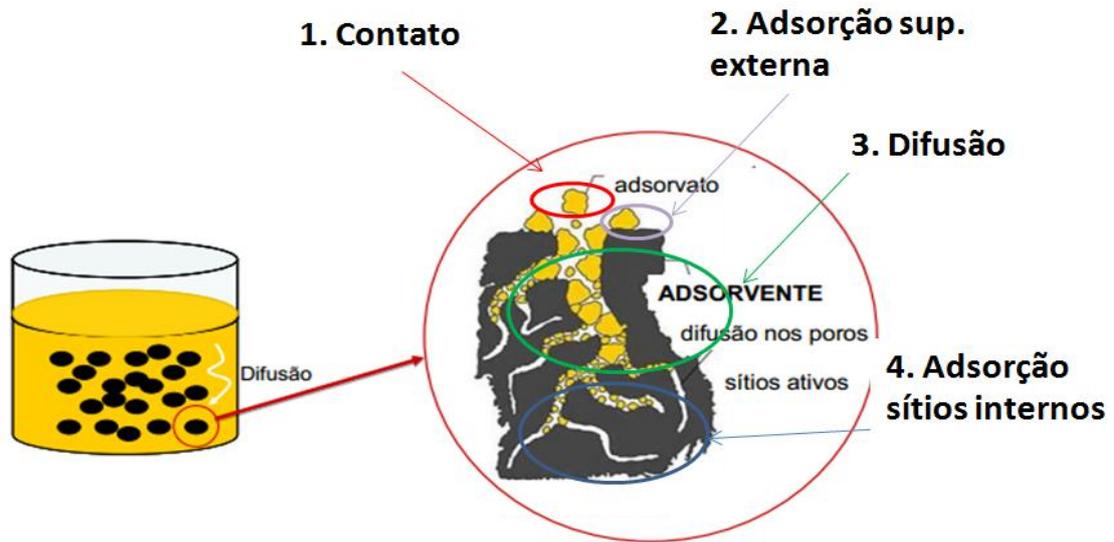
A cinética de adsorção descreve a velocidade com a qual as moléculas do adsorvato são retidas pelo adsorvente, representando o quanto foi retirado da solução em relação ao tempo e a eficiência do processo.

Alguns fatores influenciam diretamente na cinética de adsorção. São eles referentes ao adsorvato, ao adsorvente e a solução. Quanto ao adsorvato as características são relativas a massa molar, solubilidade e tamanho da partícula. Já relevantes ao adsorvente são principalmente a estrutura do poro e o a área superficial disponível e em relação a solução aquosa ou efluente os fatores são pH, temperatura e concentração inicial (MASEL, 1996).

A adsorção ocorre em quatro etapas representadas na Figura 1.3 seguindo a respectiva ordem:

- Etapa 1: Contato;
- Etapa 2: Adsorção na superfície externa;
- Etapa 3: Difusão;
- Etapa 4: Adsorção nos sítios internos do sólido.

Figura 1.3. Representação esquemática do mecanismo suposto para adsorção do adsorvato pelo adsorvente.



Fonte: Calvete, 2011.

Na etapa um (1) ocorre o contato entre as moléculas do adsorvato e a superfície externa do adsorvente. Tem como característica ocorrer rapidamente e depender da concentração inicial do meio aquoso. Na etapa dois (2), a adsorção se dá na superfície externa do sólido, dependendo assim da natureza do adsorvente e do adsorvato.

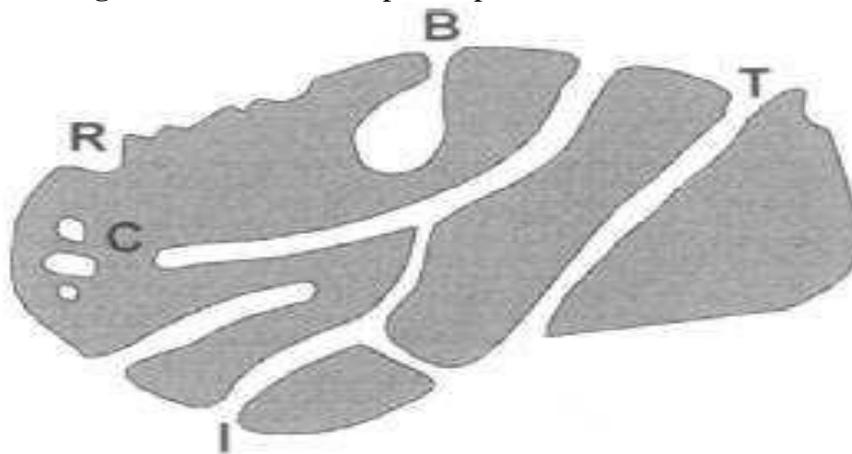
Na etapa três (3) ocorre a difusão das moléculas do adsorvato nos poros (difusão intrapartícula). Este mecanismo é privilegiado em sólidos de maior porosidade favorecendo adsorvatos de grande massa molecular e/ou com grupos funcionais com alta carga. Geralmente, a difusão é a etapa controladora, devido à dificuldade de mobilidade das moléculas. Na etapa quatro (4), a adsorção das moléculas do adsorvato acontece nos sítios disponíveis na superfície interna.

1.7 Materiais Adsorventes

A característica mais importante para um material ser classificado como adsorvente é o quanto da substância poluente que sua superfície tem capacidade de reter, ou seja, sua capacidade de adsorção, que é resultante da distribuição de poros, volume de poros e área superficial específica. A porosidade é uma das características utilizadas para avaliar o

desempenho dos sólidos adsorventes. A estrutura dos poros é o que diferencia a sorção do adsorvato no sólido. A IUPAC (1985) classifica a forma do poro da seguinte forma: poro aberto, poro fechado e poros de transporte. Essas configurações são ilustradas na Figura 1.4.

Figura 1.4. Diferentes tipos de poros do carvão ativado.



Poros fechado (C), poro blindado (B), poro de transporte (T), poro interligado (I) e rugosidade (R).
Fonte: Rouquerol *et al.*, 1999.

Os poros abertos correspondem a cavidades que se comunicam com a superfície externa e os poros fechados correspondem a uma cavidade isolada. Os poros que se comunicam com a cavidade externa podem ter poros blindados em formato de bolha, somente rugosidade superficial ou poro aberto que permita o fluxo de fluido. O poro pode ainda ser de transporte, quando atravessa a partícula, ou interligado, comunicando-se com outros poros (GREGG e SING, 1982).

A classificação em função ao diâmetro dos poros proposta e adotada pela IUPAC é dividida em três:

- macroporos: diâmetro maior que 50 nm;
- mesoporos: diâmetro entre 50 nm e 2 nm;
- microporos: diâmetro menor que 2 nm.

A escolha do adsorvente adequado ao sistema é muito importante. Entre a característica mais importante para selecioná-lo está boa resistência mecânica para suportar o manuseio. Além disso, os adsorventes são seletivos quanto à capacidade de adsorverem solutos específicos. A capacidade de adsorção e o pH são fatores que devem ser observados

para a aplicação de determinado sólido adsorvente em sistemas de tratamento de efluentes para remover cromo (VI).

1.7.1 Carvão Ativado

As propriedades específicas do carvão ativado dependem do material de origem e do modo de ativação no processo de fabricação. Todos os carvões ativados possuem micro, meso e macroporos em sua estrutura, variando consideravelmente entre eles a proporção relativa de acordo com o precursor e o processo de fabricação utilizado (STACHIW, 2005; MORENO-CASTILLA, 2004). A alta capacidade adsorptiva de carvões ativados é principalmente associada com propriedades internas em seus poros como a área superficial, volume dos poros e distribuição de tamanhos de poros, sendo que este último parâmetro depende fundamentalmente do método de ativação (TENG e LIN, 1998; LUA e GUO, 1998).

O carvão ativado tem sido amplamente utilizado em águas residuais na remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos, pois possui alto poder de remover metais pesados, tais como cromo, zinco e cádmio. Geralmente, a área superficial do carvão ativado tem elevada capacidade de adsorção. No entanto, para a remoção de íons metálicos dissolvidos, as propriedades de superfície também desempenham um papel importante (HAMADI *et al.*, 2001)

Na literatura encontram-se diferentes tipos de carvão ativado decorrentes dos diversos sólidos (produtos ou subprodutos) utilizados para sintetizá-los. Alguns resíduos também são utilizados como matéria-prima, tais como pneus usados e serragem (HAMADI *et al.*, 2001), dando destino nobre ao que anteriormente era lixo.

K e Beulah (2011) estudaram a adsorção de Cr (VI) em resíduo agrícola de semente de uma fruta conhecida no Brasil como Jambolão e de nome científico de *Syzygium jambolanum*. O carvão ativado foi preparado com a ativação química com persulfato de amônia na presença de ácido sulfúrico e, em seguida, submetido à ativação térmica. A capacidade de adsorção de Cr (VI) para o carvão ativado preparado com o resíduo é de 9,99 mg.g⁻¹, maior que do carvão ativado com o qual foi comparado, com capacidade 3,33 mg.g⁻¹.

Babel e Kurniawan (2004) investigam a viabilidade técnica de utilizar carvão ativado preparado com casca de coco na remoção de Cr (VI) em águas residuais preparadas em laboratório simulando efluente de galvanoplastia. Foi estudada também a modificação da superfície do carvão com agentes oxidantes e quitosana atingindo resultados excelentes de redução do metal na solução. A capacidade de adsorção deste carvão ativado para o Cr (VI) é de 11,42 mg.g⁻¹.

1.7.2 Adsorventes Alternativos

Materiais sorventes têm sido aplicados a processos de separação visando combinar custo acessível e alta eficiência de operação. Podem ser descartados ou regenerados e utilizados em vários ciclos. É imprescindível o baixo custo e boa capacidade de sorção (FÉRIS, 2001).

Diferentes materiais adsorventes alternativos vêm sendo estudados a fim de determinar a sua aplicação e condições de processo. Esses materiais também conhecidos pelo baixo custo, para serem utilizados, devem ter características tais como disponibilidade regional, área superficial elevada, capacidade de sorção, seletividade, baixo custo, fácil regenerabilidade e compatibilidade com o processo. Entre os adsorventes alternativos estão biossorventes, bentonitas e zeólitas.

Wang *et al.* (2008) propôs a redução de cromo (VI) de soluções aquosas utilizando macroalgas marinhas e subprodutos agrícolas como biossorventes de baixo custo. A utilização de um biossorvente na remoção de metais pesados tem que ser avaliado, pois será agregado ao mesmo, após sua saturação, a característica de resíduo perigoso. Assim, é necessário também avaliar se economicamente é viável utilizá-lo.

Argilas contendo montmorillonita são referidas como bentonitas. (MOCKOVCIÁKOVÁ *et al.*, 2010). Comparado com outros tipos de argila, a bentonita tem excelentes propriedades de sorção e possui sítios de adsorção disponíveis dentro do seu espaço intercalar, bem como sobre a sua superfície exterior e bordas (TABAK *et al.*, 2007). As argilas naturais são compostas por misturas de grãos de cristais finos de argila e outros

minerais (incluindo óxidos metálicos) que, aplicados à remoção de metais pesados podem ser utilizados na adsorção ou troca iônica, pois possuem capacidade de remover cátions e ânions de efluentes contaminados. A aplicação destes materiais como adsorventes tem recebido grande atenção devido a sua disponibilidade e baixo custo, comparando-o com outros sólidos. Zheng *et al.* (2009) removeu anilina de efluente líquido utilizando bentonita com cromo adsorvido em sua superfície. Argilominerais podem ser aplicados à adsorção na forma natural ou modificados por surfactantes. Kocaoba (2009) obteve resultados positivos em experimentos em que adsorveu Cd^{+2} , Cr^{+3} e Mn^{+2} em sepiolita. Li *et al.* (2002) modificou ilita com HDTMA e constatou a eficiência do processo de adsorção de cromato utilizando um surfactante catiônico. O interesse em materiais de constituição argilomineral, como a bentonita, sepiolita e ilita, está na potencial aplicação para remoção de metais pesados de efluentes industriais e deve-se a elevada área superficial e a grande capacidade de troca iônica (ZHANG *et al.*, 2010).

Rosales *et al.* (2012) testou zeólita para remover metais pesados e corantes de efluentes industriais. De forma geral, observaram que os metais pesados podem ser imobilizados pelas zeólitas por dois mecanismos: adsorção química e, principalmente, troca iônica. Zeólitas naturais apresentam alta seletividade por metais pesados em solução, tornando-as material valioso no tratamento de efluentes industriais, bem como na recuperação de metais de interesse econômico.

Entretanto, muitos sólidos podem se ligar a metais, mas somente aqueles com capacidade de ligação e seletividade suficientemente altas para metais pesados são viáveis para o uso como uma operação unitária em processo de adsorção em grande escala.

1.8 Adsorção em Leito Fixo: Curva de Ruptura

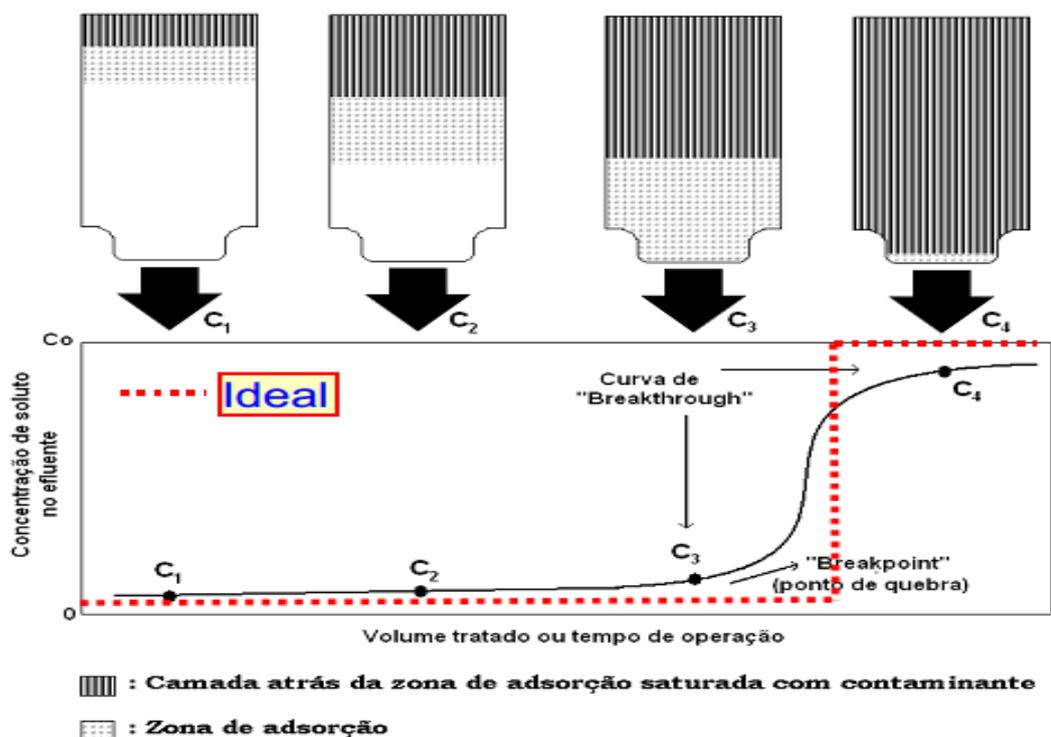
A adsorção em leito fixo é um processo em estado não estacionário em que a representação gráfica desse modo de operação chama-se de curva de ruptura. A curva de ruptura indica a concentração de adsorvato no efluente da coluna em função do tempo de processo e demonstra o desempenho do processo.

Borba *et al.* (2006) estudou experimentalmente e teoricamente o comportamento da curva de ruptura e afirma que a maior parte da transferência de massa ocorre próxima à entrada do leito, pois o fluido entra em contato com o adsorvente. No início da operação a fase sólida está livre de adsorvato e a concentração na fase fluida decai exponencialmente com a distância para um determinado intervalo de tempo. Após este intervalo, o adsorvente próximo à entrada satura e a maior parte da transferência de massa ocorre dentro do leito. O formato da curva de ruptura ao longo do tempo depende da capacidade de adsorção do adsorvente utilizado na coluna, da concentração de alimentação e da vazão de alimentação.

Em leito fixo, o adsorvente na forma de grão ou pó é atravessado por um gás ou um líquido e o sólido satura progressivamente. A curva de adsorção corresponde à evolução da concentração na saída de um leito fixo, alimentado de forma contínua por uma solução de concentração constante. A análise de uma curva de adsorção permite evidenciar duas características que são ilustradas a Figura 1.5:

- o tempo de ruptura corresponde ao tempo a partir do qual o leito começa a saturar e o soluto é detectado na saída do leito fixo ($C \approx 5\% C_{entrada}$);
- a inclinação da curva de ruptura deve ser praticamente vertical (idealidade).

Figura 1.5. Curvas de ruptura para leito Fixo.



Fonte: SHAHALAM *et al.*, 1997.

A melhor eficiência do processo representa o maior tempo de ruptura que se obtém quando a inclinação da curva é praticamente vertical. O formato da curva de ruptura é dependente da difusão interna e eventualmente da transferência externa, da disposição axial e da isoterma de adsorção (MUNARAKA, 2010).

No processo de adsorção em coluna de leito fixo, parâmetros como a velocidade de escoamento da solução através da coluna, zona de transferência de massa, capacidade de adsorção e o tempo de residência devem ser avaliados com o objetivo de determinar as melhores condições operacionais para garantir a eficiência máxima do processo de separação (CARPINÉ apud GEANKOPLIS, 2011). Entre as vantagens deste processo, podem ser ressaltadas a simplicidade de operação, a alta eficiência de remoção e o fácil dimensionamento a partir de escala laboratorial, para fins de aplicação industrial (BORBA *et al.*, 2008).

Segundo McCabe *et al.* (1993), considerando que as concentrações na saída da coluna são praticamente zero, o ponto de ruptura, ou tempo t_B , é definido como o instante em que o soluto é detectado na saída da coluna. O ponto de ruptura geralmente é alcançado com uma concentração de 5 a 10% da solução inicial, variando de acordo com o adsorvato. O tempo de exaustão t_E ocorre quando a concentração $C_{saída}$ corresponde a 95% da concentração inicial e corresponde ao tempo em que o leito leva para saturar.

O perfil de concentração está representado pela curva da Figura 1.5, onde a concentração de soluto no efluente é calculada por $C/C_{entrada}$ e representa a concentração relativa de soluto no fluido. A condição ideal considera o momento em que $t = t_E$ e na ausência de resistência a transferência de massa é uma função degrau, pois há um salto instantâneo da concentração do efluente de zero para a concentração de alimentação no momento em que a capacidade da coluna é alcançada (McCABE *et al.*, 1993).

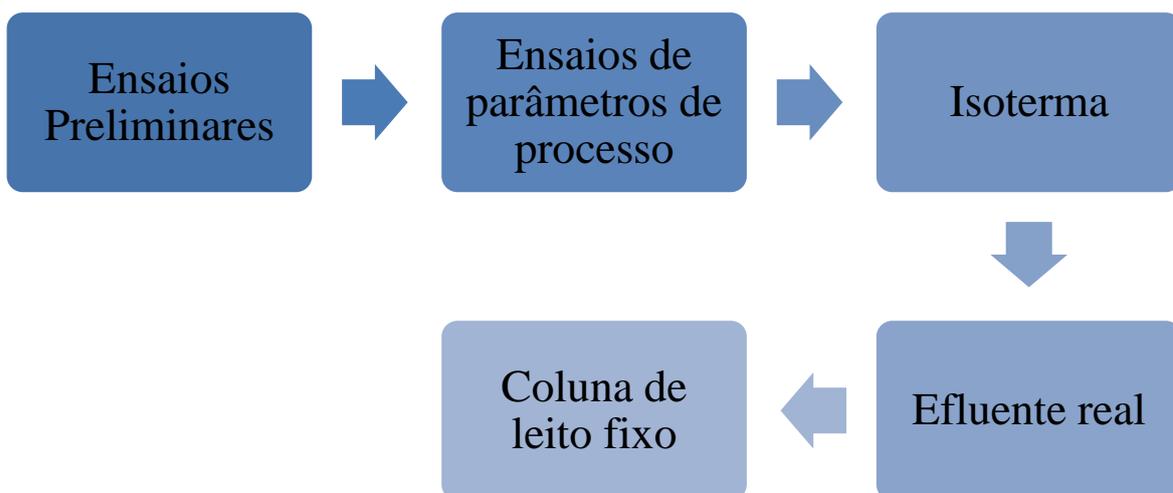
CAPÍTULO 2

MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais, equipamentos e metodologias utilizados na realização dos ensaios experimentais. Os procedimentos experimentais da pesquisa foram desenvolvidos no Laboratório de Separação e Operações Unitárias - LASOP do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS.

A Figura 2.1 apresenta o fluxograma seguido para realização dos ensaios desta pesquisa.

Figura 2.1. Fluxograma de ensaios da pesquisa.



Os ensaios foram realizados utilizando solução sintética de Cr (VI), porque na indústria investigada, os processos geradores de efluentes contaminados são segregadas em correntes distintas, resultando em um efluente livre de outras contaminações e interferentes.

Em ensaios preliminares em batelada foram testados a capacidade de adsorção de bentonitas, zeólitas e carvão ativado comercial em solução aquosa de cromo (VI).

Como o carvão ativado foi o sólido que apresentou a maior capacidade em adsorver cromo (VI), foi realizado um estudo mais aprofundado, focando na aplicação deste sólido como adsorvente. Os estudos incluíram testes de efeito de pH, efeito da concentração de sólido adsorvente, efeito do tempo e isotermas de adsorção.

Posteriormente, com as melhores condições estudadas, foram realizados testes utilizando efluente real. Estes experimentos avaliaram a influencia do pH e da concentração de sólido no fenômeno de adsorção com a finalidade de estudar preliminarmente a possibilidade de aplicação do processo no tratamento de efluentes de indústrias do setor metal-mecânico com processo de galvanoplastia.

2.1 Materiais e Reagentes

2.1.1 Materiais Adsorventes

Os sólidos adsorventes utilizados foram dois (02) tipos de bentonitas, seis (06) tipos de zeólitas e carvão ativado granulado comercial. As zeólitas e bentonitas foram escolhidas por apresentarem disponibilidade regional.

As bentonitas submetidas aos ensaios foram Bentonita NA-35 e Polenita Triturada. Ambas as amostras foram fornecidas pela empresa Schumacher Insumo, juntamente com suas fichas técnicas que estão nos Anexos. As amostras foram fornecidas pela Celta Brasil.

Foram testados seis (6) tipos de zeólitas listadas no Quadro 2.1 que apresenta a denominação comercial e suas respectivas características.

Quadro 2.1. Denominação comercial e características das zeólitas.

Denominação Comercial	Características
Clinoptilolita	Zeólita natural
ZF 0410	Meio filtrante desenvolvido para remoção de ferro e manganês no tratamento de água para consumo humano e efluentes industriais.
ZN 0410	Meio filtrante de alta qualidade, utilizado na filtração convencional. Possui grande área superficial e porosidade que permitem a retenção de material particulado.
AZ 0410	Não fornecido
CC	Não fornecido
ZZ	Meio filtrante de alta qualidade utilizado na remoção de metais pesados (cobre, chumbo, níquel, cádmio, zinco, cromo, estanho, cobalto, mercúrio e prata).

Fonte: Celta Brasil Ltda.

O carvão ativado utilizado foi do tipo granular comercial, com granulometria entre 1 e 2 mm, fornecido pela Synth. As características referentes à densidade aparente (d_a), ponto de carga zero, área superficial e massa específica real são apresentadas no Quadro 2.2.

Quadro 2.2. Características do carvão ativado granular comercial.

Densidade Aparente (d_a) (g.cm^{-3})	0,619
pH_{PCZ}	7,53
Área Superficial ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	26,31
Massa Específica (ρ) (g.cm^{-3})	1,138

Fonte: Zanella, 2012.

2.1.2 Preparo da Solução Sintética de Cromo

A solução estoque de Cr (VI), 1000 mg.L^{-1} , foi preparada pela dissolução de 2,8290 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (dicromato de potássio) em água destilada e deionizada utilizando um balão

volumétrico de 1000 mL. As soluções com concentração menores foram preparadas por diluição. O método utilizado para leitura de cromo em espectrofotômetro foi segundo o Standard Methods número 3500 – Cr (APHA, 2000).

2.1.3 Amostra de Efluente Industrial

O efluente real foi fornecido por empresa do setor metalmeccânico com processo de galvanoplastia, em que a estação de tratamento de efluentes recebe as linhas de efluentes segregadas em linha de cromo (VI), cromo (VI) concentrada, ácidos, ácidos/alcalinos e cianeto. O armazenamento desses efluentes ocorre em 04 (quatro) tanques, pois o tratamento desses resíduos ocorre em batelada. Estes efluentes são gerados no processo de cromagem dos equipamentos produzidos. A armazenagem do efluente bruto de cromo é feita em um tanque, aguardando tratamento, o qual é feito por redução de Cr (VI) a Cr (III) nos reatores e posterior precipitação. A coleta das amostras do efluente bruto foi retirada de um tanque que recebe o efluente sem tratamento algum para armazenamento. Estas amostras são de banhos concentrados de Cr (VI).

Foram coletados e testados dois lotes de efluente, coletados nas datas de 26/11/2012 e 28/06/2013. A caracterização dos mesmos foi realizada no dia posterior à coleta e utilizaram-se três (3) parâmetros: turbidez, pH e concentração inicial. Para os ensaios de adsorção, o efluente foi filtrado com a finalidade de remover o óleo presente nas amostras.

2.1.4 Reagentes

Para ajuste do pH nos ensaios de adsorção foi utilizado ácido clorídrico 0,1 N e hidróxido de sódio 0,1 N. Para o desenvolvimento de cor da amostra para leitura no espectrofotômetro foi utilizada solução de difenilcarbazida, a qual foi preparada dissolvendo 250 mg de 1,5-difenilcarbazida em 50 ml de acetona e estocada em frasco âmbar em

geladeira. Para preparo da amostra para leitura, o pH foi ajustado com ácido fosfórico concentrado e ácido sulfúrico 0,2 N.

2.1.5 Equipamentos

Para realização da pesquisa foram utilizados os seguintes equipamentos: balança, peagâmetro, Agitador de Wagner, espectrofotômetro, sistema de filtração, planta de adsorção e vidrarias.

2.2 Metodologia Experimental

Os ensaios foram realizados em duplicata com erro menor que 5%. A remoção percentual (R) de cromo do efluente foi calculado utilizando a Equação 6.

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100 \quad (\text{Equação 6})$$

onde C_i é a concentração inicial de cromo (VI) na solução e C_f representa a concentração final.

Para determinação de Cr (VI) a metodologia de análise adotada foi de colorimetria por uma reação em solução ácida com difenilcarbazida. A absorbância foi lida em comprimento de onda de 540 nm. Este procedimento está de acordo com o Standard Methods 3500 - Cr (APHA, 2000). A técnica de espectrofotometria foi escolhida por ser acessível e rápida e ter se mostrado adequada e precisa para análise do metal investigado possibilitando avaliar a remoção nos ensaios de adsorção.

2.2.1 Determinação do pH de Adsorção

Foram realizados estudos em batelada com solução sintética variando o pH entre 2 e 6, testando os diferentes sólidos adsorventes. Em frascos Schott foram introduzidos 100 mL da solução aquosa com concentração de 5 mg.L^{-1} de Cr (VI) e 1 g de adsorvente (bentonita, zeólita ou carvão ativado), sendo a concentração de sólido sorvente (C_{SS}) de $0,01 \text{ g.mL}^{-1}$. O pH foi ajustado utilizando NaOH (0,1 N) ou HCl (0,1 N). O sistema permaneceu sob agitação constante em Agitador de Wagner por um período de 30 minutos. Imediatamente após o tempo estabelecido, os sólidos em suspensão foram filtrados e a amostra líquida analisada em espectrofotômetro UV/VIS. Esta metodologia de ensaio foi utilizada para determinar o pH ótimo de adsorção utilizando carvão ativado em solução aquosa variando o pH entre 2 e 10.

2.2.2 Determinação da Concentração de Sólido Adsorvente

Na realização deste estudo foram utilizadas diferentes concentrações de carvão ativado, variando entre $2,5$ e 15 g.L^{-1} em 100 mL de solução de cromo com concentração de 20 mg.L^{-1} . O pH foi ajustado de acordo com o resultado obtido no ensaio relativo a este parâmetro. O tempo de retenção que o sistema sofreu agitação constante em Agitador de Wagner foi de 30 minutos. Logo após, o carvão ativado em suspensão foi filtrado e a solução analisada no espectrofotômetro UV/VIS.

Para os ensaios de concentração de adsorvente no efluente industrial, o mesmo procedimento foi adotado, porém a concentração de sólido adsorvente testada foi entre 10 e 40 g.L^{-1} .

2.2.3 Determinação do Tempo de Adsorção

Após a determinação do pH e da concentração de sólido adsorvente foram realizados ensaios de tempo de residência para a remoção de cromo no processo de adsorção. Uma alíquota de 100 mL de solução sintética de cromo com concentração de 20 mg.L⁻¹ foi agitada com 10 g.L⁻¹ de adsorvente e o pH ótimo ajustado. Os frascos ficaram sob agitação constante em tempos predeterminados entre 3 e 180 min. Após, os sólidos suspensos foram filtrados e solução analisada por espectrofotometria UV/VIS.

2.2.4 Isoterma de Adsorção

As isotermas de adsorção foram determinadas por ensaios em batelada. Frascos contendo 100 mL de solução aquosa de Cr (VI) em concentrações variando entre 25 e 1000 mg.L⁻¹ receberam 1 g de carvão ativado e tiveram seu pH ajustado em 2. Em seguida, estes frascos ficaram sob agitação constante em Agitador de Wagner por um período de 50 minutos. Ao final do processo, as soluções foram filtradas e a quantificação de cromo (VI) residual feita por meio da leitura da absorbância da solução no espectrofotômetro UV/VIS, conhecendo assim a concentração final. Portanto, a quantidade de metal adsorvido foi determinada por um balanço de massa do adsorvato, seguindo a Equação 7.

$$Q_{eq} = \frac{(C_i - C_{eq})}{M_{Ad}} \cdot V \quad (\text{Equação 7})$$

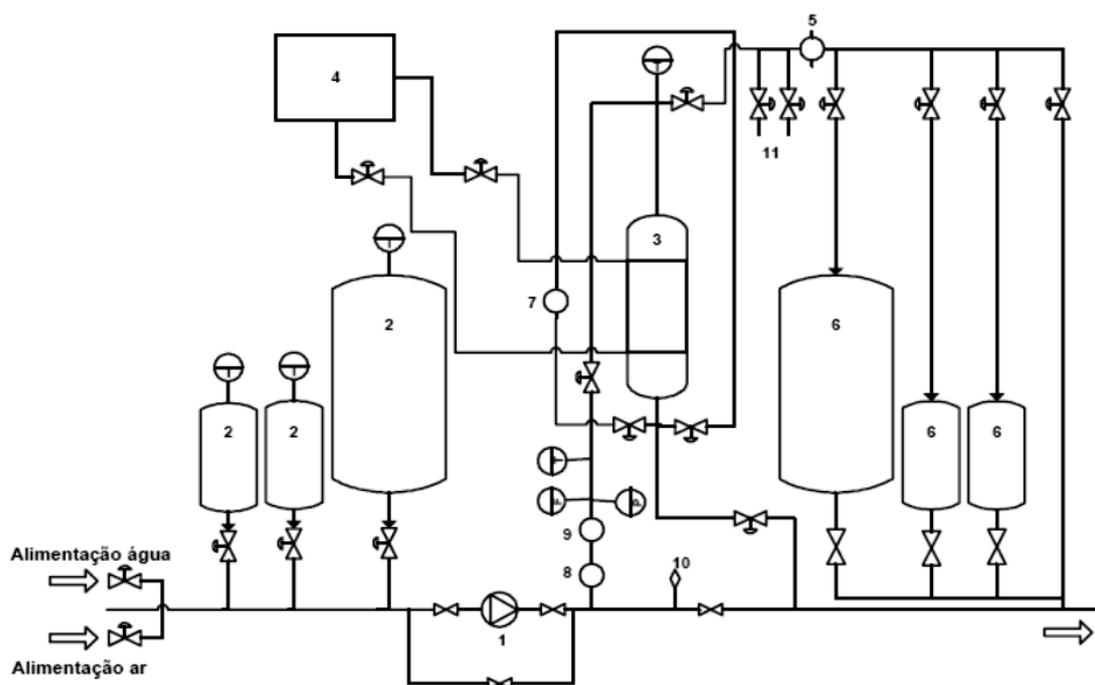
onde Q_{eq} é quantidade de soluto sorvido na fase sólida (mg.g⁻¹); C_i é a concentração de adsorvato inicial (mg.L⁻¹); C_{eq} é concentração final ou de equilíbrio do adsorvato (mg.L⁻¹); V é o volume da solução (L); M_{Ad} é massa de adsorvente (g).

Os dados de Q_{eq} e C_{eq} foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich. Os parâmetros destes modelos foram calculados pela linearização de suas equações.

2.3 Ensaios em Planta Piloto – Leito Fixo

A Figura 2.2 apresenta a planta piloto utilizada, a qual permite sorção de soluções aquosas à pressão ambiente na coluna de sorção.

Figura 2.2. Fluxograma esquemático da planta de testes de adsorção PTA/TI.



(1) bomba peristáltica, (2) tanques de alimentação, (3) coluna de adsorção, (4) banho termostático, (5) detector UV, (6) tanques de descarte de efluentes, (7) sensor de pressão diferencial, (8) sensor de pressão. (9) medidor de vazão. (10) válvula de segurança. (11) pontos de coleta de amostra

Para realização dos ensaios na planta piloto foram considerados os dados obtidos nos experimentos em bancada. Os parâmetros (pH, tempo de contato, concentração de adsorvente) foram ajustados para cada experimento piloto. Para simulação das condições ótimas dos parâmetros de estudo foi utilizado efluente sintético com concentração de 100 mg.L^{-1} .

Para estudar a remoção de Cr (VI), a coluna foi recheada com 5 g de carvão ativado comercial. O efluente sintético foi colocado no tanque de alimentação e teve seu pH ajustado em 2 com ácido fosfórico. Posteriormente, a solução foi bombeada através da coluna de adsorção em fluxo ascendente. Após passar pela coluna de adsorção, amostras do efluente da coluna foram coletadas através das duas válvulas que conduzem o fluido para bancada de

amostragem e a solução foi analisada por espectrofotometria UV/VIS. O restante do efluente foi direcionado para o tanque de coleta de efluente.

2.3.1 Análises dos Dados da Coluna de Leito Fixo

A curva de ruptura é geralmente expressa por C/C_{inicial} em função de tempo ou pelo volume do efluente (V_{eff}) pela profundidade do leito. O volume do efluente pode ser calculado pela Equação 8 sugerida por Uddin *et al.* (2009)

$$V_{\text{eff}} = q \cdot t_{\text{total}} \quad (\text{Equação 8})$$

onde q é vazão ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$); t_{total} : tempo total do processo (min).

A massa total adsorvida do metal, q_{total} (mg) pode ser calculado a partir da área sob a curva de adsorção pela Equação 9 (Han *et al.*, 2009)

$$q_{\text{total}} = \frac{q}{1000} \cdot \int_0^{t=t_{\text{total}}} C_{\text{ad}} \cdot dt \quad (\text{Equação 9})$$

onde C_{ad} é a concentração de metal removida ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

O equilíbrio ou a capacidade máxima da coluna de remoção, q_{eq} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) é dada pela Equação 10

$$q_{\text{eq}} = \frac{q_{\text{total}}}{m} \quad (\text{Equação 10})$$

onde m (g) é a massa de adsorvente utilizada.

A quantidade total de íons adsorvida (m_{total}) pela coluna é calculada pela Equação 11 e a eficiência de remoção de Cr (VI) pela Equação 12 (Oguz e Ersoy, 2010).

$$m_{\text{total}} = C_0 \cdot q \cdot t_{\text{total}} \quad (\text{Equação 11})$$

$$Y(\%) = \frac{q_{\text{total}}}{m_{\text{total}}} \cdot 100 \quad (\text{Equação 12})$$

2.4 MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) e EDX (Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X)

O objetivo desta análise é determinar em qual estrutura do poro do sólido adsorvente o cromo estava adsorvido. As amostras de sólidos adsorventes antes e depois de submetidos ao processo de adsorção foram analisadas no MEV-EDS pelo Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LdSM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) no microscópio eletrônico TM 3000 (Tabletop Microscope) HITACHI que é acoplado com espectroscopia por energia dispersa que avalia a microestrutura externa do material e a composição elementar semi-quantitativamente. As amostras foram secas à temperatura ambiente por 24 horas antes de serem analisadas.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÕES

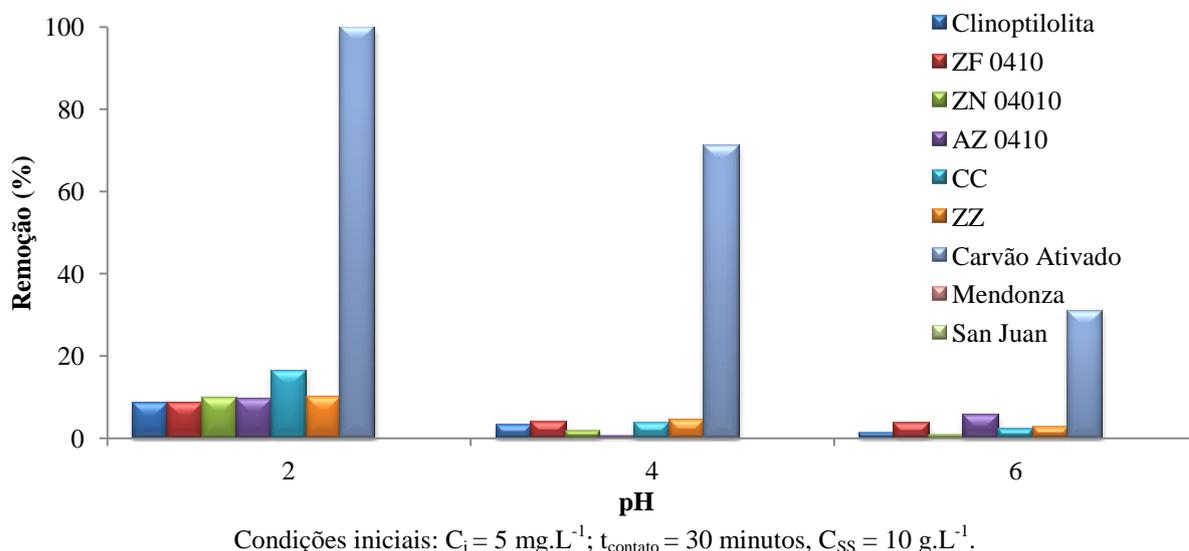
Este capítulo apresenta os resultados obtidos nos experimentos em bancada e escala piloto. Os resultados dos ensaios de pH, concentração inicial de sólido adsorvente e tempo de sorção de solução sintética de cromo (VI) utilizando carvão ativado comercial como sólido adsorvente mostram as condições de processo em que se obteve os maiores índices de remoção do poluente. Os parâmetros estudados permitiram aplicar as condições nas isotermas, no sistema de adsorção em batelada com efluente real e em equipamento contínuo de remoção em leito fixo.

3.1 Ensaios Preliminares

Com a finalidade de escolher o melhor adsorvente para remoção de cromo (VI) em efluentes, testou-se dois (02) tipos de bentonitas, seis (06) tipos de zeólitas e carvão ativado granular comercial em solução sintética de Cr (VI) com concentração de 5 mg.L⁻¹. A concentração de sólido adsorvente (C_{ss}) testada foi de 10 g.L⁻¹ com tempo de contato de 30 minutos com o pH variando entre 2 e 6. O pH foi controlado.

A Figura 3.1 mostra e compara a eficiência de remoção de cada um dos sólidos adsorventes testados.

Figura 3.1. Influência do pH na eficiência de remoção dos adsorventes.



Os dados obtidos revelam que as bentonitas não removeram Cr (VI) do efluente. Entre as zeólitas, a que apresentou maior eficiência de remoção foi a CC, em torno de 16 % em pH 2, o que torna desfavorável seu uso para o estudo da remoção de cromo (VI). Visando a aplicação em estações de tratamento de efluentes industriais, o uso da zeólita CC seria inviável economicamente, pois a sua utilização em larga escala demandaria grandes massas desse material e de insumos para ajuste de pH, tornando o processo caro e impraticável operacionalmente.

O carvão ativado foi o sólido adsorvente que apresentou maior eficiência de remoção para Cr (VI) atingindo 100% em pH 2. Por este motivo este foi o sólido escolhido para os estudos de remoção de cromo hexavalente.

3.2 Estudo da Adsorção de Cr (VI) em Carvão Ativado

Os experimentos de adsorção de Cr (VI) em carvão ativado granular foram realizados com a finalidade de avaliar a influência dos principais parâmetros de processo na

remoção do composto estudado. Foram feitos estudos de influência de pH, concentração de sólido adsorvente e tempo de contato. Encontradas as melhores condições de processo, foram realizados os experimentos para o estudo da isoterma de adsorção.

3.2.1 Influência do pH

A Tabela 3.1 e a **Erro! Fonte de referência não encontrada.** apresentam o efeito do pH na adsorção dos íons cromato pelo carvão ativado comercial, onde cada ponto representa uma duplicata de ensaios com erro menor que 5 %.

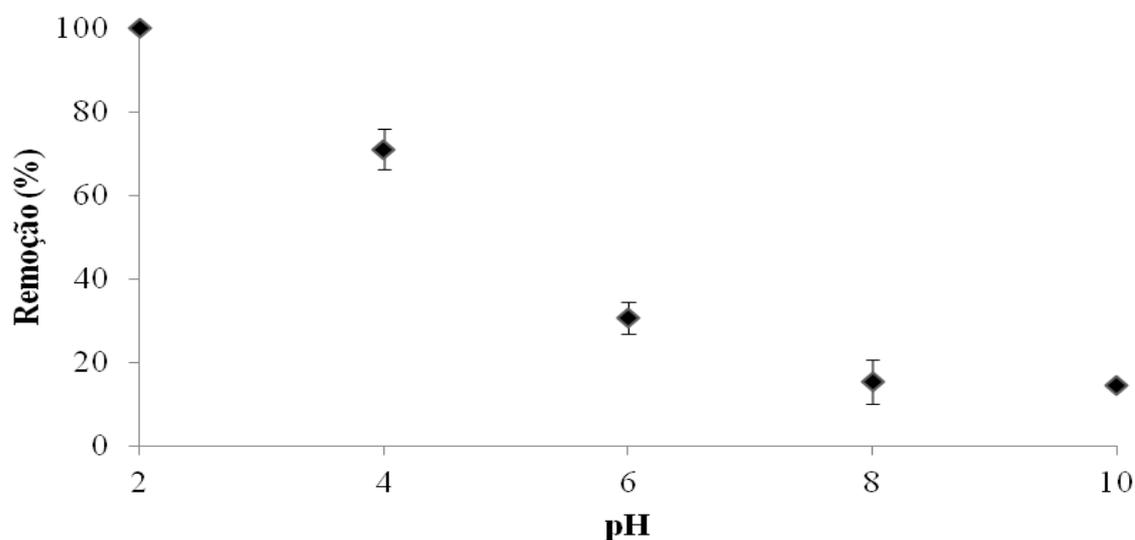
Tabela 3.1. Efeito do pH na remoção de Cr (VI) via adsorção com carvão ativado.

pH	Concentração final (ppm)	Remoção (%)
2	0,0	100,0
4	1,4	71,0
6	3,2	30,7
8	3,9	15,4
10	4,1	14,4

Condições iniciais: $C_i = 5 \text{ mg.L}^{-1}$; $t_{\text{contato}} = 30 \text{ minutos}$, $C_{SS} = 10 \text{ g.L}^{-1}$.

Na Tabela 3.1 observa-se a variação da concentração final de Cr (VI) na solução e eficiência de remoção com pH entre 2 e 10. Fica evidente que quanto menor o pH, maior é a redução de Cr (VI). Este fato se dá devido a especiação do íon cromato, que é dependente do pH e da concentração na solução, e da superfície do carvão ativado.

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostra que a remoção de Cr (VI) da solução diminui à medida que o meio torna-se alcalino. Com o aumento do pH da solução aquosa, a adsorção de Cr (VI) no carvão ativado diminui gradativamente, isto está de acordo com estudos encontrados na literatura que relataram a redução de Cr (VI) em soluções aquosas ou efluentes utilizando carvão ativado como adsorvente (BENHAMMOU *et al.*, 2007; UMESH *et al.*, 2007).

Figura 3.2. Efeito do pH na remoção de Cr (VI) no processo de adsorção com carvão ativado.

Condições fixas: $C_i = 5 \text{ mg.L}^{-1}$; $t_{\text{contato}} = 30 \text{ minutos}$, $C_{SS} = 10 \text{ g.L}^{-1}$.

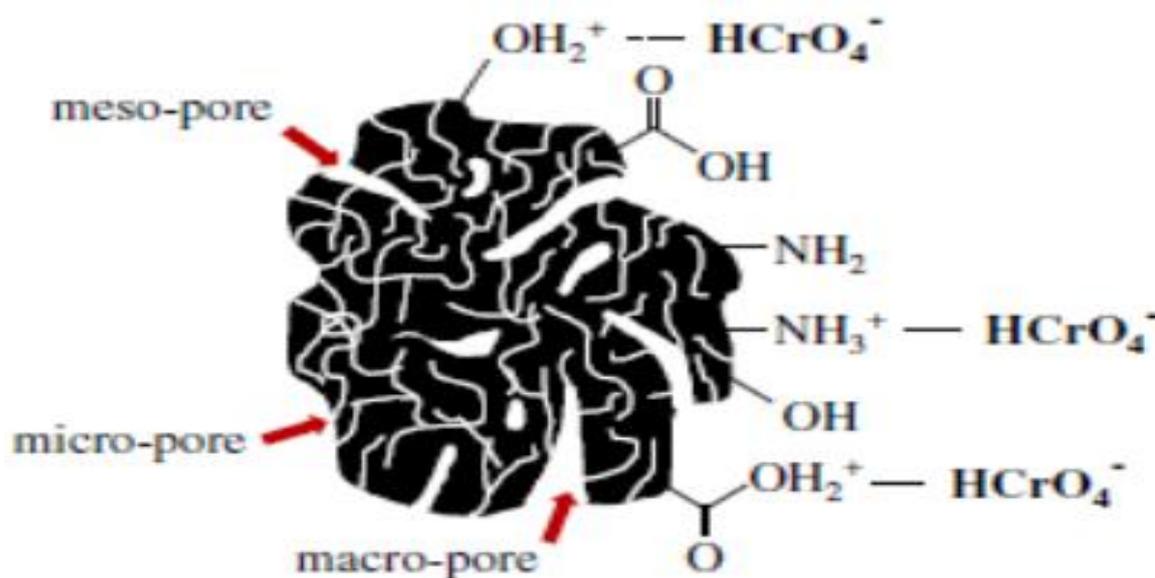
Analisando o diagrama de especiação de Cr (VI) apresentado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** para as condições de processo de pH 2 e concentração de cromo de 5 mg.L^{-1} , a forma presente no meio aquoso é aniônica, HCrO_4^- , favorecendo a adsorção no carvão ativado pelas interações eletrostáticas. O melhor resultado para adsorção ocorre em pH baixo, pois em meio ácido a superfície do carvão ativado fica carregada com cátions H^+ resultando em uma forte atração eletrostática entre o adsorvente e o adsorvato, levando a uma maior eficiência na adsorção. A maior capacidade de adsorção em pH ácido indica que a diminuição do mesmo resulta no aumento de íons H^+ na superfícies do adsorvente resultando em uma forte atração eletrostática entre a superfície positivamente carregada e os ânions cromato. Enquanto que em pH superior a 6 ocorre menor adsorção de Cr (VI) devido à competição dos ânions e OH^- disponíveis para serem sorvidos na superfícies do sólido que predomina a presença de OH^- (BENHAMMOU *et al.*, 2007; UMESH *et al.*, 2007).

Babel e Kurniawan (2004) testaram a adsorção de Cr (VI) em carvão ativado granular comercial com pH variando de 2 a 9 e constaram que em pH abaixo de 6 o processo foi mais eficiente. Em pH 9 a remoção foi de apenas 15%, provavelmente devido à redução significativa na quantidade H^+ na superfície do carvão. Isso ocorre porque a densidade de carga positiva na superfície do sólido adsorvente diminui pelo aumento do pH. O pH 2 foi que apresentou melhor eficiência. O autor concluiu que a presença de cargas positivas na

superfície do carvão ativado comercial na faixa de pH investigada é a principal razão para a adsorção do cromo hexavalente.

Jung *et al.* (2013) atribuem a adsorção de Cr (VI) em carvão ativado a superfície do adsorvente ser carregada positivamente, assim, atraindo ânions e repelindo cátions ou outras partículas catiônicas presentes na solução aquosa. Para cromo hexavalente, cromato de hidrogênio HCrO_4^- e dicromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ são os íons predominantes em soluções ácidas, enquanto que cromato CrO_4^{2-} prevalece sob condições alcalinas, dependendo do estado de oxidação e da concentração e do respectivo pH do sistema. Assim, o pH determina a capacidade de um material em adsorver o Cr (VI) a baixas concentrações em soluções aquosas. O carvão ativado carregado positivamente em pH baixo adsorve HCrO_4^- e a sua capacidade de adsorção estão relacionadas a sua carga, pois os grupos funcionais presentes na superfície, $-\text{OH}$, $-\text{NH}$ e $-\text{COOH}$, são protonadas a pH 4 a uma concentração elevada, conduzindo a uma superfície carregada positivamente, conforme observa-se na Figura 3.3.

Figura 3.3. Diagrama esquemático de adsorção de Cr (VI) em carvão ativado.



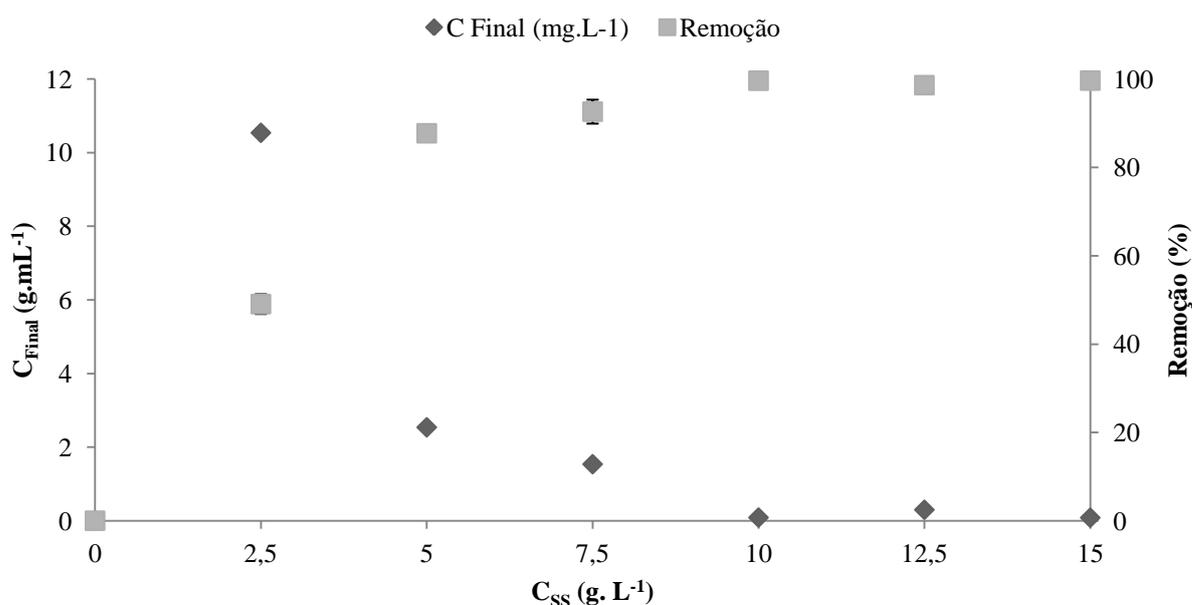
Fonte: Jung *et al.*, 2013.

Com base nos resultados apresentados na Tabela 3.1 e no gráfico da **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, o pH para os experimentos subsequentes foi fixado em 2,0 por apresentar maior eficiência de remoção de cromo (VI).

3.2.2 Efeito da Concentração de Adsorvente

A quantidade de adsorvente em solução é um parâmetro importante uma vez que determina a capacidade de cada adsorvente em remover uma concentração inicial fixa de um metal. A dependência da adsorção com a dose de sólido adsorvente em solução foi estudada variando a quantidade de 2,5 a 15 g.L⁻¹ mantendo os outros parâmetros (pH, concentração de cromo na solução e tempo de agitação) constantes. A Figura 3.4 demonstra o efeito da concentração de adsorvente (C_{ss}) na concentração final de Cr (VI) na solução aquosa e no percentual de remoção do contaminante utilizando como sólido adsorvente o carvão ativado.

Figura 3.4. Efeito da concentração de adsorvente (C_{ss}) sobre a concentração final de Cr (VI) na solução e percentual de remoção.



Condições fixas: pH = 2; $t_{contato}$ = 30 min; V = 100 mL; C_i = 20 mg.L⁻¹.

Observa-se que com o aumento da concentração de adsorvente no sistema, a eficiência na remoção de cromo aumenta gradativamente e quando a concentração de sólido adsorvente atinge 10 g.L⁻¹, a remoção alcança o valor máximo de 99,5 %. A partir deste ponto, nota-se que a utilização de quantidades crescentes de carvão ativado no sistema não causa mudança aparente na eficiência do processo, pois o mesmo tende ao equilíbrio.

Os resultados obtidos podem ser explicados por avaliação do comportamento da área total de adsorção. O aumento da quantidade de sólido adsorvente no sistema possibilita o

aumento da área de adsorção, desta forma, o teor de cromo na solução residual é reduzido. Quando a concentração final de Cr (VI) na solução atinge valores abaixo de $0,08 \text{ mg.L}^{-1}$, continuando a aumentar a quantidade de adsorvente, este não exerce influência sobre a remoção, pois as moléculas de cromo dispersas já ocuparam as superfícies disponíveis. Desta forma a concentração de sólido adsorvente ótima foi determinada em 10 g.L^{-1} .

O efeito da concentração de carvão ativado é discutido por Babel e Kurniawan (2004) que testaram a eficiência de remoção de Cr (VI) utilizando carvão ativado comercial proveniente da casca de coco como adsorvente. Os autores comentam que, com o aumento de concentração de carvão ativado, a remoção de cromo (VI) da solução aumenta. Este fenômeno pode ser explicado pelo fato que em uma maior dose de adsorvente na solução, maior é a disponibilidade de sítios disponíveis para ocorrer a adsorção. Para o carvão ativado comercial proveniente de casca de cocô, em pH 5,2, tempo de contato de 3 horas, concentração inicial de Cr (VI) de 20 mg.L^{-1} e concentração de carvão ativado de $22,5 \text{ g.L}^{-1}$ a maior remoção foi em torno de 40 %.

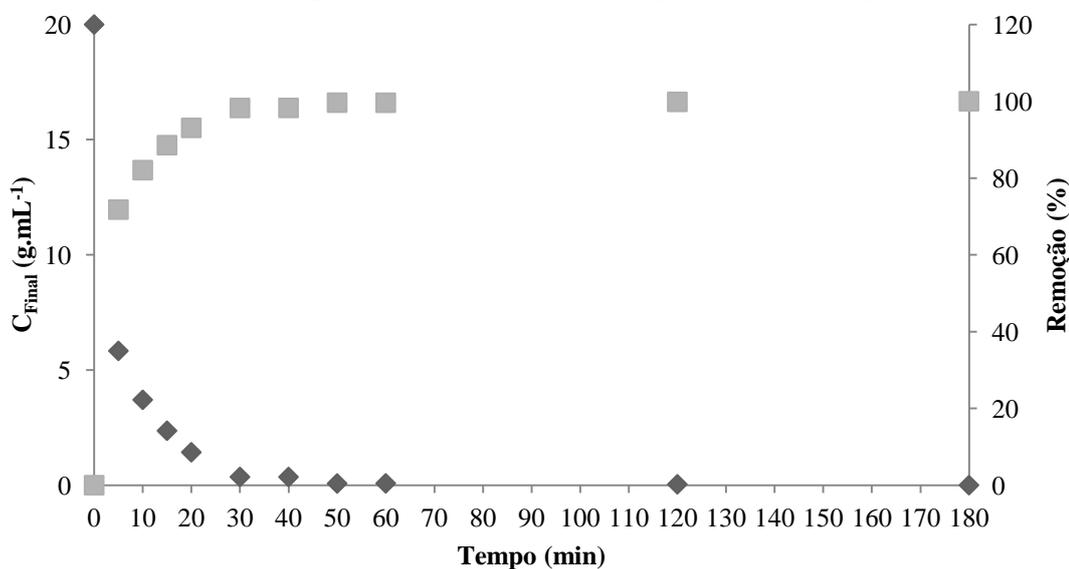
Um estudo semelhante foi realizado por Mor *et al.* (2007) em que quantidades variáveis de carvão ativado em pó foram deixadas sob agitação por um período de 4 horas em pH 4. O aumento da adsorção de cromo cresceu com a quantidade de sólido em solução indicando que o número de sítios de adsorção para o Cr (VI) foi proporcional à dose aplicada para o adsorvente. Porém, em doses superiores a 5 g em 100 mL, não houve aumento da capacidade de adsorção, sugerindo que a maioria das moléculas de Cr (VI) esteja ocupando a superfície do sólido.

3.2.3 Efeito do Tempo de Contato

O estudo do efeito do tempo de contato foi realizado entre 3 e 180 minutos com o objetivo de determinar o tempo ótimo de residência para a adsorção de Cr (VI) em solução aquosa no carvão ativado utilizando as condições de processo predeterminadas de pH 2 e concentração de sólido adsorvente 10 g.L^{-1} estabelecidas. O gráfico da Figura 3.5 apresenta a concentração de Cr (VI) residual na solução aquosa e o percentual de remoção em função do

tempo de contato. No tempo de contato de 50 minutos obtém-se a remoção total da concentração de cromo da solução.

Figura 3.5. Efeito tempo de contato na concentração final e remoção de Cr (VI).



Condições fixas: pH = 2; V = 100 ml; C_i = 20 mg.L⁻¹; C_{SS} = 10 g.L⁻¹.

Observa-se que em 5 minutos ocorre uma queda brusca da concentração residual de cromo atingindo 71,8 % da remoção. A partir de 5 minutos a remoção dos íons em solução ocorre de forma gradual. Este fenômeno ocorre devido os sítios ativos na superfície do carvão ativado, que no primeiro momento, apresentam disponibilidade total de adsorver os íons de cromo resultando em um período de rápida adsorção. Após, os íons vão ocupando os sítios ativos.

Babel e Kurniavan (2004) estudaram o efeito do tempo de contato na adsorção de Cr (VI) mantendo as condições ótimas de pH e concentração de sólido adsorvente estudados por eles. A variação de tempo de contato estudado foi entre 15 e 120 minutos e a concentração inicial da solução foi de 20 mg.L⁻¹. Os autores observaram que o equilíbrio foi alcançado em 60 minutos, com quase completa remoção de cromo.

Segundo Selvi *et al.* (2001) a adsorção de Cr (VI) por carvão ativado aumenta com o tempo. O estudo foi realizado em diversas concentrações e o equilíbrio foi atingido em 180 minutos para todas as concentrações estudadas. Neste estudo, ficou constatado que o tempo de equilíbrio é independente da concentração inicial de cromo.

Para o presente estudo, o tempo de equilíbrio foi de 50 minutos. Este tempo foi o tempo adotado para realização do estudo da isoterma de adsorção..

3.2.4 Capacidade de Adsorção do Carvão Ativado

O formato das isotermas ajuda a esclarecer os mecanismos de adsorção representando a relação de equilíbrio existente entre o soluto na solução e o adsorvato retido no adsorvente, a uma determinada temperatura (Langmuir, 1918). A isoterma de adsorção fornece informações para quantificar qualitativamente a interação entre adsorvente e adsorvato fornecendo informações tais como, capacidade de adsorção, eficiência de remoção e dados do equilíbrio.

A avaliação do desempenho da capacidade de adsorção do carvão ativado foi realizada em efluente sintético com pH 2 variando a concentração inicial de Cr (VI) em solução entre 25 mg.L⁻¹ e 1000 mg.L⁻¹. Utilizaram-se concentrações altas para a construção da isoterma porque o efluente real é proveniente de banhos concentrados de Cr (VI). As isotermas de adsorção foram construídas após determinadas as condições ótimas de processo em ensaios anteriores. O tempo de contato foi de 50 min, pH 2 e concentração de sólido sorvente (C_{SS}) de 10 g.L⁻¹ a temperatura ambiente. A Tabela 3.2 apresenta as concentrações iniciais de cromo (VI) com a respectiva remoção e quantidade de metal acumulado no carvão ativado (Q_{eq}).

Tabela 3.2. Efeito da concentração inicial de Cr (VI).

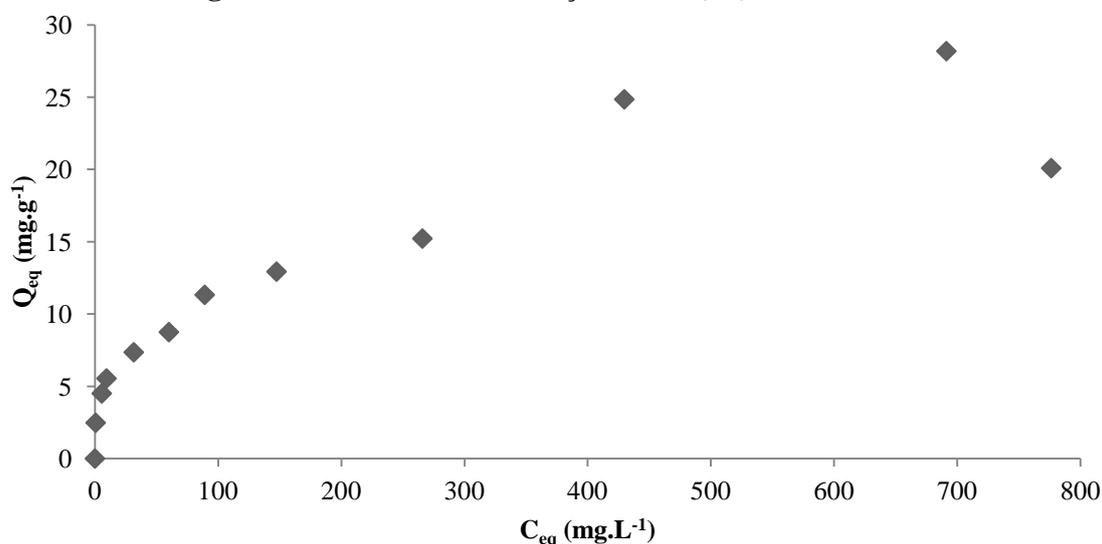
C _i (mg.L ⁻¹)	C _{eq} (mg.L ⁻¹)	Remoção (%)	Q _{eq} (mg.g ⁻¹)
25	0,6	97,7	2,5
50	5,5	88,9	4,5
75	9,4	87,5	5,5
100	31,5	68,5	7,4
150	60,1	60,0	8,7
200	89,1	55,4	11,3
300	147,4	50,9	12,9
400	265,8	33,5	15,2
600	429,8	28,4	24,8
800	691,2	13,6	28,2
1000	776,3	22,4	20,1

Condições Fixas: V = 100 mL; C_{SS} = 10 g.L⁻¹; pH = 2; t_{contato}=50 min.

A Figura 3.6 mostra a curva de adsorção de Cr (VI) em solução aquosa utilizando o carvão ativado como adsorvente. Esta curva relaciona Q_{eq} versus C_{eq} (concentração de equilíbrio), o que ajuda a entender e visualizar melhor o processo. Observa-se que com o aumento da concentração de íons na solução inicial resulta em maior concentração de cromo residual na solução aquosa. Os melhores resultados para o processo de adsorção são obtidos em soluções diluídas atingindo em torno de 97 % de remoção. A diminuição da eficiência de remoção com o aumento da concentração inicial de metal sugere que a área superficial e sítios ativos disponíveis foram insuficientes. Conclui-se que para maiores concentrações de Cr (VI), a concentração de $0,01 \text{ g.mL}^{-1}$ de carvão ativado não é suficiente. Uma alternativa seria aplicar uma concentração maior de sólido adsorvente ou realizar a adsorção em etapas sucessivas.

Na Tabela 3.2 e na Figura 3.6 nota-se a mudança de comportamento de Q_{eq} no ensaio com concentração inicial de 1000 mg.L^{-1} , provavelmente em decorrência das diferentes formas dos íons cromato, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e HCrO_4^- , que coexistem em concentrações a partir de 1000 mg.L^{-1} em pH 2. Estas diferentes formas em que o Cr (VI) se encontra na solução aquosa pode ter influenciado no mecanismo de adsorção e no comportamento da isoterma.

Figura 3.6. Isoterma de adsorção de Cr (VI) em carvão ativado.



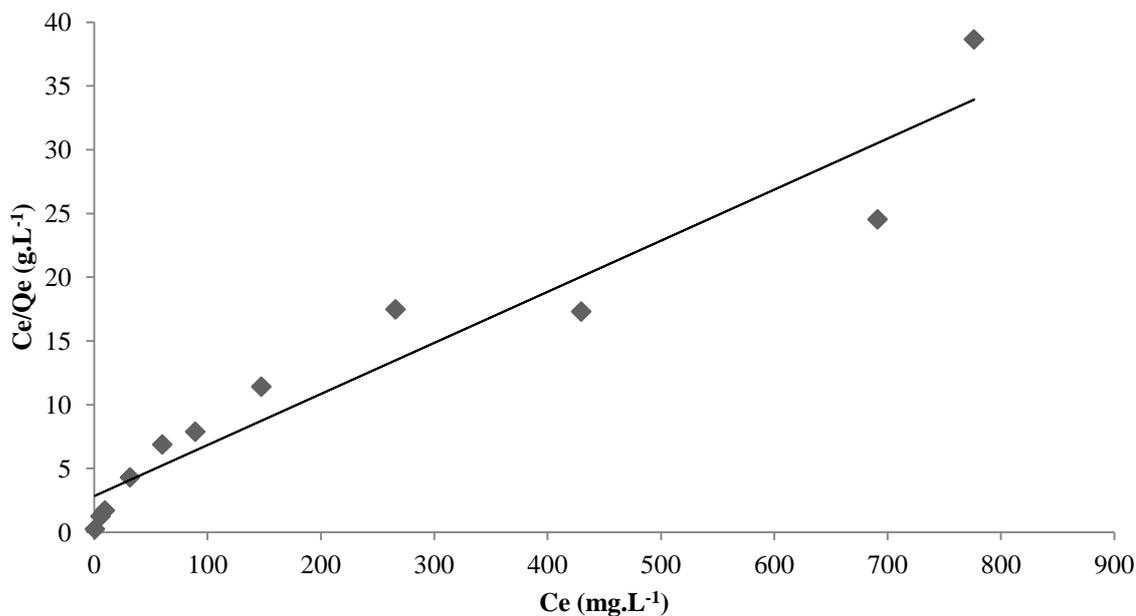
Condições fixas: pH = 2; V = 100 ml; $C_{SS} = 10 \text{ g.L}^{-1}$; $t_{contato} = 50 \text{ min}$; $T = 25^\circ\text{C}$.

Pela classificação sugerida por Giles *et al.* (1960) e ilustrada na Figura 1.2 a isoterma obtida é do tipo L4, o que indica que existe a formação de uma monocamada na superfície e, na medida em que os sítios são preenchidos, torna-se mais difícil para o

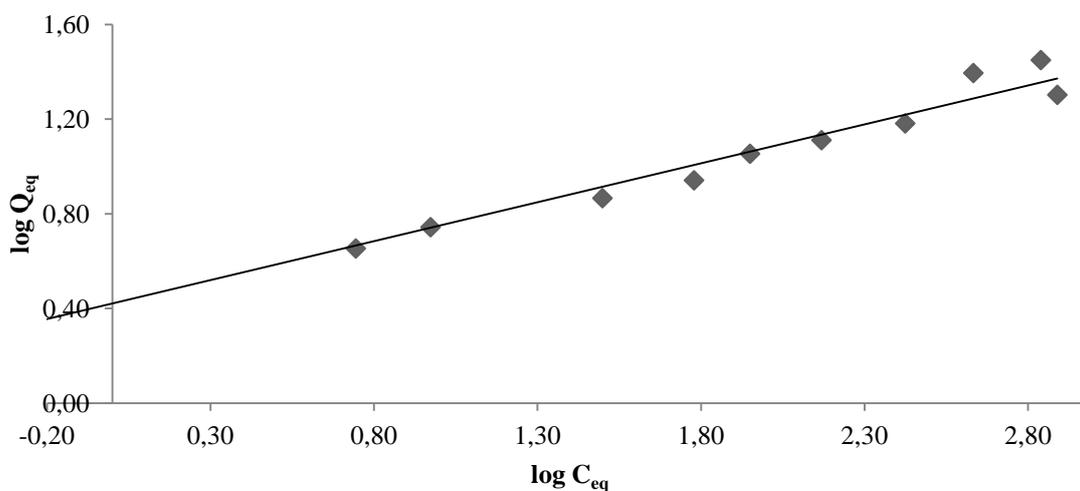
adsorvato encontrar sítios vazios. A formação do segundo patamar na isoterma é atribuída ao desenvolvimento de uma nova superfície na qual a adsorção pode ocorrer indicando a saturação completa da nova superfície.

Para realizar a análise quantitativa do equilíbrio entre os íons da fase líquida e a fase sólida, é necessária a linearização da curva obtida experimentalmente através de modelos matemáticos. Os dados da Tabela 3.2 foram aplicados aos modelos de Langmuir e Freundlich linearizadas com o objetivo de verificar qual dos dois modelos se ajusta melhor ao fenômeno de adsorção de Cr (VI) ao carvão ativado. As isotermas Langmuir e Freundlich linearizadas à temperatura de 25°C são apresentadas nas Figura 3.7 e Figura 3.8, respectivamente.

Figura 3.7. Isotherma linearizada de Langmuir para adsorção de Cr (VI) em carvão ativado.



Condições fixas: pH = 2,0; V = 100 ml; C_{SS} = 10 g.L⁻¹; t_{contato} = 50 min; T = 25°C.
Equação da Reta: $y = 0,0401x + 2,8251$ e $R^2 = 0,9236$.

Figura 3.8. Isoterma linearizada de Freundlich para adsorção de Cr (VI) em carvão ativado.

Condições fixas: pH = 2; V = 100 ml; $C_{SS} = 10 \text{ g.L}^{-1}$; $t_{\text{contato}} = 50 \text{ min}$; T = 25°C.

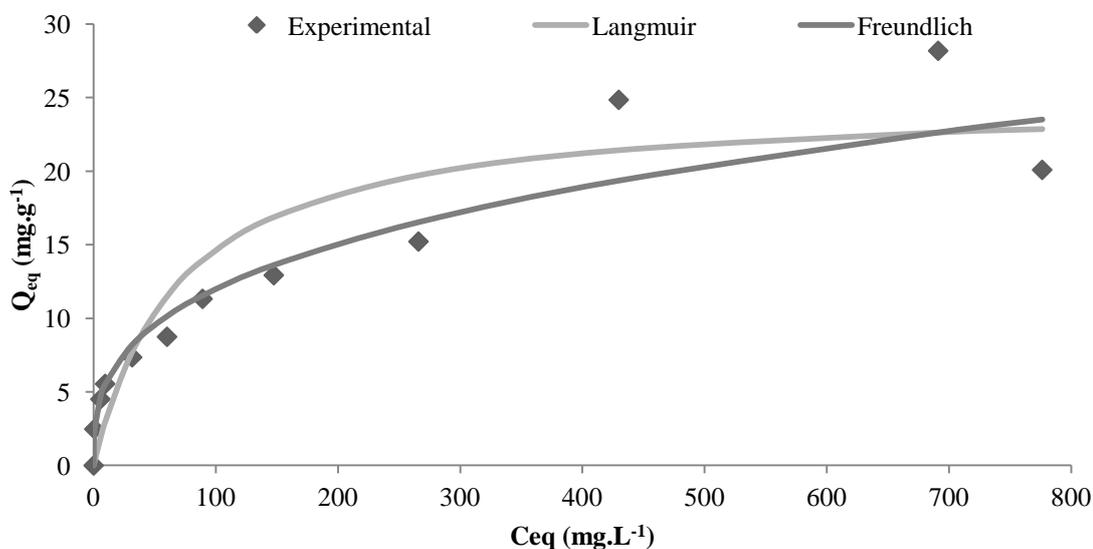
Equação da Reta: $y = 0,3288x + 0,4211$ e $R^2 = 0,9658$.

A aplicação de cada modelo fornece parâmetros que permitem avaliar quantitativamente o processo de adsorção. Estes dados foram obtidos através de regressão linear dos dados experimentais e são apresentados na Tabela 3.3 juntamente com os coeficientes de determinação R^2 . A comparação entre os valores preditos pelos modelos de Langmuir e Freundlich no equilíbrio de adsorção de Cr (VI) pode ser comparada com os dados experimentais na Figura 3.9.

Tabela 3.3. Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich.

Langmuir		Freundlich	
$Q_{\text{máx}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	24,9	n_F	3,0
K_L	0,014	K_F	2,6
R^2	0,92	R^2	0,97

Figura 3.9. Dados experimentais e previsões teóricas pelos modelos de Langmuir e Freundlich para adsorção de Cr (VI) em carvão ativado.



Na Tabela 3.3 nota-se que para o modelo de Freundlich o valor do coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,97. O valor de $n_F > 1$ indica que a adsorção de Cr (VI) neste sólido trata-se de um processo físico favorável. Conclui-se que este foi o modelo que melhor se aplica para concentrações de Cr (VI) em solução até 1000 mg.L⁻¹ nas condições operacionais utilizadas.

O adsorvente com maior destaque na adsorção é o carvão ativado, mas existem pesquisas em busca de um melhor adsorvente ou da utilização de um novo material ou resíduo que se aplique como adsorvente alternativo no processo de sorção. Consequentemente, a capacidade de adsorção é comumente estudada. O Quadro 3.1 apresenta um resumo de diversos adsorventes já estudados para Cr (VI). Pode-se comparar, em termos de remoção de Cr (VI), capacidade (mg.g⁻¹), pH de processo ideal e concentração máxima testada. Em comparação com outros sólidos adsorventes estudados para remoção de cromo materiais, pode-se dizer que o carvão ativado comercial testado apresenta uma boa capacidade de adsorver Cr (VI).

Quadro 3.1. Relação de adsorventes e capacidades de adsorção para Cr (VI).

Adsorvente	Q_{eq} ($mg.g^{-1}$)	Concentração Máxima ($mg.L^{-1}$)	pH do processo	Referência
Carvão ativado preparado com casca de cocô	2,0	20	2,5	Alaerts <i>et al.</i> , 1989.
Serragem de coqueiro	3,5	20	3,0	Selvi <i>et al.</i> , 2001.
Fibra da casca de cocô	14,0	80	2,0	Tan <i>et al.</i> , 1993.
Aparas de pneus	58,	100	2,0	Hamadi <i>et al.</i> , 2001.
Celulose	89,9	312	5,0	Liu <i>et al.</i> , 2001.
Quitosana	78	1000	5,0	Schmuhl <i>et al.</i> , 2001.
Carvão ativado testado na presente pesquisa	24,9	1000	2,0	

No Quadro 3.1 fica claro que alguns materiais adsorventes são mais atraentes para a aplicação em processo de adsorção, pois apresentam maior capacidade de adsorção para este metal. Entretanto, deve ser realizada uma avaliação sobre o uso potencial dos materiais adsorventes para fins comerciais levando em consideração a disponibilidade local, pois este fator está intimamente relacionado à minimização de custos (BABEL e KURNIAWAN, 2004).

3.3 Efluente de Industrial

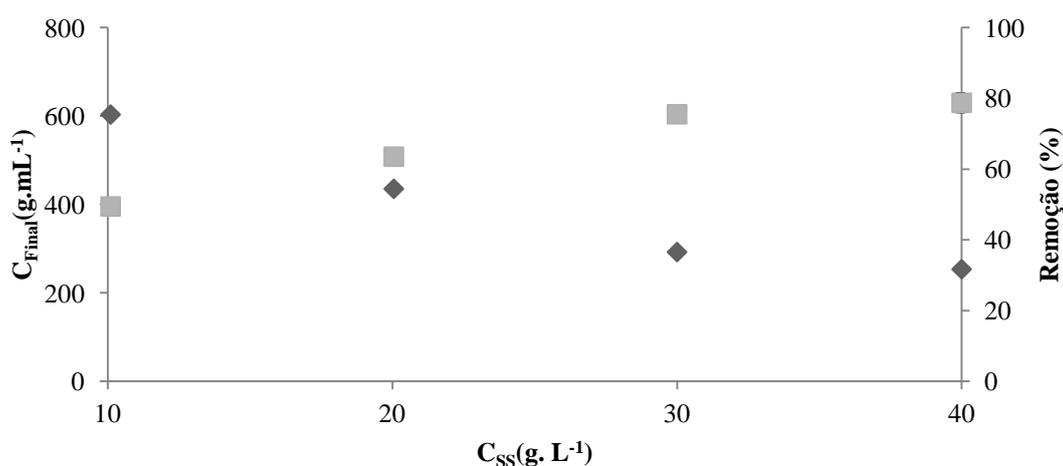
Foram coletados dois (02) lotes de amostras da estação de tratamento de efluentes da indústria do setor metalmeccânico com processo de galvanoplastia. O efluente coletado é proveniente de banho de cromatização concentrado. As características de concentração e turbidez foram diferentes, mas ambos os lotes apresentaram o pH muito próximos. A Tabela 3.4 apresenta a caracterização de cada lote de efluente testado. O sólido adsorvente testado foi carvão ativado comercial.

Tabela 3.4. Caracterização dos lotes das amostras do efluente industrial.

Parâmetro	Lote 1	Lote 2
Concentração (mg.L^{-1})	1193	1502
pH	0,4	0,1
Turbidez (NTU)	3200	2200

A turbidez do Lote 1 (um) foi de 3200 NTU e do Lote 2 (dois) foi de 2200 NTU. A alta turbidez do primeiro lote se deve à alta contaminação de óleo lubrificante na amostra, que foi verificada durante a filtração. Já a diferença de concentrações é em decorrência do produto que estava sendo fabricado no momento da coleta da amostra apresentar diferenças de processo, o que resulta em um efluente com outras características.

Para o Lote 1 (um) foram realizados ensaios de concentração de sólidos adsorvente em pH 2 variando a concentração de sólido de 10 a 40 g.L^{-1} . A concentração de Cr (VI) do efluente do Lote 1 foi de 1193 mg.L^{-1} . O pH inicial foi de 0,4 e ajustado para 2. O gráfico da Figura 3.10 mostra o efeito da concentração de adsorvente (C_{ss}) no Lote 1 (um) sob a concentração final de Cr (VI) no efluente e no percentual de remoção utilizando como sólido adsorvente o carvão ativado.

Figura 3.10. Efeito da concentração de adsorvente na remoção de Cr (VI) no lote 1.

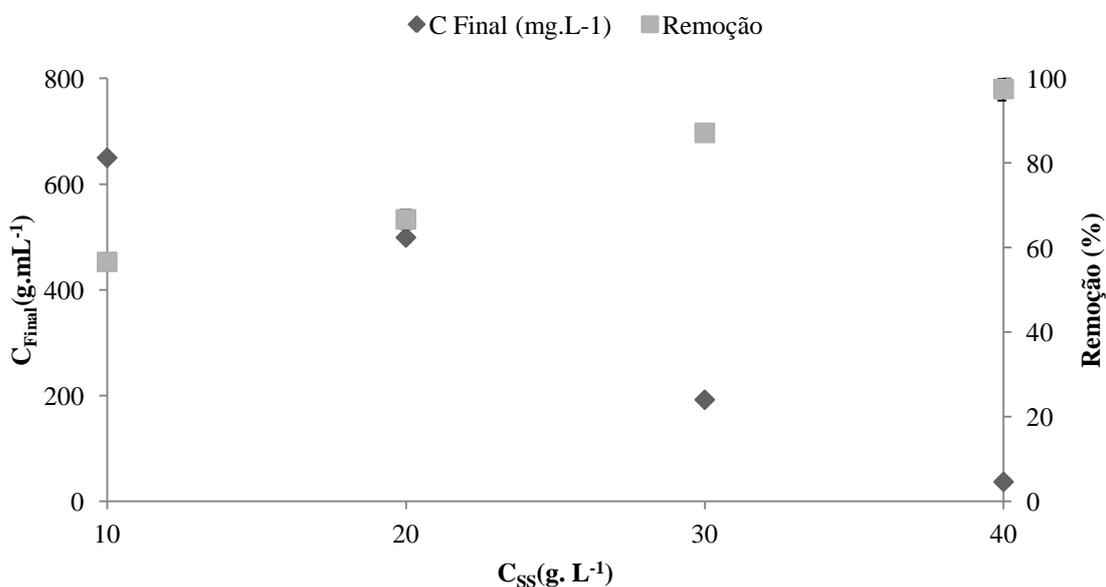
Condições fixas: pH = 2; $t_{\text{contato}} = 40$ min; V = 100 ml; $C_i = 1193 \text{ mg.L}^{-1}$.

Observa-se que, com o aumento da concentração de carvão ativado, aumenta também a remoção de Cr (VI) do efluente, da mesma forma como foi observado nos ensaios realizados

com solução sintética, por consequência da maior disponibilidade de sítios livres para ocorrer a adsorção em uma maior massa de adsorvente. Para esta amostra de efluente com concentração de 40 g.L^{-1} de carvão ativado foi atingido em torno de 78 % de remoção. Também foi realizado um ensaio utilizando 40 g.L^{-1} de carvão ativado sem ajustar o pH e o resultado foi muito satisfatório, pois a remoção de Cr (VI) atinge 95 %, mas não atingiu os limites ambientais de lançamento.

Para o Lote 2 (dois) foi avaliada a influência de concentração de sólido adsorvente na remoção de Cr (VI) variando a concentração de sólido de 10 a 40 g.L^{-1} sem ajustar o pH, medido em 0,1, pois no ensaio com o Lote 1 foi a condição que se obteve melhor desempenho para a eficiência de remoção. A concentração de Cr (VI) do Lote 2 (dois) foi de 1502 mg.L^{-1} . O gráfico da Figura 3.11 mostra o efeito da concentração de adsorvente (C_{ss}) no Lote 2 (dois) sob a concentração final de Cr (VI) no efluente e no percentual de remoção utilizando como sólido adsorvente o carvão ativado.

Figura 3.11. Efeito da Concentração de adsorvente na remoção de Cr (VI) no lote 2 sem ajuste de pH.



Condições fixas: pH = sem ajuste; $t_{\text{contato}} = 40 \text{ min}$; $V = 100 \text{ ml}$; $C_i = 1502 \text{ mg.L}^{-1}$.

Com base nos gráficos da Figura 3.10 e da Figura 3.11 conclui-se que a remoção de Cr (VI) sem ajustar o pH foi mais eficiente que ajustando o pH para 2. Visando a aplicação industrial este resultado traria maior facilidade de operação e economia em produtos químicos, pois não é necessário ajustar o pH com hidróxido de cálcio como é feito na planta

industrial. A remoção atingiu eficiência de 97,5 % de Cr (VI), mas ultrapassa a concentração dos limites de lançamento previsto na legislação.

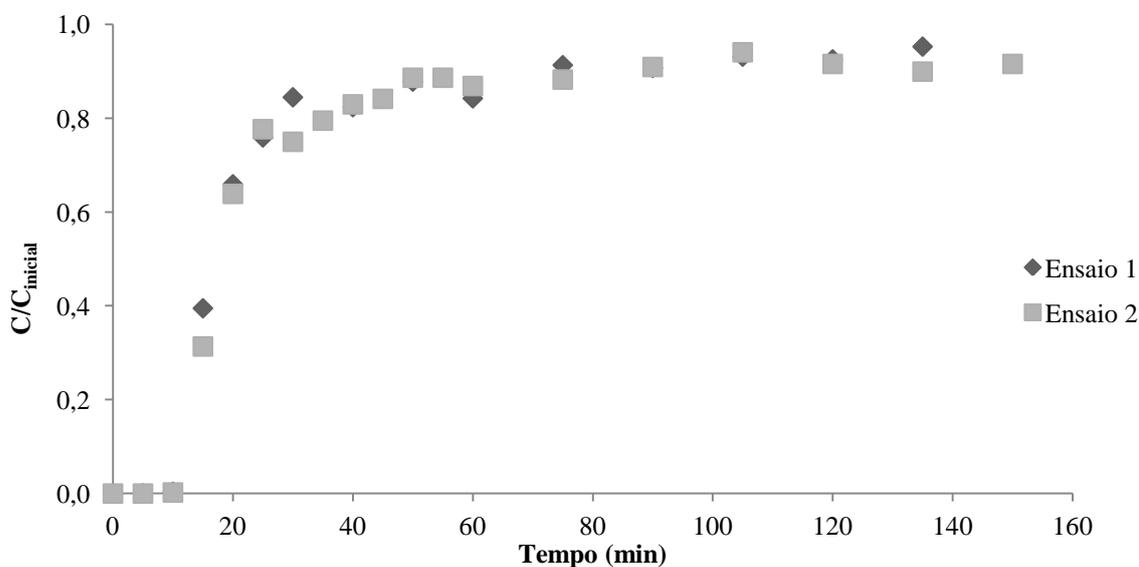
3.4 Ensaios em Planta de Adsorção - Coluna de Leito Fixo

Embora os resultados obtidos em batelada não possam descrever o comportamento de um processo contínuo devido à diferença na capacidade de remoção de íons metálicos, o estudo da adsorção de Cr (VI) em carvão ativado em leito fixo foi baseado nas melhores condições de processo em batelada com a finalidade de avaliar a possibilidade de utilizar coluna de leito fixo com carvão ativado para remoção de cromo.

Foram realizados dois ensaios com as mesmas condições de processo experimentais. A solução de concentração inicial de 100 mg.L^{-1} teve seu pH corrigido em 2 e a vazão foi mantido em 20 mL.min^{-1} . A massa de adsorvente utilizada foi de 5 g resultando em uma altura de leito de 2,3 cm. O Q_{max} de $24,9 \text{ mg.L}^{-1}$ para estimar o tempo teórico de ruptura foi calculado pela Equação de Langmuir, pois o modelo de Freundlich, que melhor se ajustou ao sistema, não permite calcular este parâmetro. O tempo de saturação teórico foi de 62 minutos.

A Figura 3.12 apresenta as curvas de ruptura obtidas para o Ensaio 1 e para o Ensaio 2.

Figura 3.12. Curva de ruptura.



Condições fixas: pH = 2; Vazão = 20 mL.min^{-1} ; $C_i = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $m_{CA} = 5 \text{ g}$.

O tempo de ruptura foi de 10 minutos e o tempo de saturação foi de 135 minutos para o Ensaio 1 (um) e 150 minutos para o Ensaio 2 (dois). Nota-se que os tempos de saturação experimentais foram maiores que o tempo teórico. No início do processo, a adsorção de Cr (VI) sucedeu rapidamente devido à disposição dos sítios ativos livres para ocorrer a adsorção do metal no carvão ativado. O comportamento destas curvas de ruptura se aproxima muito de comportamento ideal, pois, com o tempo, há um salto quase que instantâneo da concentração do efluente de zero para a concentração de alimentação quando a capacidade da coluna é alcançada.

Analisando as curvas da Figura 3.12 conclui-se que a esta curva tem a concavidade bastante acentuada, indicando que os efeitos difusionais foram minimizados para esta condição de processo. Segundo Silva *et al.* (2002), a forma e a inclinação da curva dependem das relações entre as fases de equilíbrio e dos mecanismos de transferência de massa. Schneider *et al.* (2005) diz que quanto mais estreita a dispersão, maior será a aproximação a uma curva de ruptura ideal, na qual as resistências difusionais são minimizadas.

Os parâmetros de V_{eff} (volume total efluente utilizado), q_{total} (massa de metal adsorvida), q_{eq} (máxima capacidade da coluna), M_{total} (massa total retida pelo adsorvente) e de remoção (Y) dos ensaios de leito fixo são apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5. Parâmetros do Leito Fixo.

Parâmetro	Ensaio 1	Ensaio 2
V_{eff} (mL)	2700	3000
q_{total} (mg)	191,5	277,8
q_{eq} (mg.g ⁻¹)	38,3	55,6
M_{total} (g)	260	300
Y (%)	73,6	92,6

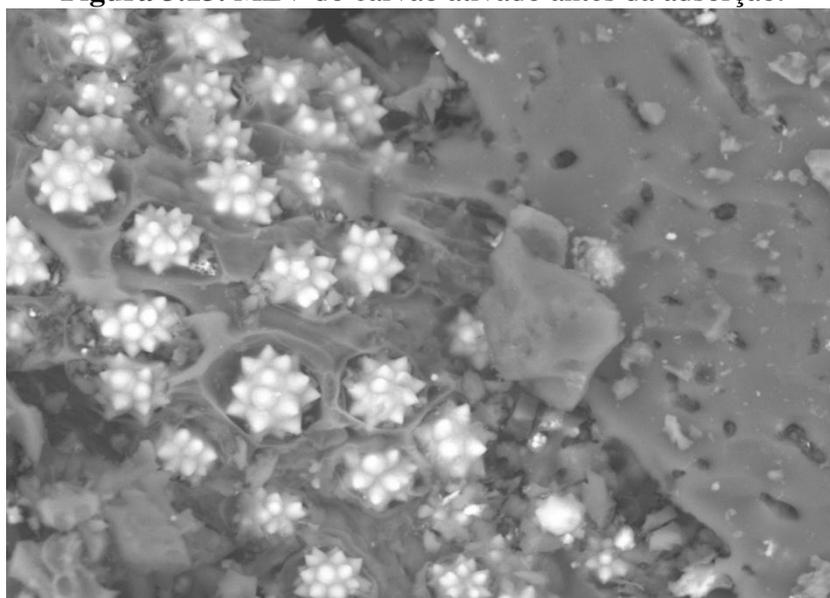
No Ensaio 1 (um) o tempo de processo foi menor que o Ensaio 2 (dois), por isso o volume total efluente utilizado (V_{eff}) é menor. O tempo de processo influenciou também a massa de metal adsorvida (q_{total}), na máxima capacidade da coluna (q_{eq}) e na massa total retida pelo adsorvente (M_{total}) sendo que para esses parâmetros os resultados do primeiro ensaio foram menores que no segundo resultando em maior eficiência de remoção do segundo ensaio.

Os resultados de remoção até a ruptura foram muito satisfatórios. No Ensaio 1 (um) a remoção de Cr (VI) foi de 73,6 % e no Ensaio 2 (dois) o resultado foi de 92,6 %. Cheng *et al.* (2012) realizaram um estudo mais aprofundado de adsorção de Cr (VI) em coluna de leito fixo utilizando talo de milho modificado como adsorvente. Foi analisado a influencia de parâmetros importantes para o processo tais como altura do leito, vazão, concentração inicial da solução aquosa e pH. Este estudo mostrou que o tempo de saturação do leito aumenta com o aumento da altura do leito, com a diminuição da vazão do afluyente e com solução com menor concentração inicial. O estudo comprova que o valor da capacidade de adsorção deste adsorvente utilizado em leito fixo apresenta grande potencial de aplicação. Os resultados chegaram a 93,8 % de remoção em condições de concentração inicial de 200 mg.L⁻¹ de cromo, vazão de 10 mL.min⁻¹, altura de leito de 2,9 cm, pH 4,9 e tempo total de 288 minutos.

3.5 ANÁLISE MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) e EDX (Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X)

O resultado do MEV e a composição química, dada pelo EDS, do carvão ativado sem ser submetido ao processo de adsorção são mostrados na Figura 3.13 e na Tabela 3.6. Observa-se que carvão ativado possui superfície heterogênea e desordenada.

Figura 3.13. MEV do carvão ativado antes da adsorção.



TM3000_7393

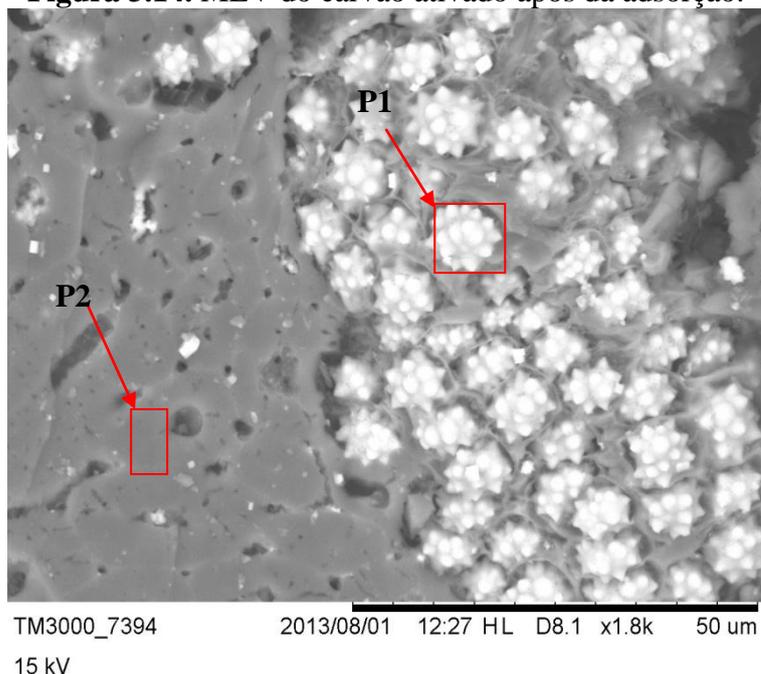
2013/08/01 12:22 HL D8.3 x1.8k 50 um

15 kV

Tabela 3.6. Composição química elementar do carvão ativado.

Elemento	% Massa
Carbono	85,4
Oxigênio	10,9
Silício	3,0
Outros	0,7

Para verificar se o cromo foi adsorvido pelo carvão ativado, foi realizada a análise de MEV/EDS após o processo de adsorção em vários sítios da superfície do grão do carvão ativado. Na Figura 3.14 observam-se os locais onde foram feitas as análises pontuais de EDS para estudar a composição elementar na superfície do carvão ativado apresentada na Tabela 3.7 e determinar os pontos mais prováveis de ocorrer à adsorção.

Figura 3.14. MEV do carvão ativado após da adsorção.**Tabela 3.7.** Composição química elementar do carvão ativado para P1 e P2.

Elemento	% Massa	
	P1	P2
Carbono	31,8	65,6
Oxigênio	49,2	24,2
Silício	18,8	5,8
Cromo	0,2	3,6
Outros	-	0,8

Para os pontos, P1 e P2, marcados na Figura 3.14 e analisando a composição elementar da Tabela 3.7, observa-se que a adsorção de cromo ocorre no ponto P2, pois na análise de EDS a massa percentual deste elemento é de 3,6%.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Inicialmente, diferentes sólidos foram testados em sistema em batelada: dois (02) tipos de bentonitas, seis (06) tipos de zeólitas e carvão ativado granular. O efeito do pH foi estudado, entre valores de 2 a 6, com a finalidade de determinar o sólido adsorvente com maior capacidade de remoção de Cr (VI) em solução aquosa. O carvão ativado granular em pH 2 apresentou eficiência de remoção de 100 % em solução aquosa sendo este o adsorvente escolhido para o estudo mais aprofundado.

A avaliação dos melhores parâmetros de processo de adsorção de Cr (VI) em carvão ativado foi realizada em sistema em batelada com agitação constante. Os resultados mostraram que maiores índices de remoção de Cr (VI) foram encontrados em pH 2, concentração de carvão ativado de 10 g.L^{-1} e tempo de contato de 50 minutos. A isoterma de adsorção foi ajustada para os modelos de Langmuir e Freundlich, sendo que este último foi o que melhor representou a adsorção de Cr (VI) nas condições utilizadas. Em concentrações entre 25 e 1000 mg.L^{-1} utilizando carvão ativado, foi atingido R^2 de 0,97 e $n_F > 1$, indicando que a adsorção de Cr (VI) neste sólido é um processo físico favorável. Na concentração de 1000 mg.L^{-1} foi observada a mudança de comportamento da quantidade adsorvida por unidade de massa (Q_{eq}), provavelmente causada pelas diferentes formas dos íons cromato que coexistem a partir desta concentração, o que pode ter influenciado no mecanismo de adsorção e no comportamento da isoterma de Cr (VI).

Nos ensaios com efluente industrial observou-se que não é necessário o ajuste do pH para obter resultados satisfatórios de remoção de Cr (VI). Com o ajuste do pH em 2, a

remoção de Cr (VI) do efluente industrial foi de 78 %, enquanto que o ensaio conduzido no pH de processo, ou seja, sem ajustar este parâmetro, atingiu 95 %.

Nos ensaios de adsorção de Cr (VI) em coluna de leito fixo o tempo de ruptura foi de 10 minutos e o tempo de saturação foi de 135 minutos para o Ensaio 1 e 150 minutos para o Ensaio 2. Estes ensaios mostraram que a técnica de adsorção de Cr (VI) tem potencial de aplicação, apresentando índices de remoção até a ruptura, para o Ensaio 1 de 73,6 % e no Ensaio 2 atingiu 92,6 %. Os resultados demonstram eficiência, porém, parâmetros como concentração inicial de soluto, altura de leito e massa de adsorvente precisam ser ainda mais estudados.

Utilizar a adsorção como uma operação unitária na estação de tratamento de efluente de galvanoplastia com a finalidade de reduzir a quantidade de Cr (VI) na corrente de despejo no corpo hídrico provavelmente seria uma boa alternativa. Embora a eficiência de remoção dos processos em batelada e em coluna de leito fixo sejam acima de 90%, para aplicação industrial da adsorção como operação unitária na diminuição dos níveis de Cr (VI) de efluentes seria necessário que o processo ocorresse em bateladas ou colunas de leito fixo em série, pois a Resolução n.º 430 da CONAMA determina o limite de lançamento de efluentes contaminados por cromo hexavalente em $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ que, mesmo a altas eficiências de remoção, não foram atingidas. Cabe enfatizar a necessidade de um estudo de viabilidade técnica e econômica mais aprofundado, considerando a realidade de cada empresa.

Através das microscopias eletrônica de varredura (MEV) observou-se que o carvão ativado possui superfície heterogênea e desordenada. Analisou-se por espectroscopia de energia dispersa (EDS) uma amostra de carvão ativado submetida ao processo de adsorção e foi constatada a presença de cromo adsorvido na superfície do adsorvente.

Sugere-se que em trabalhos futuros sobre este tema sejam abordados os seguintes itens:

- tratamento de superfície em zeólitas e bentonitas para remoção de Cr (VI);
- estudo da adsorção de Cr (VI) em coluna de leito fixo recheada com carvão ativado granular;
- estudo da adsorção em coluna de leito fixo utilizando efluente industrial com Cr (VI);
- avaliação de técnicas de dessorção de Cr (VI) em carvão ativado;

- estudo de parâmetros termodinâmicos e cinéticos de adsorção e dessorção de Cr (VI) em carvão ativado;
- estudo da remoção de Cr (VI) em altas concentrações por adsorção em sistemas em bateladas e em coluna de leito fixo em série.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALAERTS, G. J.; JITJATURUNT, V.; KELDERMAN, P. Use of coconut shell-based activated carbon for chromium (VI) removal. *Water Science Technology*, v. 21, p. 1701–1704, 1989.

ALBADARIN, A. B.; MANGWINDI, C.; AL-MUHTASEB, A. H.; WALKER, G. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. M. Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, v. 179, p. 193-202, 2012.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standard methods for the examination of water and waste water*. 23th ed. Washington, 2000.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Cr (VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. *Chemosphere*, v. 54, p. 951-967, 2004.

BANDEIRA, L. F. M. *Remoção de metal pesado de efluentes aquosos através da combinação dos processos de osmose inversa e adsorção*. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.

BARKAT, M.; NIBOU, D.; CHEGROUCHE, S.; MELLAH, A. Kinetics and thermodynamics studies of chromium(VI) ions adsorption onto activated carbon from aqueous solutions. *Chemical Engineering and Processing*, v. 48, p. 38-47, 2009.

BARRERA, L. M.; JIMÉNEZ, F. M. G.; MORENO, A. O.; GARRIDO, T. L. V.; CABRERA, A. S.; RODRÍGUEZ, C. H. H.; URBINA, E. C. Isolation, identification and

characterization of a *Hypocrea tawa* strain with high Cr(VI) reduction potential. *Biochemical Engineering Journal*, v. 40, p. 284–292, 2008.

BENHAMMOU, A.; YAACOUBI, A.; NIBOU, L.; TANOUTI, B. Chromium (VI) adsorption from aqueous solution onto Moroccan Al-pillared and cationic surfactant stevensite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 140, p. 104-109, 2007.

BORBA, C. E.; GUIRARDELLO, R.; SILVA, E.A.; VEIT, M. T.; TAVARES, C. R. G. Removal of nickel (II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: Experimental and theoretical breakthrough curves. *Biochemical Engineering Journal*, v. 30, p.184-191, 2006.

BORBA, C. E.; SILVA, E. A.; FAGUNDES-KLEN, M.; KROUMOV, A. D.; GUIRARDELLO, R. Prediction of the copper (II) ions dynamic removal from a medium by using mathematical models with analytical solution. *Journal of Hazardous Materials*, v.152, p.366-372, 2008.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. *Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais*. CETESB. SP. 1979.

CALVETE, T. *Casca de pinhão-in natura e carvão ativo- Adsorventes para remoção de corantes em efluentes aquosos*. Tese de Doutorado, Instituto de Química/UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2011.

CARPINÉ, D. *Recuperação do aroma álcool fenilético por adsorção em batelada e em coluna*. Dissertação de Mestrado, Setor de Tecnologia de Alimentos, UFPR, Curitiba, PR, Brasil, 2011.

CHENG, S.; YUE, Q.; GAO, B.; LI, Q.; XU, X.; FU, K. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: A fixed-bed column study. *Bioresource Technology*, v. 113, p. 114-120, 2012.

CONAMA Resolução nº 357 de 17 de março de 2005, dispõe sobre a classificação dos corpos de água e padrões de lançamento de efluentes. Diário Oficial da União. Brasília. 2005.

CONAMA Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011, dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357. Diário Oficial da União. Brasília. 2011.

CONSEMA Resolução nº 128 de 07 de dezembro de 2006, dispõe sobre a fixação de padrões de emissões de efluentes líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Diário Oficial do Estado do Rio Grande do Sul.

CORVELONI, E. P. *Síntese de zeólita a partir de matéria-prima nacional natural*. Tese de Doutorado, DEQ/UEM, Maringá, PR, Brasil, 2004.

FÉRIS, L.A. *Aproveitamento de um subproduto do beneficiamento do carvão mineral na remoção de poluentes por sorção-flotação FAD*. Tese de Doutorado em Engenharia. Escola de Engenharia PPGEM – UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2001.

FU, F., WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, v. 92, p. 407-418, 2011.

GEANKOPLIS. C. J. *Procesos de transporte y operaciones unitárias*. 3ª Edición. México: Compañía Editorial Continental, S.A., 1998.

GILES, C.H; MACEWANS, T.H; NAKHWA, N; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific areas of solids. *Journal of the Chemical Society*, p. 3973-3993, 1960.

GLADYSZ-PLASKA, A.; MAJDAN, M.; PIKUS, S.; STERNIK, D. Simultaneous adsorption of chromium (VI) and phenol on natural red clay modified by HDTMA. *Chemical Engineering Journal*, v. 179, p. 140-150, 2012.

GOMIDE, R. *Operações Unitárias*, v. 4. São Paulo, 1980.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption, surface area and porosity. London, Academic Press Incorporation, 1982.

HAMADI, N. K.; CHENG, X. D.; FARID, M. M.; LU, M. G. Q. Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tires and sawdust. *Chemical Engineering Journal*, v. 84, p. 95-105, 2001.

HAN, R.P.; ZOU, L.N.; ZHAO, X.; XU, Y.F.; XU, F.; LI, Y.L.; WANG, Y. Characterization and properties of iron oxide-coated zeolite as adsorbent for removal of copper(II) from solution in fixed bed column. *Chemical Engineering Journal*, v. 149, p. 123–131, 2009.

IUPAC Recommendations. Pure and Applied. *Chemistry*, v.57, p.603-619, 1985.

JUNG, C.; HEO, J.; HAN, J.; HER, N.; LEE, S.; OH, J.; RYU, J.; YOON, Y. Hexavalent chromium removal by various adsorbents: Powdered activated carbon, chitosan, and single/multi-walled carbon nanotubes. *Separation and Purification Technology*, v. 106, p. 63-71, 2013.

K, M.; BEULAH, S. Removal of chromium (VI) from wastewater using chemically activated *Syzygium jambolanum* nut carbon by batch studies. *Procedia Environmental Sciences*, v. 4, p. 266-280, 2011.

KOCAOBA, S. Adsorption of Cd(II), Cr(III) and Mn(II) on Natural Sepiolite. *Desalination*, v. 244, p. 24-30, 2009.

KOTÁS, J.; STASICKA, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental Pollution*, v. 107, p. 263-283, 2000.

KURNIAWAN, T. A.; CHAN, G. Y. S.; LOA, W.; BABEL, S. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal*, v. 118, p. 83-98, 2006.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces on glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, v. 40, n° 9, p. 1361-1403, 1918.

LAZARIDIS, N. K.; ASOUHIDOU, D. D. Kinetics of sorptive removal of chromium (VI) from aqueous solutions by calcined Mg–Al–CO₃ hydrotalcite. *Water Research*, v. 37, p. 2875-2882, 2003.

LIU, M. H.; ZHANG, H.; ZHANG, X. S.; DENG, Y.; LIU, W. G.; ZHAN, H. Y. Removal and recovery of chromium (III) from aqueous solutions by a spheroidal cellulose adsorbent. *Water Environmental Research*, v. 73, p. 322–328, 2001.

LI Y.; GAO, B.; WU, T.; SUN, D.; Li, X.; WANG, B.; LU, F. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on aluminum magnesium mixed hydroxide. *Water Research*, v. 43, p. 3067-3075, 2009.

LI, Z.; ALESSI, D.; ZHANG, P.; BOWMAN, R. S. Organo-illite as a low permeability sorbent to retard migration of anionic contaminants. *Journal of Environmental Engineering*, v. 128, n° 7, p. 583-597, 2002.

LUA, A. C.; GUO, J. Preparation and characterization of chars from oil palm waste. *Carbon*, v. 36, n° 11, p. 1663-1670, 1998.

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

MASEL, R. *Principles of Adsorption and Reaction on solid Surfaces*. New York: Wiley Series in Chemical Engineering, 1996.

MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P. *Unit operations of chemical engineering*. 5th ed. New York: McGraw-Hill, 1993.

MEZZARI, I. A., *Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas*. Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2002.

MOCKOVCIÁKOVÁ, A.; OROLÍNOVÁ, Z. SKVARLA, J. Enhancement of the bentonite sorption properties. *Journal of Hazardous Materials*, v. 180, p. 274-281, 2010.

MOHAN, D.; PITTMAN JR, C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials*, v. B137, p. 762-81, 2006.

MOHAN, D.; SINGH, K. P.; SINGH, V. K. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using low-cost activated carbons derived from agricultural waste materials and

activated carbon fabric cloth. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 44, p. 1027-1042, 2005.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, v. 42, n° 1, p. 83-94, 2004.

MOR, S.; RAVINDRA, K.; BISHNOI, N. R. Adsorption of chromium from aqueous solution by activated alumina and activated charcoal. *Bioresource Technology*, v. 98, n° 4, p. 954-957, 2007.

MURANAKA, C. T. *Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol*. Tese de Doutorado, Escola Politécnica USP, São Paulo, SP, Brasil, 2010.

OGUZ, E.; ERSOY, M. Removal of Cu^{2+} from aqueous solution by adsorption in a fixed bed column and neural network modelling. *Chemical Engineering Journal*, v. 164, p. 56-62, 2010.

RAMALHO, R.S. *Introduction to Wastewater Treatment Processes*. New York, 1977.

ROSALES, E.; PAZOS, M.; SANROMÁN, M. A.; TAVARES, T. Application of zeolite-*Arthrobacter viscosus* system for the removal of heavy metal and dye: Chromium and Azure B. *Desalination*, v. 284, p. 150-156, 2012.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; E SING, K. *Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology, and applications*. New York, Academic Press, 1999.

ROOSTAEI, N.; TEZE, F. H. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. *Journal of Environmental Management*, v. 70, n° 2, p. 157-164, 2004.

RUTHVEN, D. M. *Principles of adsorption and adsorption process*. Wiley - Interscience Publication, 1984.

SANTOS, F. A. *Uso das escamas da pinha Araucaria angustifolia para biosorção de metais pesados de efluente industrial de galvanoplastia*. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2007.

SCHMUHL, R.; KRIEG, H. M.; KEIZER, K. Adsorption of Cu(II) and Cr(VI) ions by chitosan: kinetics and equilibrium studies. *Water SA*, v. 27, p. 1-7, 2001.

- SELVI, K.; PATTABI, S.; KADIRVELU, K. Removal of Cr(VI) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon. *Bioresource Technology*, v. 80, p. 87-89, 2001.
- SENGUPTA, A. K.; CLLFORD, D. Important process variables in chromate ion exchange. *Environmental Science and Tecnology*, v. 20, p. 149-155, 1986.
- SEOLATTO, A. A.; CÂMARA, M. M.; TAVARES, C. R.; COSSICH, E. S.; SILVA, E. A. Remoção de níquel (II) de soluções aquosas pela biomassa *Sargassum filipendula* em múltiplos ciclos de sorção-dessorção. *Acta Scientiarum Technology*, v. 31, p. 57-64, 2009.
- SCHNEIDER, R. M.; CAVALIN, C. F.; BARROS, M. A. S. D.; TAVARES, C. R. G. *Otimização das Condições Operacionais na Remoção de Cromo em Coluna de Carvão*. In: 23° CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA, 2005.
- SHAHALAM, A. B.; BIOUSS, A.; AYOUB, G. M.; ACRA, A. Competitive Adsorption Phenomena of Petrochemicals - Benzene, Toluene, and Xylene in Hexane in Fixed-Beds of Sands. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 95, p. 221-235, 1997.
- SILVA, E. A.; COSSICH, E. S.; TAVARES, C. R. G.; FILHO, L. C.; GUIRARDELLO, R. Modeling of copper (II) biosorption by marine alga *Sargassum* sp. in fixed bed. *Process Biochemistry*, v. 38, p. 791-799, 2002.
- STACHIW, R. *Modelagem e simulação do processo de adsorção de compostos orgânicos em xisto retornado*. Exame de Qualificação, UTFPR, Curitiba, PR, Brasil, 2005.
- TABAK, A.; AFSIN, B.; AYGUN, KOKSAL, E. Structural characteristics of organo-modified bentonites of different origin. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.87, p. 375-381, 2007.
- TAN, W.T.; OOI, S.T.; LEE, C.K. Removal of chromium (VI) from solution by coconut husk and palm pressed fibers. *Environmental Technology*, v. 14, p. 277-282, 1993.
- TENG, H.; LIN, H. C. Activated carbon production from low ash subbituminous coal with CO₂ activation. *AIChE Journal*, v. 44, n° 5, p. 1170-1177, 1998.
- TOBIN, J. M.; WHITE, C.; GADD, G. M. Metal accumulation by fungus: applications in environmental biotechnology. *Journal of Industrial Microbiology*, v.13, p. 126-130, 1994.

TOLEDO, T. V.; BELLATO, C. R.; PESSOA, K. D. FONTES, M. P. F. Remoção de cromo (VI) de soluções aquosas utilizando o compósito magnético calcinado hidrocalcita-óxido de ferro: Estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. *Química Nova*, v. 36, nº 3, p. 419-425, 2013.

TORRAS, J.; BUJ, I.; ROVIRA, M.; PABLO, J. Chromium recovery from exhausted baths generated in plating processes and its reuse in the tanning industry. *Journal of Hazardous Materials*, v. 209-210, p. 343-347, 2012.

UDDIN, M. T.; RUKANUZZAMAN, M.; KHAN, M. M R.; ISLAM, M. A. 2009. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by jackfruit (*Artocarpus heterophyllus*) leaf powder: a fixed-bed column study. *Journal of Environmental Management*, v. 90, p. 3443-3450, 2009.

UMESH, K. G.; KAUR, M . P.; GARG, V. K.; SUD, D. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass. . *Journal of Hazardous Materials*, v. 140, p. 60-68, 2007.

VACLAVIK, F. D. *Avaliação e Otimização do Uso de Zeólitas no Tratamento Terciário de Efluentes Líquidos Industriais*. Trabalho de Conclusão de Curso de Química Industrial, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p. 71, 2010.

WANG, X. S.; LI, Z. Z.; SUN, C. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by low-cost biosorbents: Marine macroalgae and agricultural by-products. *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, p. 176-1184, 2008.

ZANELLA, O. *Sorção de nitrato em carvão ativado tratado com CaCl₂: Estudo de ciclos de sorção/regeneração*. Dissertação de Mestrado, PPGEQ/UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2012.

ZHENG, H.; LIU, D.; ZHENG, Y.; LIANG, S.; LIU, Z. Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 167, p. 141-147, 2009.

ZHANG, D.; ZHOU, C.; LIN, C.; TONG, D.; YU, W. Synthesis of clay minerals. *Applied Clay Science*, v. 50, p. 1-11, 2010.

ANEXOS