



PUCRS

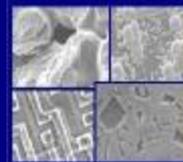
PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia

Faculdade de Física

Faculdade de Química



PGETEMA

**USO DAS ESCAMAS DA PINHA DA *Araucaria angustifolia* PARA
BIOSORÇÃO DE METAIS PESADOS DE EFLUENTE INDUSTRIAL DE
GALVANOPLASTIA**

Fernanda Abreu dos Santos
Licenciatura em Química

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

PORTO ALEGRE, DEZEMBRO DE 2007.



PUCRS

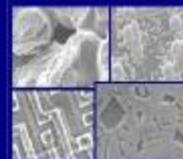
PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia

Faculdade de Física

Faculdade de Química



PGETEMA

**USO DAS ESCAMAS DA PINHA DA *Araucaria angustifolia* PARA
BIOSORÇÃO DE METAIS PESADOS DE EFLUENTE INDUSTRIAL DE
GALVANOPLASTIA**

Fernanda Abreu dos Santos

Licenciatura em Química

Orientador: Prof. Dr. Marçal José Rodrigues Pires

Co-orientador: Prof^a. Dr^a. Marlize Cantelli

**Trabalho realizado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e
Tecnologia de Materiais – PGETEMA, como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.**

PORTO ALEGRE, DEZEMBRO DE 2007.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Andrea Moura Bernardes

**Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais – PPGEM
Universidade Federal do Rio Grande do Sul**

Prof^a. Dr^a. Maria Teresa Raya Rodriguez

**Programa de Pós-Graduação em Ecologia - Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Faculdade de Engenharia - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul**

Prof^a. Dr^a. Nara Regina de Souza Basso

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de
Materiais - PGETEMA
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul**

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos vão para todos aqueles que acompanharam e contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos meus orientadores, Professores Marçal Pires e Marlize Cantelli pela dedicação e pela oportunidade.

Ao Laboratório de Processos Ambientais (LAPA) da Faculdade de Engenharia e demais Laboratórios da PUCRS onde foram realizados os experimentos e testes de caracterização dos materiais.

Aos laboratórios da UFRGS onde também foram realizados testes de caracterização.

À Empresa Mundial pelo fornecimento do efluente utilizado nos testes de remoção.

Aos professores e colegas do PGETEMA pelo incentivo e colaboração.

Ao Professor Cláudio Frankenberg pelas preciosas contribuições.

Aos meus familiares, amigos e em especial ao Leandro pelo amor, apoio e compreensão.

RESUMO

A biosorção foi utilizada como método de remoção dos metais cromo e ferro em soluções sintéticas e também em efluente real da indústria de galvanoplastia. A remoção dos metais foi feita com a utilização de um bioadsorvente alternativo proveniente da pinha da árvore *Araucaria angustifolia*. Este material é de baixo custo, pois se trata de um resíduo proveniente da coleta do pinhão que é um alimento bastante consumido na região sul do Brasil. O planejamento de experimentos foi utilizado como uma ferramenta de otimização dos testes de remoção com o objetivo de avaliar, de maneira mais rápida e de mais baixo custo, as variáveis mais significativas no processo de biosorção dos metais cromo e ferro. A caracterização do material, na forma sólida e na forma de extratos líquidos, foi realizada utilizando técnicas como microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de infravermelho e UV-VIS, cromatografia iônica, área superficial BET, difração de RX, espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X – XPS, entre outras. O material também foi analisado através de parâmetros físicos e químicos como cor, pH, condutividade elétrica, DQO e outras. Os ensaios e análises de caracterização permitiram conhecer a estrutura e algumas propriedades dos componentes da pinha da árvore *Araucaria angustifolia* propiciando compreender os mecanismos de remoção dos metais pesados testados. Os testes indicaram que a remoção do cromo hexavalente ocorre por reação de oxidação-redução convertendo-o a Cr(III) e a remoção do cromo trivalente e ferro total ocorre provavelmente por biosorção. Os testes em soluções sintéticas demonstraram que o adsorvente testado tem potencial para remoção dos metais cromo e ferro, sendo que as variáveis testadas têm grande influência no processo de adsorção. Os testes em efluente real confirmaram a capacidade de remoção dos metais testados em soluções sintéticas apresentando eficiência de remoção maior que 99% para o cromo hexavalente e também atendendo os limites estabelecidos pela legislação ambiental para estes metais.

ABSTRACT

The biosorption was used as a method of removal of metals chromium and iron in synthetic solutions and also in effluent from a galvanoplasty industry. The removal of metals was made using an alternative biosorbent from cones of the tree *Araucaria angustifolia*. This material is low-cost because it is a waste from the collection of pinhão which is a food consumed in the southern region of Brazil. The planning of experiments was used as a tool for optimizing the removal tests in order to assess, on a faster and lower cost ways, the most significant variables in the process of biosorption of metals chromium and iron. The characterization of the material in solid form and in the form of liquid extracts, was performed using techniques such as scanning electron microscopy, infrared spectroscopy and UV-VIS, ion chromatography, surface area – BET, X ray diffraction, X ray photoelectron spectroscopy – XPS, among others. The material was also examined by physical and chemical parameters such as color, pH, electrical conductivity, COD and others. Tests and analyses of characterization allowed to know the structure and properties of some components of the cones of *Araucaria angustifolia* tree providing understand the mechanisms of removal of the heavy metals tested. The tests indicated that the removal of hexavalent chromium occurs by oxidation-reduction reaction converting it to Cr (III) and the removal of trivalent chromium and iron total is probably by biosorption. Tests showed in synthetic solutions in the adsorbent tested has the potential for removal of metals chromium and iron, and the variables tested have great influence in the adsorption process. Tests on effluent confirmed the ability of removal of metals tested on synthetic solutions featuring removal efficiency of greater than 99% for the Cr(VI) and also respecting the standards values set by environmental legislation for these metals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Expressão gráfica da isoterma de adsorção de Cr(III) pela biomassa pó da casca de coco verde <i>Cocos nucifera</i>	28
Figura 2 – Mecanismo proposto para biosorção de Cr(VI) por biomassa morta	33
Figura 3 – Árvore <i>Araucaria angustifolia</i> adulta.....	36
Figura 4 – Ramos de <i>Araucaria angustifolia</i>	37
Figura 5 – Pinha da <i>Araucaria angustifolia</i>	37
Figura 6 – Distribuição dos componentes da pinha da <i>Araucaria angustifolia</i>	37
Figura 7 – Componentes da pinha da <i>Araucaria angustifolia</i>	38
Figura 8 – Unidades de celubiose.....	40
Figura 9 – Ligações entre as cadeias de celulose	41
Figura 10 – Espectro na região do infravermelho da celulose pura.....	41
Figura 11 – Fluxograma da metodologia aplicada	46
Figura 12 – Liquidificador industrial (marca Visa) utilizado na trituração do material para posterior peneiramento.....	48
Figura 13 – Peneiras de cobre utilizadas na separação granulométrica do material triturado.....	48
Figura 14 – Mesa agitadora (marca Nova Técnica) utilizada para os testes	58
Figura 15 – Cor resultante na água deionizada após contato com três tipos de resíduos da <i>Araucaria angustifolia</i> e posterior filtração em filtro quantitativo.	64
Figura 16 – Cor resultante na água deionizada após contato com três tipos de resíduos da <i>Araucaria angustifolia</i> e posterior filtração em dois tipos de filtro.....	65
Figura 17 – DQO resultante na solução após contato com três tipos de resíduos da <i>Araucaria angustifolia</i> e filtração em dois tipos de filtro.....	67

Figura 18 – Espectro resultante das soluções em (a) pH 2 e (b) pH 6 após contato com três tipos de resíduos da <i>Araucaria angustifolia</i> , filtração em filtro 0,22µm e caminho ótico de 1 cm.....	70
Figura 19 – Absorção a 254 nm resultante da solução após contato com três tipos de resíduos da <i>Araucaria angustifolia</i> , filtração em filtro 0,22µm e caminho ótico de 1 cm.....	71
Figura 20 – Concentração de (e) sódio na solução após contato entre os três tipos de materiais da pinha e água deionizada com pH ajustado para 2.....	74
Figura 21 – Ânions orgânicos e inorgânicos após contato entre as escamas e água ultrapura com pH 6 e água deionizada acidificada até pH 2.....	76
Figura 22 – Concentração de fenol total resultante na solução após contato com três tipos de resíduos da <i>Araucaria angustifolia</i> e filtração em filtro quantitativo	78
Figura 23 – Espectro de infravermelho do pó da escama com tamanho de partícula menor que 250 µm.....	80
Figura 24 – IV comparativo entre escama pura (linha preta), escama após contato com efluente real (linha vermelha) e escama após contato com água deionizada acidificada (linha azul)	81
Figura 25 – MEV dos componentes da pinha com tamanho de partículas de até 250 µm.....	83
Figura 26 – MEV do carvão ativado comercial com tamanho de partículas de até 250 µm.....	84
Figura 27a – MEV (SE) da escama com tamanho de partículas de até 250 µm após contato com efluente real	85
Figura 27b – MEV (BSE) da escama com tamanho de partículas de até 250 µm após contato com efluente real	85
Figura 28 – MEV com detalhamento da superfície escura mostrada na imagem da figura 27b.....	86
Figura 29 – MEV com detalhamento da superfície clara mostrada na imagem na figura 27b.....	86
Figura 30a – EDS típico da escama da pinha	87

Figura 30b – EDS típico da escama da pinha após contato com efluente real.....	87
Figura 31 – Gráficos P/P_0 obtidos na análise de área superficial pelo método BET de (a) escama e (b) carvão ativado comercial com tamanhos de partículas menores que 250 μm	89
Figura 32 – Difratogramas de raios X das escamas antes e após contato com solução sintética contendo cromo(VI)	90
Figura 33 – Espectro obtido por XPS da escama antes e após contato com solução sintética contendo cromo(VI)	91
Figura 34 – Variação da concentração de Cr(VI) em solução com o tempo de contato (min) por diferentes tipos de componentes da pinha de tamanho de partícula: (a) < 355 μm ; (b) 355 μm - 710 μm ; (c) 1000 μm - 2000 μm	95
Figura 35 – Variação da concentração de cor com o tempo de contato (min) por diferentes tipos de componentes da pinha de tamanho de partícula: (a) < 355 μm ; (b) 355 μm - 710 μm ; (c) 1000 μm - 2000 μm	97
Figura 36 – Redução de Cr(VI) do efluente real com o tempo de contato por dois componentes da pinha	98
Figura 37 – Remoção de cor do efluente real com o tempo de contato por dois componentes da pinha	99
Figura 38 – Curvas de equilíbrio para as escamas da pinha e o carvão ativado...	100
Figura 39 – Efeitos significativos na remoção por biosorção do cromo (VI)	103
Figura 40 – Efeitos significativos na remoção por biosorção do ferro (III)	103
Figura 41 – Superfície de resposta – remoção de cromo(VI).....	106
Figura 42 – Superfície de resposta – remoção de ferro(III).....	107
Figura 43 – Remoção de cromo(VI) e ferro total do efluente real com uso de 1 g L^{-1} de adsorvente com tamanho da partícula < 710 μm	110
Figura 44 – Remoção de cromo(VI) e ferro total do efluente real com uso de 3 g L^{-1} de adsorvente com tamanho da partícula < 710 μm	110
Figura 45 – Remoção de cromo(VI) e ferro total do efluente real com uso de 1 g L^{-1} de adsorvente com tamanho da partícula < 250 μm	111

Figura 46 – Remoção de cromo(VI) e ferro total do efluente real com uso de 3 g L ⁻¹ de adsorvente com tamanho da partícula < 250 µm.....	111
Figura 47 – DQO resultante na água deionizada ao simular teste de remoção com dosagem de adsorvente de 3 g L ⁻¹ e após filtração em filtro quantitativo	113
Figura 48 – Redução do Cr(VI) em solução após contato com o extrato e com o sólido da escama da pinha.....	117
Figura 49 – Remoção de cromo(VI) do efluente real com uso dos adsorventes escama da pinha e carvão ativado.....	119
Figura 50 – Remoção de ferro total do efluente real com uso dos adsorventes escama da pinha e carvão ativado.....	119
Figura 51 – Esquema do processo de tratamento para remoção de Cr(VI), Cr(III) e ferro total em efluente de galvanoplastia incluindo possíveis melhorias para aumentar a qualidade do efluente final	124

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Produção da extração de pinhão dos Estados da Região Sul, Região Sudeste e do Brasil (t)	38
Tabela 2 – Composição química aproximada dos constituintes de madeiras de coníferas, folhosas e gramíneas.....	40
Tabela 3 – Caracterização de materiais adsorventes	42
Tabela 4 – Ensaio e análises de caracterização do material adsorvente	49
Tabela 5 – Equipamentos e métodos analíticos utilizados para caracterização do material adsorvente	50
Tabela 6 – Métodos analíticos empregados nas análises físico-químicas dos efluentes e das soluções sintéticas.....	53
Tabela 7 – Definição dos níveis das variáveis controláveis.....	55
Tabela 8 – Planejamento dos testes de remoção do Cr(VI) em solução sintética ...	57
Tabela 9 – Planejamento dos testes de remoção do Fe(III) em solução sintética ...	57
Tabela 10 – Dados das técnicas de análise de cromo(VI), cromo total e ferro total por espectroscopia	59
Tabela 11 – Condições para realização dos testes de remoção de metais em solução sintética.....	60
Tabela 12 – Condições para realização dos ensaios de remoção de metais em efluente real e faixa de variação da concentração dos metais e acidez do efluente.....	61
Tabela 13 – Resultados de cor após contato dos materiais com água ultrapura em pH 6	66
Tabela 14 – Carbono orgânico e inorgânico medido nos extratos provenientes do contato entre as escamas e água deionizada com pH ajustado para ácido e neutro.....	68
Tabela 15 – Resultados da absorção na região UV após contato dos materiais com água ultrapura (pH 6) e solução acidificada (pH 2)	71

Tabela 16 – Área superficial específica BET dos componentes da pinha da árvore <i>Araucária angustifolia</i> com tamanho de partícula de até 250 µm.....	88
Tabela 17 – Teor de cinzas e matéria orgânica (base seca) calculada por diferença dos resíduos da pinha da <i>Araucaria angustifolia</i> e do carvão ativado comercial.....	92
Tabela 18 – Comparativo da composição de extraíveis, cinzas e matéria orgânica da escama da pinha expressos em base sólida seca (mg g ⁻¹)	93
Tabela 19 – Comparativo de desempenho de diferentes adsorventes na remoção de Cr(VI)	101
Tabela 20 – Testes de remoção de cromo(VI) seguindo um planejamento fatorial completo	104
Tabela 21 – Testes de remoção de ferro(III) seguindo um planejamento fatorial completo	106
Tabela 22 – Caracterização do efluente bruto da indústria metalúrgica	108
Tabela 23 – Testes de remoção de Cr(VI) e Fe total em efluente real com uso do adsorvente escama da pinha.....	112
Tabela 24 – Testes de interferência entre cromo e ferro após testes de remoção	114
Tabela 25 – Redução do cromo hexavalente para três diferentes níveis de concentração pela matéria orgânica dos extratos provenientes das escamas da pinha em meio ácido e meio neutro após diversos tempos de contato	116
Tabela 26 – Comparativo da diminuição da concentração de Cr(III) e ferro total após remoção de Cr(VI) pela escama da pinha em efluente real	118
Tabela 27 – Comparativo entre tratamentos do efluente industrial com metabissulfito de sódio, escama da pinha e carvão ativado comercial	120
Tabela 28 – Remoção de Cr(III) em solução sintética de Cr(III) e efluente real (após redução de Cr(VI)) com o uso de escamas da pinha em diversos tempo de contato.....	122
Tabela 29 – Remoção de Cr(III) em efluente real (após redução de Cr(VI)) com o uso de escamas da pinha por diversos tempos de contato e diversas dosagens	123

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- BET – Isoterma de Brunauer, Emmett, Teller
- BSE – Detector de Elétrons Retroespalhados do inglês *Back Scattered Electrons*
- Cl – Cromatografia Iônica
- Ci – Carbono Inorgânico
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
- CONSEMA – Conselho Estadual do Meio Ambiente
- COT – Carbono Orgânico Total
- Cz – Teor de Cinzas
- DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio
- DQO – Demanda Química de Oxigênio
- DRX – Difração de Raios X
- EDS – Espectrometria de Energia Dispersiva por raio X do inglês *Energy Dispersion Spectroscopy*
- FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*
- LD – Limite de Detecção
- LQ – Limite de Quantificação
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- NBR – Norma Brasileira
- nd – nada detectado
- RMN – Ressonância Magnética Nuclear
- RPM – Rotações Por Minuto
- RX – Raio X
- SE – Elétrons Secundários do inglês *Secondary Electrons*
- tr – tempo de retenção
- UV – VIS – Espectroscopia Molecular Eletrônica Ultravioleta – Visível
- XPS – Espectroscopia de Fotoelétron por raio X do inglês *X ray Photoelectron Spectroscopy*

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 Objetivo geral.....	19
1.2 Objetivos específicos.....	19
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	20
2.1 Considerações iniciais.....	20
2.2 Remoção de metais pesados em efluentes líquidos.....	20
2.3 Físico-química de superfícies	23
2.3.1 Processo de adsorção	23
2.3.2 Isotermas de adsorção	24
2.3.2.1 <i>Isoterma de Langmuir</i>	25
2.3.2.2 <i>Isoterma de Freundlich</i>	25
2.3.2.3 <i>Isoterma BET</i>	26
2.3.3 Fatores que influenciam a adsorção	28
2.3.4 Adsorventes.....	28
2.3.4.1 <i>Carvão ativado</i>	29
2.3.4.2 <i>Biosorventes</i>	30
2.3.4.2.1 <i>Resíduos da pinha</i>	34
2.4 <i>A Araucaria angustifolia</i>	35
2.5 Caracterização de materiais biosorventes.....	39
2.6 Gerenciamento de resíduos sólidos de processos de biosorção	43
3 MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1 Caracterização do material adsorvente.....	45
3.1.1 Preparo.....	47
3.1.2 Caracterização do adsorvente sólido e do extrato	48
3.2 Amostras para biosorção de metais.....	51
3.2.1 Soluções sintéticas e reagentes.....	52
3.2.2 Efluente real	52
3.3 Testes preliminares	54
3.4 Planejamento experimental	54

3.5 Testes de biosorção de metais	58
3.5.1 Análises químicas.....	58
3.5.2 Testes com solução sintética	60
3.5.3 Testes de interferência.....	60
3.5.4 Testes com efluente real	61
3.6 Testes comparativos	61
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
4.1 Resultados da caracterização do material adsorvente	63
4.1.1 Caracterização do extrato	63
4.1.1.1 Cor.....	63
4.1.1.2 Demanda Química de Oxigênio - DQO.....	66
4.1.1.3 Carbono orgânico e inorgânico	68
4.1.1.4 Absorção UV-VIS.....	69
4.1.1.5 Cátions e ânions extraíveis e analisados por cromatografia iônica.....	72
4.1.1.5.1 Cátions inorgânicos	72
4.1.1.5.2 Ânions orgânicos e inorgânicos	75
4.1.1.6 Fenol total	77
4.1.2 Caracterização do sólido.....	78
4.1.2.1 Espectroscopia vibracional – Infravermelho - IV.....	79
4.1.2.2 Microscopia eletrônica de varredura - MEV.....	82
4.1.2.3 Microanálise com uso de MEV/EDS	84
4.1.2.4 Área superficial específica - BET	88
4.1.2.5 Difração de raios X - DRX.....	89
4.1.2.6 Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X - XPS	91
4.1.2.7 Teor de cinzas - Cz.....	92
4.1.3 Comparativo das caracterizações dos componentes da pinha	93
4.2 Resultados dos testes de biosorção de metais	94
4.2.1 Resultados dos testes preliminares.....	94
4.2.1.1 Remoção de Cr(VI) em soluções sintéticas.....	94
4.2.1.1.1 Interferência da cor no efeito final do processo de remoção de Cr(VI) das soluções sintéticas.....	96
4.2.1.2 Remoção de Cr(VI) em efluente real	98
4.2.1.3 Verificação do tempo de equilíbrio.....	99

4.2.1.4 Comparativo entre materiais adsorventes	100
4.2.2 Resultados dos testes com solução sintética	102
4.2.3 Resultados dos testes com efluente real.....	108
4.2.3.1 Caracterização do efluente real	108
4.2.3.2 Testes de remoção de metais no efluente real.....	109
4.3 Efeitos do tratamento.....	113
4.3.1 Carga orgânica	113
4.3.2 Interferência do ferro(III) e ferro(II) na remoção do cromo hexavalente.....	114
4.3.3 Interferência da matéria orgânica solúvel na remoção do cromo hexavalente.....	115
4.3.4 Interferência do ferro total na remoção do cromo trivalente.....	117
4.4 Resultados dos testes comparativos	118
4.4.1 Cinética de bio-redução/biosorção dos metais.....	118
4.4.2 Comparativo de remoção dos metais	120
4.5 Melhorias no tratamento com uso das escamas	121
5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....	125
5.1 Conclusões	125
5.2 Sugestões para trabalhos futuros	126
REFERÊNCIAS	127
APÊNDICE A – ESPECTRO DE IV DA CASCA COZIDA.....	136
APÊNDICE B – ESPECTRO DE IV DA CASCA CRUA	137
APÊNDICE C – GRÁFICOS DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA BET	138
APÊNDICE D – COMPARATIVO DAS CARACTERIZAÇÕES DOS COMPONENTES DA PINHA EM BASE SÓLIDA SECA.....	139
ANEXO A – RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357 – CLASSIFICAÇÃO DE ÁGUAS E LIMITES DE EMISSÃO PARA EFLUENTES LÍQUIDOS - LEGISLAÇÃO FEDERAL....	140
ANEXO B – RESOLUÇÃO CONSEMA Nº 128 – LIMITES DE EMISSÃO PARA EFLUENTES LÍQUIDOS – LEGISLAÇÃO ESTADUAL	141
ANEXO C – DIAGRAMAS DE DISTRIBUIÇÃO DE ESPÉCIES EM FUNÇÃO DO PH E EQUAÇÕES DAS ESPÉCIES DE CROMO EM SOLUÇÃO	142
ANEXO D – EQUAÇÕES DE CROMO EM CONTATO COM COMPOSTOS ORGÂNICOS.....	144

ANEXO E – DIAGRAMAS DE DISTRIBUIÇÃO DE FRAÇÕES DE CROMO COM ESPÉCIES DOMINANTES EM FUNÇÃO DO PH	145
ANEXO F – PARÂMETROS DOS MÉTODOS UTILIZADOS NA CROMATOGRAFIA IÔNICA	146

1 INTRODUÇÃO

Atualmente um dos problemas mais graves relacionados à poluição ambiental é a contaminação da água através de efluentes industriais com concentrações de metais pesados acima do estabelecido pela Legislação vigente. Quando essa concentração excede o valor máximo permitido, podem ocorrer vários danos à saúde dos seres vivos. Sendo assim, é muito importante a utilização de processos que minimizem esses danos.

Diversos métodos podem ser empregados no tratamento de efluentes contendo metais pesados, entre eles, pode-se citar a precipitação química, processos de filtração com membranas e os processos de adsorção, onde convencionalmente usa-se carvão ativado ou zeólitas como adsorventes.

O processo de adsorção tem sido amplamente estudado, entretanto o alto custo dos materiais encontrados comercialmente justifica a pesquisa para desenvolvimento de novos materiais de mais baixo custo. Esse é o caso dos resíduos da *Araucaria angustifolia* que podem tornar-se úteis ao serem empregados na remoção de metais pesados em efluentes líquidos.

A *Araucaria angustifolia*¹ é uma árvore nativa da região sul do Brasil, seu fruto, a pinha, contém de 10 a 150 sementes – os conhecidos pinhões – que são muito nutritivos, servindo de alimento a aves, animais selvagens e ao Homem. O pinhão vem sendo coletado, comercializado e consumido na região sul e expressivamente em todo o estado do Rio Grande do Sul, mas lamentavelmente pouco se conhece sobre o aproveitamento dos resíduos da pinha.

Entretanto, o efetivo aproveitamento de resíduos dessa espécie nativa poderá estimular a sua preservação contribuindo com a manutenção da biodiversidade e colaborando com a prática do manejo sustentável.

¹ Nome científico completo: *Araucaria angustifolia* (Bertoloni) Otto Kuntze 1898

1.1 Objetivo geral

Esse trabalho tem como objetivo geral testar o emprego de um material alternativo na remoção de metais pesados em efluentes líquidos de galvanoplastia, utilizando-se para isto as escamas da pinha da árvore *Araucaria angustifolia*.

1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são os seguintes:

- Caracterizar os extratos e os sólidos provenientes dos componentes da pinha através de métodos que possibilitem o conhecimento de sua estrutura e propriedades;
- Testar condições ótimas de remoção dos metais pesados cromo(VI) e ferro(III) em soluções sintéticas utilizando as escamas da pinha como biosorvente e aplicando os princípios do planejamento experimental;
- Testar remoção dos metais cromo(VI), cromo(III) e ferro total em efluente real do processo de cromagem da indústria metalúrgica com vistas ao atendimento da legislação ambiental e também realizando um comparativo com carvão ativado comercial e o processo tradicional de precipitação.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Considerações iniciais

Da pedra lascada como instrumento de sobrevivência às pedras preciosas usadas como adorno, os materiais têm inevitavelmente estado sempre presentes na vida do Homem. Entretanto com o crescimento da população humana a ciência dos materiais tem um papel importante no desenvolvimento de tecnologias para a implementação de novos materiais, a fim de suprir carências e minimizar impactos ambientais provocados pelas atividades humanas.

A utilização de um material que é um resíduo, em atividades de controle ambiental, como por exemplo, na remoção de metais pesados em efluentes líquidos, dá utilidade nobre a um material que seria descartado.

2.2 Remoção de metais pesados em efluentes líquidos

A expressão “metais pesados” engloba um grupo de metais, semi-metais e até não metais, no caso do selênio, que normalmente encontram-se associados à poluição, à contaminação e toxicidade. Essa classificação inclui também alguns elementos essenciais aos seres vivos, como por exemplo cobre, manganês, zinco, cobalto e molibdênio e não essenciais com cádmio, chumbo, mercúrio, arsênio, titânio e vanádio (ARAÚJO e SOBRINHO, 2000).

Sendo os compostos de metais pesados reconhecidamente tóxicos e alguns deles cancerígenos, os mesmos afetam a qualidade dos recursos hídricos e do ambiente quando lançados através de efluentes sem o devido tratamento.

A indústria metalúrgica produz, como consequência de seus processos, significativas quantidades de efluentes líquidos com concentrações de metais pesados bem superiores aos padrões de lançamento exigidos pela legislação. Entre

esses metais destaca-se o cromo ou crômio² como o maior componente poluidor por estar predominantemente na forma hexavalente. O ferro, embora em menores concentrações, também está presente neste tipo de efluente.

De acordo com De Filippis e Pallaghy (1994) apud Ahalya et al. (2005) o efluente bruto de indústria de eletrodeposição contém aproximadamente 100 mg L⁻¹ de Cr(VI), sendo este valor maior que os limites ambientais permitidos. Kongsricharoen (1994) apud Babel e Kurniawan (2004) relatam que a concentração de Cr(VI) em efluentes da indústria metalúrgica de Bangkok é aproximadamente 25 mg L⁻¹. Estes dados reais confirmam a necessidade de tratamento adequado aos efluentes líquidos originados por este tipo de indústria.

De acordo com o CONAMA N^o 357 (2005) os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direto ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta resolução e em outras normas aplicáveis. Para o cromo total, o valor máximo permitido para lançamento de efluente contendo este metal é de 0,5 mg L⁻¹ e para o ferro o valor máximo permitido para lançamento de efluente é de 15,0 mg L⁻¹ de ferro dissolvido.

A legislação ambiental do CONSEMA N^o 128 (2006) estabelece, entre outros parâmetros, como limite para cromo total o valor de 0,5 mg L⁻¹ e para cromo hexavalente o valor de 0,1 mg L⁻¹. Para ferro total o valor é de 10 mg L⁻¹, sendo então os limites estaduais mais restritivos que os limites nacionais para lançamento de efluentes contendo esses metais. Nos anexos A e B deste trabalho encontram-se as legislações ambientais do CONAMA N^o 357 (2005) e do CONSEMA N^o 128 (2006), respectivamente.

De acordo com Lundgren et al. (1986); Volesky (1990a) e Raraz (1995) apud Schneider (1995), os possíveis mecanismos pelos quais pode ocorrer a retenção de metais pesados são: (a) ingestão ou aprisionamento por cílios e flagelos ou outras estruturas extracelulares, (b) transporte ativo de íons, (c) troca iônica, (d)

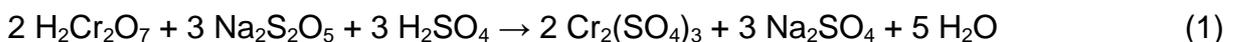
² As formas cromo ou crômio estão registradas no dicionário de Ferreira (2004) podendo ser igualmente usadas.

complexação, (e) adsorção eletrostática, (f) quelação, (g) precipitação e (h) cristalização.

A remoção dos metais contaminantes geralmente é realizada por precipitação química, embora este método seja relativamente simples e econômico, gera um grande volume de lodo e pode apresentar concentrações residuais de metais acima das normas de lançamento vigentes, sendo necessária a aplicação de um processo complementar para o polimento final do efluente (SCHNEIDER e RUBIO, 2003).

A indústria metalúrgica ao gerar águas contendo cromato, em grande parte proveniente das etapas de eletrodeposição, realiza normalmente o tratamento por adição de metabissulfito de sódio como agente redutor inorgânico em condições ácidas.

A precipitação química para remoção de cromo hexavalente, é um tratamento que consiste em reduzir o cromo hexavalente a cromo trivalente em pH inferior a 3 a fim de assegurar reação completa. Essa reação é muito rápida, completando-se em poucos minutos e resultando em efluentes incolores e de baixa turbidez. Por este método de tratamento, 1 mg L⁻¹ de cromo necessita de: 2,81 mg L⁻¹ de metabissulfito de sódio (97,5%); 1,52 mg L⁻¹ de ácido sulfúrico e 2,38 mg L⁻¹ de Ca(OH)₂ (90 %) e como subprodutos deste tratamento são produzidos 1,98 mg L⁻¹ de hidróxido de cromo(III) que é o lodo e 1,84 mg L⁻¹ de sulfato de cálcio solúvel. As equações 1 e 2 descrevem este tratamento (BRAILE e CAVALCANTI, 1979).



Devido às limitações da precipitação química principalmente pelo fato dos efluentes tratados por este método não poderem ser recirculados devido ao teor de sais dissolvidos, principalmente sódio, o processo de sorção tem sido uma das opções estudadas para a remoção de metais pesados no tratamento de efluentes. Materiais alternativos têm sido testados, tais como, minerais, microorganismos, algas e biomassas diversas.

Em função dos objetivos deste trabalho a ênfase dos fundamentos teóricos será dada para os materiais biosorventes, porém a físico-química de superfícies será primeiramente discutida.

2.3 Físico-química de superfícies

De acordo com Weber (1972) apud Schneider (1995) o termo sorção é aplicado genericamente para caracterizar processos de absorção e adsorção. Sendo que:

Absorção – processo de acumulação pela interpenetração de um soluto em outra fase. É um processo ativo, por exemplo, mecanismo metabólico.

Adsorção – processo de acumulação de um soluto em uma superfície ou interface. É um processo passivo puramente físico-químico.

2.3.1 Processo de adsorção

A adsorção ocorre quando uma molécula de soluto, presente em uma solução, acumula-se na superfície de um sólido devido às forças de superfície não balanceadas. Este fenômeno acontece quando a superfície é posta em contato com a solução. O sólido é denominado adsorvente e a solução que começa a ser adsorvida é o adsorbato. A capacidade de adsorção é diretamente relacionada com a superfície total do adsorvente, pois quanto maior é a superfície, mais forças não balanceadas são disponíveis para adsorção (RAMALHO, 1977).

A adsorção pode ser de dois tipos: adsorção física ou adsorção química.

A adsorção física ou interações de Van der Waals são de longo alcance, mas fracas. A entalpia da adsorção física é insuficiente para romper as ligações químicas, e por isso uma molécula fisicamente adsorvida retém a sua identidade, embora possa ser deformada pela presença dos campos de força da superfície (SEADER, 1998).

Quando a adsorção ocorre por processo químico as moléculas unem-se à superfície do adsorvente por ligações químicas, usualmente covalentes, e tendem a se acomodar em sítios que propiciem o número de coordenação máximo com o substrato. A entalpia de adsorção química é muito maior do que a da adsorção física. Exceto em casos especiais, a adsorção química é um processo exotérmico (SEADER, 1998).

A adsorção reduz o desequilíbrio das forças atrativas que existem na superfície do sólido e, portanto reduz a energia livre superficial de um sistema heterogêneo (HEALD e SMITH, 1974 apud AMARAL 1984).

De acordo com Gomide (1980) a quantidade total adsorvida normalmente varia entre 5 e 30 % do peso do sólido adsorvente, podendo chegar excepcionalmente a 50 %.

O estudo teórico da adsorção em solução deve sempre levar em conta a competição entre soluto e solvente para com os pontos de adsorção (SHAW, 1975 apud AMARAL, 1984) o que se torna mais complexo quando se tem mais de um soluto presente (AMARAL, 1984).

Os aspectos químicos, físicos e cinéticos envolvidos podem auxiliar na caracterização do mecanismo de sorção.

De acordo com Rönnholm et al. (2001) apud Madeira (2003) a oxidação de Fe(II) sobre carvão ativado acontece superficialmente onde oxigênio é dissociativamente adsorvido. Os íons Fe(II) doam um elétron para o oxigênio adsorvido que reage com um íon H^+ formando uma hidroxila superficial e liberando água. Duas hidroxilas superficiais formam uma molécula de água deixando um oxigênio e um sítio desocupado na superfície do carvão ativado.

2.3.2 Isotermas de adsorção

O equilíbrio de adsorção é atingido quando a concentração do soluto na solução está em balanço dinâmico com a superfície do sólido adsorvente. As relações do equilíbrio entre adsorvente e adsorbato são descritas pelas isotermas de adsorção.

As isotermas podem ser determinadas a partir de experimentos em que a massa do material adsorvente é agitada em um volume de uma solução com concentração inicial de soluto em uma determinada temperatura após um tempo até o equilíbrio.

A seguir serão apresentadas expressões matemáticas que podem descrever dados experimentais.

2.3.2.1 *Isoterma de Langmuir*

A isoterma de Langmuir descreve a adsorção como homogênea assumindo que todos os sítios do adsorvente tem mesma afinidade com o adsorbato.

De acordo com Mohan e Pittman Jr. (2006) a isoterma de Langmuir pode ser descrita conforme a equação 3.

$$q_e = \frac{Q^0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (\text{forma não linear}) \quad (3)$$

Onde:

q_e = quantidade de soluto adsorvido por unidade de peso do adsorvente (mg g⁻¹)

C_e = concentração de equilíbrio do soluto na solução (mg L⁻¹)

Q^0 = capacidade de adsorção na monocamada (mg g⁻¹)

b = constante relacionada com a energia livre de adsorção (adimensional)

2.3.2.2 *Isoterma de Freundlich*

A isoterma de Freundlich descreve a adsorção como heterogênea não assumindo a existência de apenas uma monocamada.

De acordo com Mohan e Pittman Jr. (2006) a isoterma de Freundlich pode ser descrita conforme as equação 4.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{forma não linear}) \quad (4)$$

Onde:

q_e = quantidade de soluto adsorvido por unidade de peso do adsorvente (mg g⁻¹)

C_e = concentração de equilíbrio do soluto na solução (mg L⁻¹)

K_F = constante indicativa da capacidade de adsorção relativa do adsorvente (mg g⁻¹)

$1/n$ = constante indicativa da intensidade da adsorção (adimensional)

2.3.2.3 Isoterma BET

A isoterma BET (Brunauer, Emmett, Teller) assume a partição dos componentes entre as fases líquida e sólida. Esta isoterma assume a adsorção por multicamadas.

De acordo com Mohan e Pittman Jr. (2006) a isoterma BET pode ser descrita conforme as equação 5.

$$q_e = \frac{B C Q^0}{(C_s - C) [1 + (B - 1) (C / C_s)]} \quad (\text{forma não linear}) \quad (5)$$

Onde:

q_e = quantidade de soluto adsorvido por unidade de peso do adsorvente (mg g⁻¹)

B = constante relacionada com a energia de interação com a superfície (adimensional)

C = concentração de equilíbrio do adsorbato na solução (mg L^{-1} ou mol L^{-1})

Q^0 = número de mols do adsorbato por unidade de peso do adsorvente para formar a monocamada (mol g^{-1})

C_s = concentração de saturação do adsorbato (mg L^{-1})

A expressão gráfica da isoterma é geralmente uma hipérbole com o valor da captura da biomassa e uma aproximação do valor da completa saturação do material adsorvido a altas concentrações (VOLESKY, 2004 apud HUAMÁN PINO, 2005). O valor da máxima capacidade de adsorção é uma característica importante para conhecer o desempenho da biomassa e ter sua caracterização, entretanto é aplicável a testes em soluções com altas concentrações do material a ser adsorvido.

A forma das isotermas de adsorção vai depender da natureza do adsorbato. Na isoterma linear a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto (DORNELLAS DE BARROS, 2000 apud HUAMÁN PINO, 2005).

A figura 1 apresenta a expressão gráfica da isoterma de adsorção para o Cr(III) proveniente de soluções sintéticas na faixa de concentração de 15 a 2.000 mg L^{-1} adsorvido pela biomassa pó da casca de coco verde (*Cocos nucifera*) na concentração de 5 g L^{-1} . O ensaio foi realizado na temperatura de 27 °C, com velocidade de agitação de 175 rpm, tamanho de partícula entre 200 e 297 μm em pH 7 (HUAMÁN PINO, 2005).

A forma gráfica da isoterma da figura 1 é favorável por ser do formato convexo, demonstrando que na medida em que os sítios disponíveis vão sendo preenchidos, fica cada vez mais difícil para as espécies do adsorbato encontrar um sítio vazio.

Vários adsorventes podem ser comparados baseados no percentual de remoção, entretanto as isotermas são mais precisas para comparação entre dois ou mais adsorventes por necessitarem de um número maior de medidas experimentais.

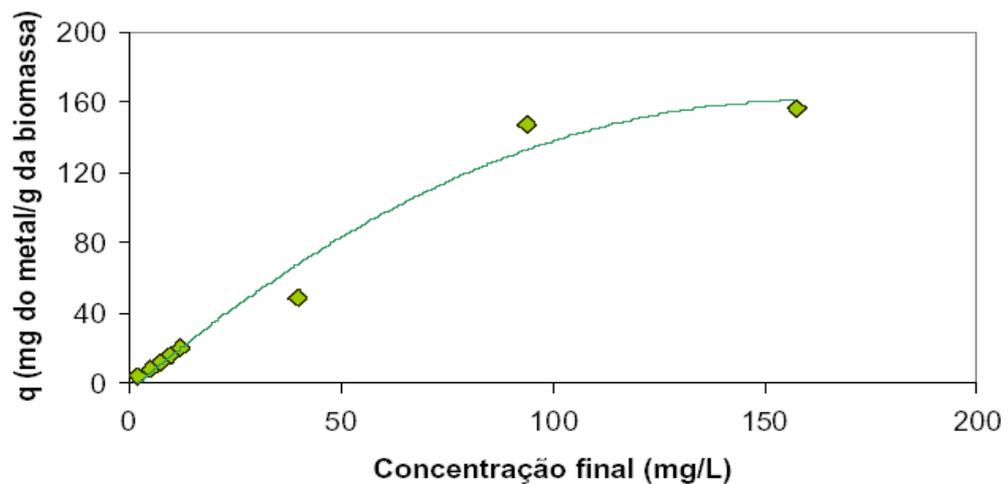


Figura 1 – Expressão gráfica da isoterma de adsorção de Cr(III) pela biomassa pó da casca de coco verde *Cocos nucifera*
 Fonte: HUAMÁN PINO (2005)

2.3.3 Fatores que influenciam a adsorção

A intensidade das forças de atração depende da natureza do sólido (principalmente das características da superfície) e do tipo das moléculas adsorvidas, além de variar com alguns outros fatores como temperatura, pressão e o processo empregado na fabricação do adsorvente (GOMIDE, 1980). Sendo assim muitos são os fatores que influenciam a adsorção como por exemplo área superficial, porosidade e granulometria do adsorvente; concentração de adsorbato, presença e natureza de outros solutos, pH da solução, temperatura e sistemas de contato.

2.3.4 Adsorventes

De acordo com Seader (1998) os quatro adsorventes mais usados comercialmente são, em ordem decrescente, carvão ativado, zeólitas (peneira molecular), sílica gel e alumina ativada.

Os melhores adsorventes são substâncias porosas que têm uma área superficial elevada para uma dada massa. Para aplicações tecnológicas, é desejável

que os materiais adsorventes tenham área superficial maior ou igual a $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (SCHNEIDER e RUBIO, 2003).

Neste trabalho a ênfase será dada para a sorção com uso de biosorventes, entretanto a fundamentação também apresentará informações de processo de sorção por carvão ativado.

2.3.4.1 Carvão ativado

Entre os melhores adsorventes conhecidos encontra-se o carvão ativado que pode ser produzido a partir de diversos tipos de matérias-primas vegetais, minerais e animais (GLASSTONE e LEWIS, 1965; HEALD e SMITH, 1974 apud AMARAL 1984).

De acordo com Seader (1998) o carvão é produzido em dois tipos: um tipo com grandes poros, com diâmetro maior que 3 nm e área superficial variando de 200 a $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, para aplicações em líquidos. E um outro tipo com pequenos poros, com diâmetro entre 1 e 2,5 nm e área superficial variando entre 400 e $1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, para aplicações de adsorção em gases.

Segundo Gomide (1980) o carvão para adsorção de gases é feito pela carbonização de materiais porosos, como casca de coco ou babaçu, diversos tipos de madeira, ou caroços de frutas. Depois da carbonização o carvão deve ser ativado por um processo de oxidação parcial. É comercializado sob a forma granular ou em “pellets” de 1,5 a 3 mm, com 50 a 60 % de porosidade e densidade entre 0,45 e 0,58 t m^{-3} . Seu emprego é grande em máscaras contra gases tóxicos. A reativação é feita por evaporação do adsorbato.

Jusoh et al. (2005) estudaram a remoção de Fe(II) com o uso de carvão ativado granulado, com tamanho de partículas de 850 a 1000 μm , em soluções sintéticas. Neste estudo a capacidade de adsorção de Fe(II) foi de $3,6 \text{ mg g}^{-1}$ de adsorvente. O processo de adsorção química foi dominante em relação ao processo de adsorção física, segundo os resultados dos estudos das isotermas.

Crini (2005) apud Mohan e Pittman Jr. (2006) destacam como desvantagens no uso de carvão ativado como adsorvente: o custo elevado (principalmente ao

e elevar a qualidade do carvão), a dependência do desempenho com o tipo de carvão usado, alto custo para reativação e perdas de carvão após cada reativação.

2.3.4.2 *Biosorventes*

De acordo com Huamán Pino (2005) a biomassa é toda matéria orgânica de origem vegetal, animal ou microbiana, incluindo os materiais procedentes de suas transformações naturais ou artificiais. A biomassa pode ser ativa cujas células vivas tem como vantagem uma variedade maior de mecanismos para acúmulo de metais ou inativa onde não há problemas relacionados à toxicidade dos metais dissolvidos e nem pelas condições de operação que podem ser adversas ao organismo vivo, como por exemplo o pH.

Vieira e Volesky (2000) citam que algas, cascas, fibras, serragens, fungos e bactérias são exemplos de biomassas que estão sendo testadas para a biosorção de metais. Este procedimento pode representar parte da solução para resolver o problema da poluição das águas pela contaminação através de metais pesados tóxicos oriundos das atividades humanas.

Uma grande variedade de biomassas inativas tem sido apresentada como materiais biosorventes alternativos para remoção de metais de efluentes industriais. Nesta revisão foi dada ênfase a trabalhos de remoção de metais utilizando biomassa inativa de vegetais.

Estudos recentes mostram que a biomassa morta de macrófitos aquáticos possui alta capacidade de acumular íons metálicos. Essas biomassas podem suportar vários ciclos de sorção e dessorção e podem ser usadas em processos similares aos utilizados para carvão ativado e resinas de troca iônica (SCHNEIDER e RUBIO, 2003).

Ucun et al. (2002) consideraram adequado, o uso de biomassa proveniente do *Pinus sylvestris*, para remoção de Cr(VI) de soluções aquosas. As condições ótimas de adsorção foram no tempo de 2 h, com concentração inicial de Cr(VI) de 150 mg L⁻¹, concentração de biosorvente de 1 g L⁻¹ e pH 1,0. Para estas condições o máximo de adsorção foi de 122,2 mg g⁻¹ e 81,47 % de eficiência de remoção.

Entretanto, testes com concentração inicial de Cr(VI) de 300 mg L⁻¹ o máximo de adsorção foi 201,8 mg g⁻¹ e 67,26 % de eficiência de remoção. O adsorvente foi testado com tamanho de partícula menor que 37 µm. Os testes foram realizados em batelada, com velocidade de agitação de 150 rpm e temperatura de 25°C.

Can et al. (2006) conseguiram 99,91 % de eficiência de remoção de Ni(II) em soluções sintéticas com o uso de biomassa *Pinus sylvestris* como adsorvente. Através do planejamento de experimentos com uso de fatorial completo 2³ foram encontradas as seguintes condições ótimas de adsorção: pH 6,17, massa de adsorvente de 18,8 g L⁻¹ e concentração inicial de Ni(II) de 11,175 mg L⁻¹.

Carvalho et al. (2006) testaram remoção de ferro em água de origem subterrânea por adsorção com materiais naturais a base de plantas (caules, folhas e raízes). Todos os adsorventes testados atingiram a saturação com um tempo inferior a 60 minutos. Os melhores valores de capacidade de adsorção foram de 0,59 a 0,82 mg g⁻¹. Os testes de remoção também revelaram a necessidade de tratamento dos materiais naturais a fim de incrementar suas capacidades de adsorção.

Cunha et al. (2006) mostraram que algas têm um grande potencial para o tratamento final de efluente líquido industrial contendo zinco. A capacidade máxima de adsorção foi 5,28 mg g⁻¹. Com o auxílio do planejamento experimental e uso de fatorial completo 2⁵ os melhores níveis foram: pH 6,0, tempo de contato de 6 h, agitação de 600 rpm, massa de adsorvente de 10 g L⁻¹ e tamanho de partícula do adsorvente menor que 297 µm.

Altundogan (2005) demonstra em seus testes preliminares que o processo de adsorção de Cr(VI), por resíduos obtidos na extração de açúcar da beterraba, ocorrem juntamente com um fenômeno de redução. O Cr(VI) reage com a matéria orgânica produzindo Cr(III) e produtos oxidados.

Ricordel et al. (2001), utilizaram carvão preparado de cascas de amendoim para adsorção dos metais Pb²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺ e Cd²⁺ com concentrações iniciais de 0,15 mM. Suas pesquisas demonstraram que Pb²⁺ foi o íon metálico com melhor afinidade com o adsorvente testado, em relação aos íons Zn²⁺, Ni²⁺ e Cd²⁺.

Kadirvelu e Namasivayam (2003), utilizaram carvão preparado de fibras de coco para adsorção de Cd²⁺ de soluções aquosas. A capacidade de adsorção foi de 93,4 mg de Cd²⁺ g⁻¹ em pH 5,0 e temperatura de 30 °C. Também realizaram estudos de desorção com ácido clorídrico diluído.

Acemioglu (2004) investigou a remoção de Fe(II) de soluções aquosas com o uso de resíduos provenientes da indústria de processamento da madeira, mais precisamente do gênero *pinus*. Foram usados 10 g L⁻¹ de biosorvente e obtidos valores de remoção de 65,62 %, sendo para esta eficiência a carga máxima de adsorção de 0,735 mg g⁻¹. A adsorção dos íons de Fe(II) da fase líquida para a fase sólida foi considerada uma reação reversível, ou seja, adsorção física. O adsorvente foi testado com tamanho de partícula menor que 149 µm.

Shukla et al. (2006) pesquisaram a remoção de Fe(II) em soluções aquosas com o uso de fibras de celulose. A capacidade máxima de remoção foi de 2,84 mg g⁻¹ com o uso de 20 g L⁻¹ de adsorvente. As fibras utilizadas tinham aproximadamente 1 cm de comprimento. O mecanismo de remoção proposto foi a troca iônica, conforme a equação 6.



Park et al. (2005) provaram que quando Cr(VI) é colocado em contato com substâncias orgânicas ou agentes redutores, especialmente em meio ácido, é facilmente ou espontaneamente reduzido a Cr(III). Eles mostraram que Cr(VI) pode ser reduzido a Cr(III) pelo contato com alga marrom *Ecklonia* na dosagem de 5 g L⁻¹ (24 h) ou na dosagem de 10 g L⁻¹ (12 h). O Cr(III) aparece parte em solução e parte ligado a biomassa. O Cr(III) ligado a biomassa pode ser identificado por espectroscopia de fotoelétrons por raio X (XPS). A figura 2 demonstra o mecanismo de biosorção de cromo hexavalente (PARK et al., 2005).

No mecanismo I (redução direta) o cromo(VI) é diretamente reduzido a cromo(III) na fase aquosa pelo contato com elétrons doadores da biomassa. O mecanismo II (redução indireta) consiste de três etapas: (1) ligação aniônica da espécie Cr(VI) com grupos de carga positiva presentes na superfície da biomassa; (2) redução do Cr(VI) a Cr(III) por grupos de elétrons doadores; (3) liberação do Cr(III) para fase aquosa ou complexação deste com grupos ligantes da biomassa.

Park et al. (2006) recomendam que em pesquisas de biosorção de Cr(VI) seja analisado Cr(VI) e Cr total em solução aquosa. Também recomendam checar o estado de oxidação do cromo ligado à biomassa. Isto se deve ao fato de que

pesquisadores muitas vezes atribuírem a remoção de Cr(VI) pela biomassa como adsorção aniônica não considerando que o Cr(VI) é facilmente ou espontaneamente reduzido a Cr(III) em contato com substâncias orgânicas. Sendo assim o mais provável mecanismo de remoção de Cr(VI) seja adsorção acompanhada de redução.

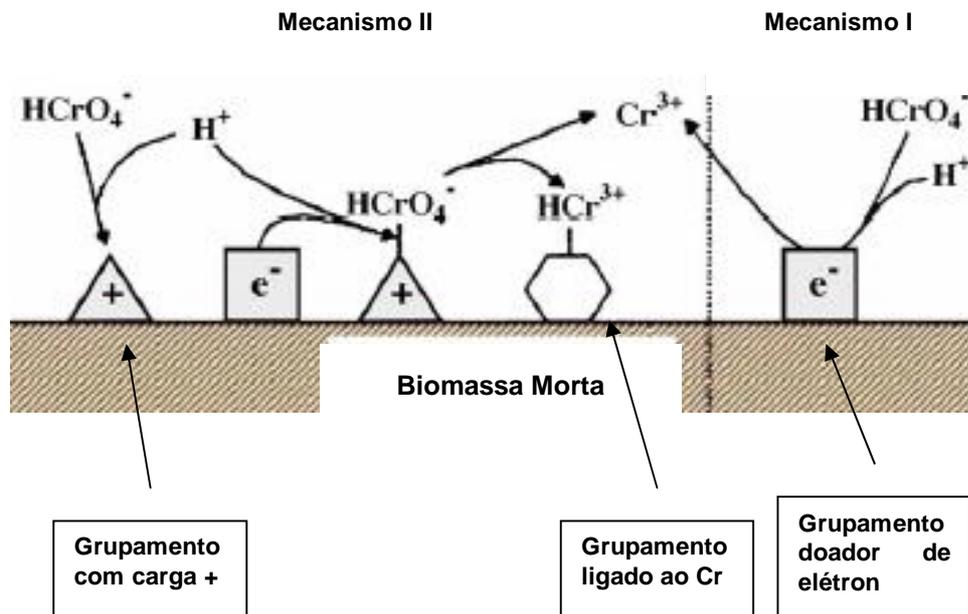


Figura 2 – Mecanismo proposto para biosorção de Cr(VI) por biomassa morta
Fonte: Park et al. (2005)

Han et al. (2007) investigaram o mecanismo de biosorção e bio-redução de Cr(VI) pela microalga isolada *Chlorella miniata* em soluções sintéticas contendo cromo hexavalente na faixa de 20 mg L^{-1} a 400 mg L^{-1} . O estudo indica que a remoção de Cr(VI) envolve biosorção e bio-redução, sendo então o Cr(VI) reduzido a Cr(III). Os testes de desorção indicaram que os sítios da biomassa são ocupados em sua maioria pelo Cr(III). O trabalho também cita que o mecanismo envolvido na remoção de Cr(VI) é complexo e depende das propriedades e da composição da biomassa.

A presença, a concentração e as formas de cromo dependem de diferentes parâmetros químicos e físicos e também de outros componentes em solução. No anexo C deste estudo são apresentados diagramas de distribuição de espécies em função do pH (MOHAN e PITTMAN Jr., 2006) e equações das espécies de cromo em

solução (PARK et al., 2004 e UYGUNER e BEKBOLET, 2004). No anexo D são apresentadas equações de cromo em contato com compostos orgânicos (MOHAN e PITTMAN Jr., 2006 e IETEG, 2005). No anexo E são apresentados diagramas de distribuição de frações de cromo com espécies dominantes em função do pH (PUIGDOMENECH, 2004).

2.3.4.2.1 Resíduos da pinha

Brasil et al. (2006) realizaram experimentos usando casca do pinhão, semente da *Araucaria angustifolia*, a fim de obter as melhores condições para remoção de Cr(VI) em soluções aquosas. A realização dos testes indicou que para o máximo de adsorção de 125 mg g⁻¹ as condições foram as seguintes: pH 2,0; concentração inicial de Cr(VI) de 1.200 mg L⁻¹; concentração de biosorvente de 1,5 g L⁻¹ e tempo de contato de 8 h. O adsorvente foi testado com tamanho de partícula menor que 250 µm. Os testes foram realizados em batelada, com velocidade de agitação de 120 rpm e temperatura de 25 °C.

O estudo de Brasil et al. (2006) foi pioneiro no uso da casca de pinhão como biosorvente de Cr(VI) entretanto neste estudo o estado de oxidação do cromo após a sorção não foi investigado. O carregamento de Cr(VI) deste estudo, em mg g⁻¹, foi comparável a biosorventes de grande eficiência e até mesmo carvão ativado, entretanto a solução sintética de Cr(VI) utilizada nos testes está muito além de valores reais encontrados em efluentes de indústria metalúrgica onde normalmente o cromo hexavalente é o componente principal a ser removido.

Lima et al. (2007) usaram casca de pinhão para verificar condições ótimas de remoção de Cu(II) em soluções sintéticas com concentrações entre 10 e 1.000 mg L⁻¹. Para este estudo a casca do pinhão também foi testada após tratamento com o corante vermelho do congo. O carregamento de Cu(II) neste estudo apesar de compatível com outros biosorventes só foi observado quando utilizadas soluções com concentrações de Cu(II) maiores que 300 mg L⁻¹.

O uso da casca do pinhão tem como maior desvantagem a difícil disponibilidade deste tipo de material visto que seria necessária a retirada deste resíduo individualmente em cada domicílio após o consumo do pinhão. Em contrapartida o uso de outros componentes da pinha da *Araucaria angustifolia* como, por exemplo, as escamas secas, também chamadas de escamas murchas, torna mais viável o processo de aquisição, pois atualmente este material é separado e descartado na coleta das pinhas, quando as mesmas são debulhadas para a comercialização do pinhão.

Na seção a seguir serão apresentadas informações sobre a árvore *Araucaria angustifolia*.

2.4 A *Araucaria angustifolia*

Todas as espécies do gênero *Araucaria* encontram-se no hemisfério sul. Apenas duas vivem na América do Sul, a *Araucaria angustifolia*, também chamada pinheiro-do-paraná ou pinheiro-brasileiro, é encontrada no Brasil, na Argentina e numa área muito pequena do Paraguai e a *Araucaria araucana* que ocupa regiões do Chile e também da Argentina. As demais espécies são encontradas na área do Pacífico Meridional (CORRÊA, 2002).

Ao contrário do que geralmente se pensa as pinhas usadas nos enfeites de natal não provém das matas nativas da *Araucaria angustifolia*, mas de espécies de introdução relativamente recente pertencentes ao gênero *pinus*.

A *Araucaria angustifolia* é uma conífera que é a classificação usada para árvores ou arbustos de grande porte. A figura 3 apresenta a árvore *Araucaria angustifolia* adulta (LORENZI, 2002).

Em relação aos aspectos ambientais a Embrapa (2002) apud BRDE (2005) cita que a araucária apresenta boa deposição de resíduos orgânicos, sendo indicada nos casos de reflorestamento para recuperação ambiental. Também pode ser usada na reposição de mata ciliar, em locais sem inundação. Sua semente (pinhão) é alimento para inúmeros animais silvestres, que também são seus dispersores. A araucária possui elevado índice de germinação. Trata-se de uma árvore fundamental

para o ecossistema, já que abriga uma ampla diversidade de animais e aves. Quando as pinhas amadurecem, a vida na floresta se altera, já que são muitos os animais que se alimentam desta semente. A floresta de araucária também abriga outras espécies vegetais que formam comunidades interativas e diferenciadas em florística, estrutura e organização ecológica.



Figura 3 – Árvore *Araucaria angustifolia* adulta
Fonte: Lorenzi (2002)

A figura 4 mostra a *Araucaria angustifolia* na inflorescência, sendo o ramo da esquerda de uma planta masculina e o da direita de uma planta feminina (LORENZI, 2002).

A figura 5 (LORENZI, 2002), apresenta a pinha³ da *Araucaria angustifolia*, ou estróbilos⁴ femininos, que na maturidade, se desmancha soltando os pinhões e as escamas⁵.

³ Denominada por alguns autores de fruto da *Araucaria angustifolia*.

⁴ Formação semelhante a cone, constituindo-se de um eixo em torno do qual se dispõem escamas.

⁵ Denominada por alguns autores de escamas secas, escamas sem sementes ou semente abortada.



Figura 4 – Ramos de *Araucaria angustifolia*
Fonte: Lorenzi (2002)



Figura 5 – Pinha da *Araucaria angustifolia*
Fonte: Lorenzi (2002)

A pinha (figura 6) é formada por componentes, que por questões de distribuição e espaço interno geram aproximadamente 50 % de pinhões, que contém as sementes da planta, os outros 50 % são falhas, ou seja, apenas escamas onde não houve a formação da semente.

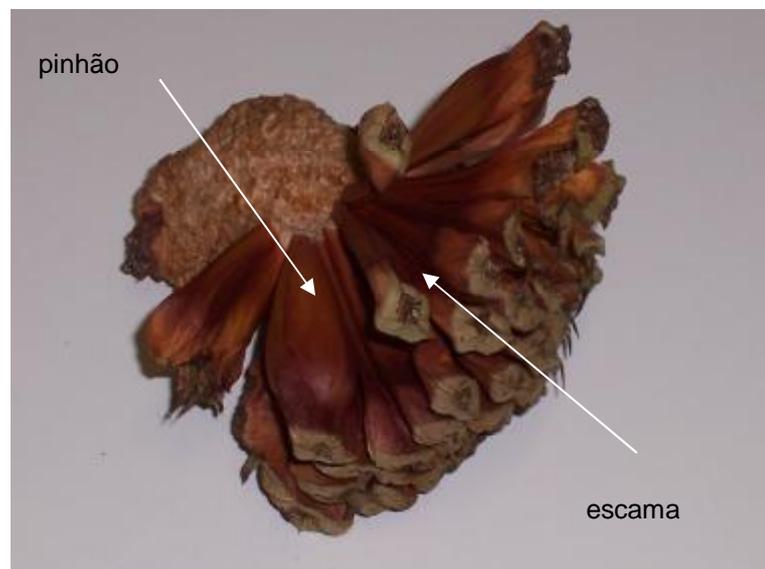


Figura 6 – Distribuição dos componentes da pinha da *Araucaria angustifolia*

Segundo Mattos (1994) apud Brasil et al. (2006) a pinha apresenta diâmetro entre 10 e 25 cm e contém em torno de 700 a 1.200 componentes, sendo dessas aproximadamente 150 pinhões.

A figura 7 apresenta em detalhes os componentes da pinha da *Araucaria angustifolia*. Nesta figura também é apresentado o pinhão após o cozimento.



Figura 7 – Componentes da pinha da *Araucaria angustifolia*
 1)escama; 2)pinhão; 3)pinhão cru – semente; 4)pinhão cru – casca e semente; 5)pinhão cozido - semente;
 6)casca de pinhão após cozimento

A tabela 1 mostra as produções da extração vegetal de pinhão dos Estados da Região Sul, Região Sudeste e do Brasil.

Tabela 1 – Produção da extração de pinhão dos Estados da Região Sul, Região Sudeste e do Brasil (t)

Ano	PR	SC	RS	Região Sul	Região Sudeste	Brasil
1995	920	2.675	555	4.150	1.169	5.319
2000	1.321	2.150	550	4.021	681	4.702
2001	1.056	2.139	568	3.763	655	4.418
2002	1.081	2.285	637	4.003	399	4.402
2003	1.167	2.276	676	4.119	277	4.396

Fonte: IBGE apud BRDE (2005)

De acordo com a tabela 1 a produção de pinhão nos estados da Região Sul do Brasil têm se mostrado praticamente constante, ao passo que na Região Sudeste observa-se um acentuado decréscimo possivelmente em decorrência de desmatamento. O uso das escamas da pinha da *Araucaria angustifolia* em atividades de controle da poluição ambiental poderia servir como um incentivo a mais para a preservação desta espécie.

De acordo com Guerra et al. (2002) apud BRDE (2005) é inquestionável a importância alimentar do pinhão, no período de outono-inverno, e seu papel na geração de renda de meeiros, coletadores avulsos e pequenos proprietários rurais. O pinhão é muito apreciado por milhares de famílias, principalmente da região Sul do Brasil, sendo este fato o principal aval para perpetuação da araucária.

Esses dados apontam a necessidade de destinação mais apropriada aos resíduos da *Araucaria angustifolia* gerados na colheita e processamento do pinhão, visto que a cada pinhão colhido e consumido é gerado aproximadamente a mesma quantidade em massa de escamas. Apesar de não existirem dados mais específicos a tabela 1 mostra que são produzidos no Brasil aproximadamente 4.400 ton/ano de escamas. A essa quantidade soma-se ainda a casca dos pinhões consumidos.

2.5 Caracterização de materiais biosorventes

Os biosorventes são polímeros naturais cujos principais representantes são a celulose e as fibras. Esses compostos constituem o grupo de polímeros que ainda conta com as moléculas chaves para a vida no planeta como proteínas, carboidratos e ácidos nucléicos. A origem destas macromoléculas é o próprio metabolismo e o complexo conjunto de reações químicas envolvidas no processo de criação e perpetuação da vida (DIAS, 2004).

A celulose é a mais abundante das macromoléculas constituintes da fibra vegetal, conforme mostra a tabela 2, é considerada um biopolímero hidrofílico (MORAIS e FILHO, 1999), que significa polímero natural com capacidade de intumescer em água.

Quimicamente a celulose é a Poli[$\beta(1,4)$ glucopiranosana], conforme mostra a figura 8 (COSTA, 2006).

Tabela 2 – Composição química aproximada dos constituintes de madeiras de coníferas, folhosas e gramíneas

Componentes Químicos	Composição (%)		
	Madeiras de Coníferas	Madeiras de Folhosas	Gramíneas
Celulose	42 \pm 2	45 \pm 2	36 \pm 5
Hemiceluloses	27 \pm 2	30 \pm 5	27 \pm 3
Lignina	28 \pm 3	20 \pm 4	11 \pm 3
Extrativos	3 \pm 2	3 \pm 2	26 \pm 5

Fonte: Moraes et al. (2005)

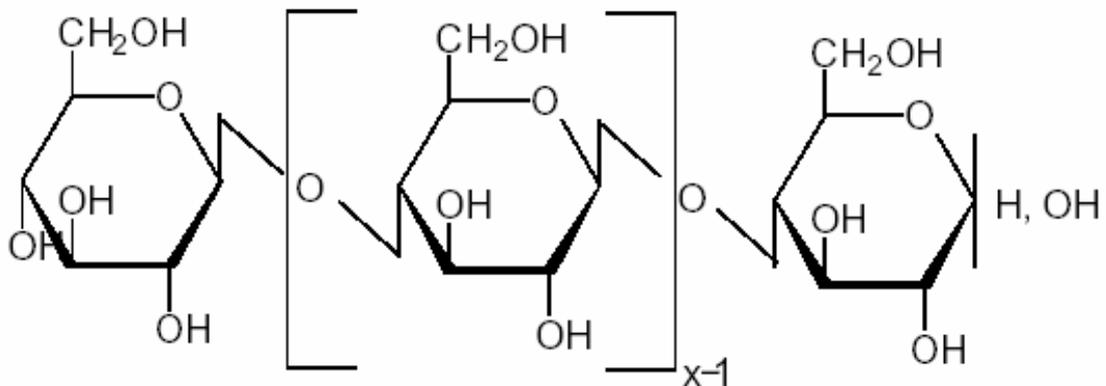


Figura 8 – Unidades de celulose
Fonte: COSTA (2006)

A celulose tem constituição química que permite estabilizar uma sucessão de conformações⁶ *trans*, ficando a molécula na máxima extensão, formando-se ligações de hidrogênio entre sucessivas cadeias antiparalelas, conforme mostra a figura 9 (COSTA, 2006).

⁶ Diferentes arranjos resultantes apenas por rotações ao redor de ligações simples. Configurações – interconversão com quebras e formação de novas ligações.

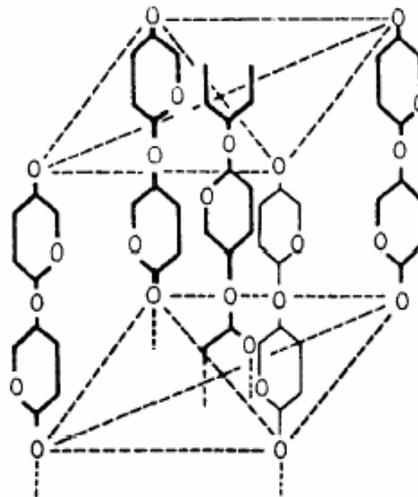


Figura 9 – Ligações entre as cadeias de celulose
Fonte: COSTA (2006)

A celulose, o maior constituinte da matéria vegetal, é um polímero de glicose. A celulose pode sofrer modificações químicas através do uso principalmente das funções hidroxilas primárias presentes em suas moléculas. Através do espectro de infravermelho, apresentado na figura 10 (CORTI et al., 2004), é possível evidenciar a forte banda de absorção próxima de 3500 cm^{-1} , característica do grupamento hidroxila da celulose.

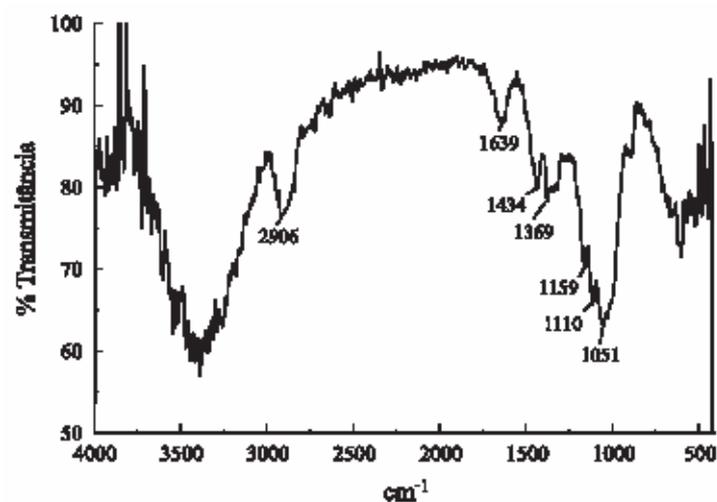


Figura 10 – Espectro na região do infravermelho da celulose pura
Fonte: Corti et al. (2004)

No estudo dos materiais biosorventes a caracterização das propriedades físico-químicas e a quantificação dos possíveis grupos superficiais responsáveis pelo fenômeno de sorção é de grande importância.

Diversos são os recursos disponíveis para a caracterização de materiais adsorventes. A tabela 3 mostra algumas destas técnicas e parâmetros de caracterização.

Tabela 3 – Caracterização de materiais adsorventes

Caracterização		Finalidade
Área Superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	mede capacidade adsortiva	parâmetros para conhecimento das propriedades físico-químicas
Volume de vazios / Porosidade		
Índice de refração		
Massa específica (g cm^{-3})		
Capacidade de adsorção de gás		
Capacidade de troca iônica		
Difração de raios X (DRX)	Determinação da estrutura cristalina e mineralogia	
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	Determinação da morfologia	
Microanálise por Espectrometria por Energia Dispersa (EDS)	Composição qualitativa dos constituintes	
Ressonância magnética nuclear (RMN)	Caracterização do material através da identificação de núcleos das moléculas	
Infravermelho (IV)	Identificação de grupos funcionais	
Número de iodo	Expressa a capacidade adsortiva dos carvões	

Schneider et al. (2000) citam alguns tipos e valores de análises que podem contribuir para caracterizar um material biosorvente. Em seu estudo com biomassa morta de plantas aquáticas das espécies *P. lucens*, *Salvinia sp* e *E. crassipes*, todas com granulometrias inferiores a 590 μm , foram analisados entre outros, os seguintes parâmetros: formato das partículas, área superficial, teor de cinzas, comportamento de troca iônica e concentração de grupos carboxila e hidroxila. Em relação ao formato das partículas todas as espécies analisadas são do tipo lamelar.

Quanto ao teor de cinzas, os valores encontrados foram entre 10,2 e 20,3 %. As espécies analisadas apresentaram grandes áreas superficiais variando entre 250 e 415 m² g⁻¹. Em relação aos grupos carboxila os valores de concentração ficaram entre 0,7 e 1,5 meq g⁻¹ e os grupos hidroxila entre 0,9 e 2,2 meq g⁻¹.

Na caracterização da casca do pinhão da árvore *Araucaria angustifolia*, Brasil et al. (2006) verificaram a densidade aparente do pó que é de 0,18 g cm⁻³. Cordenunsi et al. (2004) indicam que a cor marrom da água de cozimento do pinhão poderia estar sendo ocasionada pela presença de compostos polifenólicos. Análises realizadas em amostras a partir dos extratos internos das cascas, após retiradas as sementes, apresentaram valores de 345±7 mg g⁻¹ em peso seco de fenóis totais.

Também há possibilidades de caracterizar um material adsorvente através das soluções colocadas em contato com este material. Sendo então realizada a análise do material extraível.

De acordo com Altundogan (2005) em processos de tratamento de efluentes com adsorventes orgânicos, alguns compostos podem ser solubilizados da fase sólida e ocasionar aumento na carga orgânica do efluente. O grau de poluição criado pode ser medido pela determinação da Demanda Química de Oxigênio - DQO.

2.6 Gerenciamento de resíduos sólidos de processos de biosorção

Após a utilização de um biosorvente em um processo de biosorção de metais pesados é conveniente a investigação das características desse material com vistas à destinação final, seja através de reuso, recuperação ou disposição final deste resíduo.

Os resíduos sólidos também devem obedecer a legislação ambiental vigente a fim de serem classificados e destinados corretamente. A classificação dos resíduos sólidos pode ser feita através dos ensaios de lixiviação (NBR 10005) e solubilização (NBR 10006). O ensaio de lixiviação visa diferenciar os resíduos como perigosos e não perigosos. O ensaio de solubilização visa diferenciar os resíduos não perigosos

em não inertes e inertes. Esses ensaios podem ser uma ferramenta para a escolha da destinação final de resíduos.

De acordo com Schneider (1995) a escolha do método de recuperação depende do mecanismo de acumulação do metal, entretanto sendo a biomassa de baixo custo e os metais a serem recuperados valiosos, processos destrutivos de recuperação como a incineração ou a dissolução ácida/alcalina podem ser economicamente praticáveis. A calcinação dos biosorventes saturados com metais pesados permite obter concentrados de interesse metalúrgico.

Os processos destrutivos como a incineração são mais utilizados quando ocorre a acumulação por sorção intramolecular ou seja adsorção química. No entanto os processos não-destrutivos como, por exemplo, regeneração por múltiplos estágios de sorção-desorção pode ser usado quando ocorre a acumulação por sorção extramolecular (superfície) ou seja adsorção física.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para alcançar os objetivos propostos, os ensaios foram constituídos das seguintes etapas: aquisição, preparo e caracterização do material adsorvente (sólido e extrato após contato com soluções aquosas em pH 2 e em pH 6); preparo das soluções sintéticas contendo os metais cromo(VI) e ferro(III); coleta e caracterização do efluente real, ensaios de biosorção para remoção dos metais cromo e ferro das soluções sintéticas e do efluente real e análises químicas. A figura 11 apresenta um fluxograma detalhando as etapas deste trabalho.

Para a caracterização do material adsorvente foram utilizadas amostras da pinha de três tipos: escamas, casca do pinhão crua e casca do pinhão cozida (cozimento por fervura dos pinhões). A utilização destes três tipos de materiais tem o propósito de fazer um comparativo entre os mesmos a fim melhor conhecer suas propriedades.

Para os ensaios de biosorção dos metais foram utilizadas apenas as escamas. Esta escolha foi feita após a análise dos resultados preliminares que identificaram que as cascas do pinhão tanto cruas como cozidas, mesmo tendo bom desempenho na redução do cromo(VI) acrescentavam cor e provavelmente matéria orgânica, após o contato, sendo isso indesejável no resultado final do tratamento.

Os procedimentos experimentais da pesquisa foram desenvolvidos no LAPA – Laboratório de Processos Ambientais da Faculdade de Engenharia da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul – PUCRS.

3.1 Caracterização do material adsorvente

A caracterização do material adsorvente foi realizada de duas maneiras: através da análise do material total (sólido) e através da análise do material extraível (extrato) após contato com água. Para os testes do material extraível as amostras foram colocadas em contato com água deionizada, que tinha como características pH

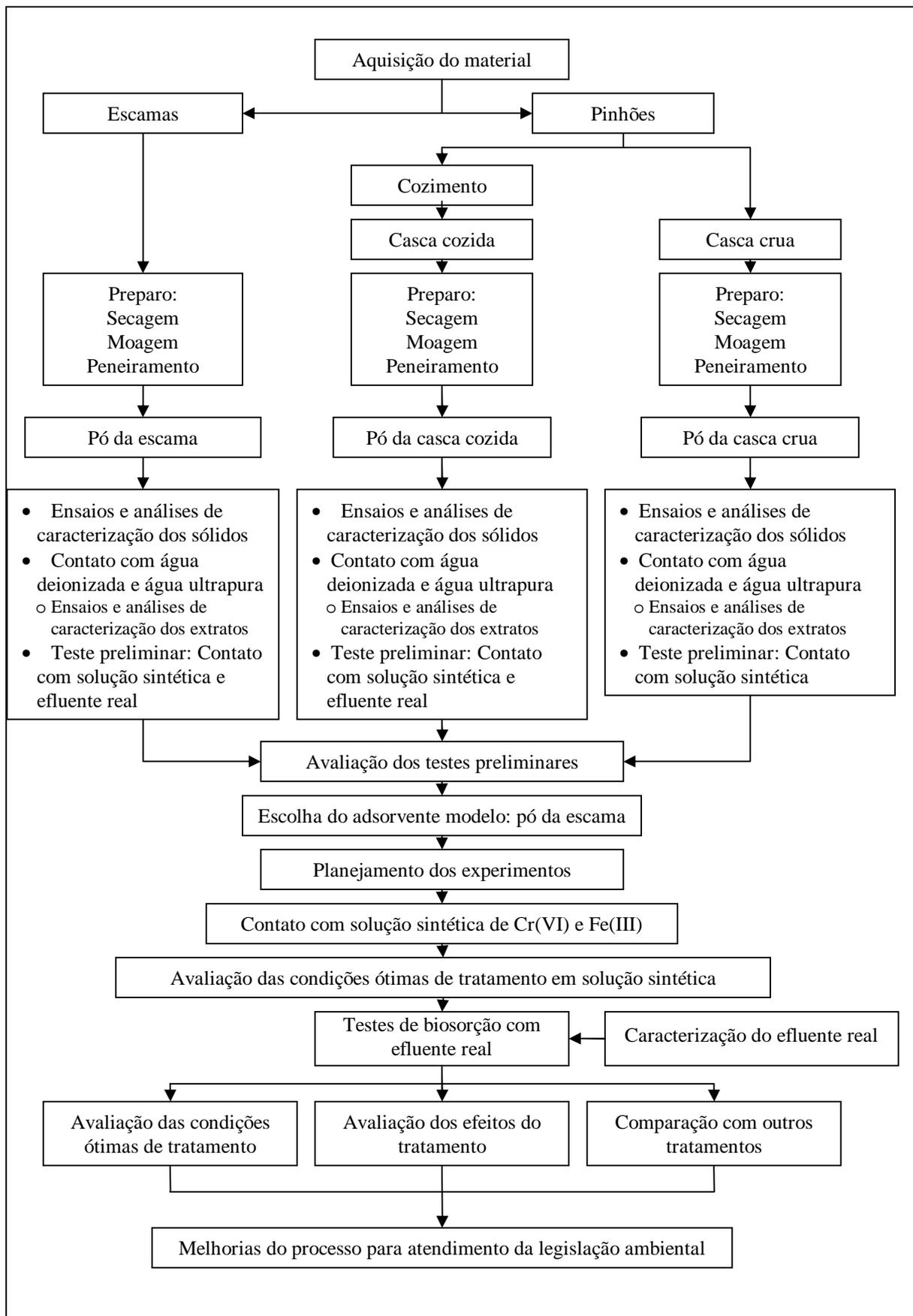


Figura 11 – Fluxograma da metodologia aplicada

entre 5 e 8 e condutividade menor que $0,010 \text{ mS cm}^{-1}$, e água ultrapura proveniente do aparelho Milli Q – Plus da Millipore. Nos testes com água deionizada o pH foi ajustado para 2 a fim de obter solução aquosa ácida e nos testes com água ultrapura o pH foi mantido o natural para este tipo de água (pH 6). Após o contato, as amostras foram filtradas com papel de filtro quantitativo com poros de $25 \mu\text{m}$ ou membranas de éster celulose de $0,22 \mu\text{m}$, com diâmetro 47 mm, branca, lisa da marca Millipore. Também foram feitas provas em branco.

3.1.1 Preparo

O material utilizado neste estudo foi adquirido nos meses de junho e julho de 2006. Os pinhões foram adquiridos em Porto Alegre-RS e as escamas são provenientes de Caxias do Sul – RS.

Os pinhões foram preparados através de fervura por 2 h. Para o cozimento foi utilizada a massa de 500 g para 2 L de água. Por ser o pinhão um produto comestível, durante o cozimento foi adicionado sal de cozinha (NaCl) com o objetivo de gerar um material com características reais. Os pinhões crus foram somente descascados.

Os três tipos de materiais foram submetidos à secagem na temperatura de 80°C por 24 h em estufa (Marca Biomatic modelo 356), triturados em um liquidificador industrial (Marca Visa modelo LO 4.0), apresentado na figura 12, e peneiradas através de peneiras de cobre (figura 13) a fim de obter material em pó com tamanho de partícula nas faixas de 2000 a $1000 \mu\text{m}$; 710 a $355 \mu\text{m}$ e menor que $355 \mu\text{m}$. As escamas utilizadas nos testes de remoção dos metais foram peneiradas em peneira com tamanho de abertura de $250 \mu\text{m}$ a fim de obter pó da escama de granulometria menor que $250 \mu\text{m}$.

Após o preparo o material foi estocado em frascos plásticos com tampa de rosca e armazenado em local escuro, seco e com temperatura constante de $23\pm 3^\circ\text{C}$ que é a temperatura de climatização do laboratório.



Figura 12 – Liquidificador industrial (marca Visa) utilizado na trituração do material para posterior peneiramento



Figura 13 – Peneiras de cobre utilizadas na separação granulométrica do material triturado

3.1.2 Caracterização do adsorvente sólido e do extrato

Os ensaios e análises realizados para caracterização do material adsorvente sólido e de seus extratos, bem como a finalidade de cada ensaio estão apresentados na tabela 4.

O método utilizado para análise por cromatografia iônica identifica e quantifica os cátions: sódio, amônio, potássio, magnésio e cálcio; e os ânions: fluoreto, acetato, formiato, bromato, cloreto, brometo, nitrito, nitrato, fosfato, sulfato e oxalato. O anexo F apresenta os parâmetros dos métodos utilizados na cromatografia iônica.

A expressão dos resultados para amônio e nitrato é dado em mg N L^{-1} , assim como para o fosfato é dado em mg P L^{-1} . Para os ânions orgânicos e fenol a expressão dos resultados é dada em volume e também em peso (mg C g^{-1}) base carbono a fim de comparação com os resultados de carbono orgânico e inorgânico.

Tabela 4 – Ensaio e análises de caracterização do material adsorvente

	Ensaio / Análise	Finalidade	
Extrato	Absorção por espectroscopia molecular Ultravioleta – Visível (UV – VIS)	Grupos cromóforos e estimativa de matéria orgânica	
	Compostos por cromatografia iônica (CI)	Cátions inorgânicos e ânions orgânicos e inorgânicos	
	Demanda Química de Oxigênio (DQO)	Carga orgânica	
	Carbono orgânico e inorgânico (COT e Ci)	Balanço de carga carbonácea	
	Cor	Interferências após adsorção	
	Fenol total	Presença de grupos fenólicos	
	pH	Trocas de espécies iônicas com o meio	
	Condutividade elétrica		
	Sólido	Área superficial (BET)	Capacidade adsortiva
		Imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	Determinação da morfologia
Microanálise por Espectrometria por Energia Dispersa (EDS) acoplado ao MEV		Composição qualitativa dos constituintes	
Espectroscopia vibracional – Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)		Identificação de grupos funcionais	
Difração de Raios X (DRX)		Cristalinidade e mineralogia	
Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS)		Especiação dos metais ligados ao material	
Granulometria		Distribuição dos tamanhos das partículas	
Teor de cinzas (Cz)		Composição – matéria orgânica (por diferença)	

* entre parênteses abreviaturas

Os equipamentos e métodos analíticos utilizados para a caracterização do material adsorvente estão apresentados na tabela 5.

Tabela 5 – Equipamentos e métodos analíticos utilizados para caracterização do material adsorvente

Caracterização	Equipamento	Método analítico
BET	Quantachrome Autosorb Automated Gás Sorption System Report	Isoterma BET
Cl	Cromatógrafo iônico Dionex DX 500	Análise de ânions e cátions Método EPA 300.1
Condutividade elétrica	Medidor Analion	NBR 10223 – Cella de condutividade
Cor	Colorímetro Polilab	NBR 13798 – Comparação visual
COT/Ci	TOC – Vcsh Total Organic Carbonic Analyzer Shimadzu	Oxidação por combustão e análise por detector IV
Cz	Mufla	Gravimetria – 550°C
DQO	-	NBR 10357 – Refluxo aberto - titulométrico
DRX	XRD Shimadzu Ultima 7000	Tubo de cobre (k_{α} 1,5406 Å)
Fenol total	Espectrofotômetro Micronal	NBR 10740 - Direto com aminoantipirina
FTIR	Perkin Elmer Instruments Spectrum One FT-IR	Intervalo de 4000 à 400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} ; uso de pastilhas de KBr para as amostras sólidas
Granulometria	Dispersion Analyser Lumisizer Modelo 6120-55	Célula retangular de policarbonato de 2 mm; 0,4 – 0,5 mL de amostra T – 25°C; Velocidade de Rotação – 500 rpm; tempo – 30 minutos
MEV / EDS	Microscópio Eletrônico de Varredura – MEV PHILIPS XL 30	Detectores acoplados: SE – elétrons secundários; BSE – elétrons retro espalhados e EDS – espectrômetro de Raios X por energia dispersa
pH	Medidor Novatécnica	NBR 9251 - Eletrometria
UV – VIS	HP 8435 UV-VIS Spectroscopy System com lâmpadas de deutério e tungstênio	Intervalo de 200 à 1100 nm Uso de λ de 254 nm para quantificação de matéria orgânica Caminho ótico de 1 cm

Tabela 5 - continuação

XPS	Estação Omicron	Opera com uma câmara de análise em ultra-alto vácuo e fonte de raios X duplo ânodo (Al e Mg)
-----	-----------------	--

As análises por cromatografia iônica, espectroscopias de infravermelho e UV-VIS foram realizadas no LQAmb – Laboratório de Química Ambiental e em outras dependências da Faculdade de Química da PUCRS.

As imagens obtidas por MEV e as análises por EDS foram realizadas no CEMM – Centro de Microscopia e Microanálises da PUCRS.

As análises de área superficial e difração de RX foram feitas na UFRGS no Laboratório de Tecnologia Mineral Ambiental do PPGEMM e no Laboratório de Difractometria de Raios X do Instituto de Geociências, respectivamente.

As análises de carbono orgânico e inorgânico foram realizadas pelo Laboratório de Biogeoquímica do Departamento de Solos da Faculdade de Agronomia da UFRGS.

A identificação da especiação do cromo ligado ao material adsorvente foi feita por XPS no LASIS - Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas da UFRGS.

3.2 Amostras para biosorção de metais

As amostras contendo os metais pesados a serem removidos foram de dois tipos: soluções sintéticas preparadas a partir de um sal do metal a ser testado e efluentes reais, provenientes da indústria metalúrgica⁷.

⁷ A indústria metalúrgica que forneceu o efluente real situa-se na região metropolitana de Porto Alegre/RS e trata-se de uma empresa de grande porte, cujas atividades são de metalurgia e galvanoplastia de ferramentas e utensílios domésticos.

O uso de soluções sintéticas teve como objetivo realizar testes de remoção dos metais cromo e ferro separadamente, visando obter informações dos fatores de maior influência no processo de remoção.

Os efluentes reais foram utilizados com o objetivo de conhecer as condições mais adequadas de remoção dos metais cromo e ferro conjuntamente e também avaliar os efeitos do tratamento.

3.2.1 Soluções sintéticas e reagentes

A solução sintética usada para os testes de remoção de cromo foi preparada por dissolução de 14,144 g do reagente $K_2Cr_2O_7$ marca Synth com 99,9 % de pureza, em 1 L de água deionizada para obter uma solução de 5.000 mg Cr(VI) L^{-1} . A partir dessa solução foram preparadas, através de diluições, as soluções com concentrações de 5 e 50 mg L^{-1} usadas nos testes.

Para os ajustes de pH foram usadas soluções de H_2SO_4 10 N ou NaOH 0,5 N.

Para o teste de remoção de ferro foi utilizada uma solução do padrão Tritisol da marca Merck de concentração 1.000 mg Fe(III) L^{-1} . A partir dessa solução foram preparadas, por diluição, soluções 15 e 60 mg L^{-1} usadas nos testes.

Para o preparo das soluções padrões e provas em branco foi utilizada água filtrada e deionizada que tinha como característica o pH entre 5 e 8 e condutividade menor que 0,010 mS cm^{-1} .

Todos os reagentes utilizados são de grau analítico, sem nenhuma purificação adicional. Todas as soluções foram preparadas e padronizadas de acordo com os procedimentos usuais encontrados na literatura salvo em situações especificadas.

3.2.2 Efluente real

O efluente utilizado para este estudo trata-se de um efluente bruto proveniente dos banhos de galvanoplastia de cromo que contém predominantemente

romo(VI) e em menores concentrações cromo(III). Este efluente também contém ferro.

As amostras de efluentes para os testes de remoção de cromo e ferro foram coletadas em setembro de 2006 e janeiro, abril e maio de 2007 diretamente na entrada da estação de tratamento de efluentes da fábrica, em frascos plásticos de 5 L e transportadas até o laboratório em caixas de isopor com gelo.

O efluente foi caracterizado através de parâmetros físico-químicos. Os métodos analíticos empregados (tabela 6) para a caracterização do efluente seguiram as normas da ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. As soluções sintéticas também foram analisadas de acordo com as metodologias descritas para o efluente real.

Tabela 6 – Métodos analíticos empregados nas análises físico-químicas dos efluentes e das soluções sintéticas

Parâmetro	Método analítico
pH	NBR – 9251 – Método eletrométrico
Cor	NBR 13798 – Método da comparação visual
Condutividade elétrica	NBR 10223 – Método da cela de condutividade
Turbidez	MB 3227 – Método nefelométrico
Oxigênio dissolvido	MB 3030 – Método eletrodo de membrana
Cromo total	Oxidação e determinação de Cr(VI) (APHA)
Cromo(VI)	NBR 13738 – Método colorimétrico da difenilcarbazida
Cromo(III)	Por diferença entre cromo total e cromo (VI)
Ferro total	Método da fenantrolina (APHA)
Demanda Química de Oxigênio - DQO	NBR 10357 – Método do refluxo aberto e titulométrico
Demanda Bioquímica de Oxigênio - DBO	NBR 12614 – Método da incubação (20°C, 5 dias)
Absorção UV – VIS	Intervalo de 200 à 1100 nm e uso de λ de 254 nm para quantificação de matéria orgânica

3.3 Testes preliminares

Para possibilitar o planejamento dos experimentos foi necessária a realização de testes preliminares. Nesta etapa optou-se testar apenas Cr(VI) devido a este metal ser um dos mais citados, em processos de adsorção de metais, nas referências consultadas.

Os testes preliminares avaliaram a remoção do Cr(VI) pelos componentes da pinha (escama, casca crua e casca cozida) através do processo de biosorção em soluções sintéticas. Após a avaliação dos resultados preliminares, dos testes em soluções sintéticas, optou-se em testar a remoção de Cr(VI) em efluente real utilizando apenas a escama e a casca cozida, pois apresentaram os melhores resultados.

Ainda nos testes preliminares foram realizados estudos para verificação do tempo de equilíbrio, onde foi feito um comparativo do desempenho entre carvão ativado comercial e a escama da pinha, pois esta apresentou os melhores resultados nos testes com efluente real em comparação à casca cozida.

Os testes preliminares também permitiram realizar um comparativo com outros biosorventes referenciados.

3.4 Planejamento experimental

Usando planejamentos experimentais baseados em princípios estatísticos, como por exemplo a análise fatorial, pode-se extrair do sistema em estudo o máximo de informação útil, fazendo um mínimo de experimentos (BARROS NETO, 1996).

O planejamento fatorial tem sido muito aplicado em pesquisas básicas e tecnológicas e é classificado como um método do tipo simultâneo, onde as variáveis de interesse que realmente apresentam influências significativas na resposta são avaliadas ao mesmo tempo (ANDRADE e CUSTÓDIO, 2006).

O experimento consistiu em testar a remoção dos metais cromo(VI) e ferro(III) através do processo de adsorção com o uso de escamas da pinha como bioadsorvente.

As características de qualidade do experimento se referem à remoção dos metais cromo e ferro que quanto maior for, melhor será a remoção, enquanto que a dosagem de adsorvente será melhor quanto menor for esta.

As variáveis controláveis no experimento foram dosagem de adsorvente, tamanho da partícula do adsorvente, tempo de contato, concentração inicial de cromo e concentração inicial de ferro. Os parâmetros pH, temperatura e velocidade de agitação são variáveis fixas.

Os níveis, inferior (-) e superior (+), das variáveis controláveis estão especificados na tabela 7.

Tabela 7 – Definição dos níveis das variáveis controláveis

Variável	Níveis	
	Inferior (-)	Superior (+)
Dosagem de adsorvente (g L ⁻¹)	0,5	3,0
Tamanho da partícula do adsorvente (µm)	< 250	< 710
Tempo de contato (h)	0,5	4
Concentração inicial de Cr(VI) (mg L ⁻¹)	5	50
Concentração inicial de Fe(III) (mg L ⁻¹)	15	60
pH	2	
Temperatura (°C)	23 ± 3	
Velocidade de Agitação (rpm)	120	

Para a determinação dos níveis das variáveis controláveis foram realizadas pesquisas bibliográficas e também testes preliminares.

As variáveis pH, temperatura e velocidade de agitação serão mantidas constantes em função de dados encontrados na bibliografia que demonstram valores de significância baixos para a variabilidade destes parâmetros. A temperatura será de 23±3°C, pois é a faixa de temperatura do laboratório onde serão realizados os testes.

A faixa de pH para testes de biosorção de metais é ampla, podendo ser em meio ácido ou meio básico dependendo do metal a ser removido. A faixa da velocidade de agitação para testes em batelada de bancada varia podendo ser de 70 a 600 rpm.

A mais provável interação entre as variáveis controláveis é a concentração de cromo em relação à concentração de ferro.

A restrição experimental é de que somente poderiam ser realizados no máximo oito testes ao dia.

Com o objetivo de realizar uma triagem para verificar as variáveis que afetam significativamente a resposta, foi utilizado o modelo estatístico do planejamento fatorial fracionado. Desta forma, foi possível executar um planejamento fatorial sem que fosse necessária a determinação de todos os parâmetros de interação. Neste caso, pôde-se diminuir o número de experimentos e ainda determinar os efeitos mais importantes. De acordo com Barros Neto (2001) para estudar o efeito de qualquer fator sobre uma dada resposta é preciso fazê-lo variar de nível e observar o resultado que essa variação produz sobre a resposta.

Os fatoriais fracionados mais aplicados são os do tipo $2^{(k-1)}$, e são chamados de "1/2 fatorial", onde k é igual ao número de variáveis estudadas.

Os testes executados estão mostrados na tabela 8 e na tabela 9. Essas tabelas formam a matriz de planejamento dos experimentos, pela qual seguem um fatorial fracionado $2^{(4-1)}$, isto é, quatro variáveis a dois níveis cada uma, sendo um inferior (-) e outro superior (+).

Os ensaios foram realizados em amostras sintéticas a fim de ser testado separadamente o comportamento para remoção dos metais cromo e ferro. Foram realizadas duas repetições, produzindo dezesseis respostas para cada metal no total. Através das repetições é possível estimar o erro experimental de uma resposta individual.

Após a realização dos ensaios propostos foi feito um estudo estatístico de significância, entre as variáveis, no processo de biosorção dos metais cromo e ferro. Os ensaios de remoção com utilização de amostra real foram realizados levando em consideração a significância dessas variáveis.

Tabela 8 – Planejamento dos testes de remoção do Cr(VI) em solução sintética

Variáveis				
Experimentos	<i>Dosagem do adsorvente</i>	<i>Tamanho da partícula</i>	<i>Tempo</i>	<i>Concentração inicial de Cr(VI)</i>
1	-	-	-	-
2	+	-	-	+
3	-	+	-	+
4	+	+	-	-
5	-	-	+	+
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	+

Tabela 9 – Planejamento dos testes de remoção do Fe(III) em solução sintética

Variáveis				
Experimentos	<i>Dosagem do adsorvente</i>	<i>Tamanho da partícula</i>	<i>Tempo</i>	<i>Concentração inicial de Fe(III)</i>
1	-	-	-	-
2	+	-	-	+
3	-	+	-	+
4	+	+	-	-
5	-	-	+	+
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	+

3.5 Testes de biosorção de metais

Conforme o planejamento do experimento, descrito no item 3.4, os testes de remoção foram realizados para os metais cromo e ferro.

Os testes foram realizados utilizando uma mesa agitadora da marca Nova Técnica (figura 14), onde foram colocados em contato o material adsorvente e a solução com o metal a ser removido, sob agitação constante, por períodos de tempo controlados. Após o contato as amostras foram filtradas com papel filtro quantitativo.



Figura 14 – Mesa agitadora (marca Nova Técnica) utilizada para os testes

3.5.1 Análises químicas

As análises dos metais avaliados nos testes de remoção foram realizadas de acordo com os dados descritos na tabela 10 (APHA, 1998).

A técnica de espectroscopia foi escolhida por ser acessível, rápida, de baixo custo em equipamentos e reagentes e ter se mostrado bastante precisa e exata para a análise dos metais investigados. A análise do cromo por espectroscopia também

propiciou a determinação da especiação do metal sendo isto muito importante para o entendimento do mecanismo de adsorção.

Tabela 10 – Dados das técnicas de análise de cromo(VI), cromo total e ferro total por espectroscopia

Espectroscopia		
Equipamento	Espectrofotômetro - Micronal	
Espécie analisada	Cr(VI)	Ferro total
Método	Difenilcarbazida	Fenantrolina
Limite de Detecção	Cr(VI) = 5 µg L ⁻¹	Fe = 10 µg L ⁻¹
Calibração	Calibração externa	
Pré-Tratamento	Ajuste do pH 1,0. Para cromo total oxidação prévia com permanganato de potássio.	Redução do Fe(III) para Fe(II) por digestão ácida em presença de hidroxilamina.

Fonte: APHA (1998)

Para a análise de cromo total foi feita a otimização do método de oxidação (APHA, 1998) a fim de viabilizar a análise de amostras com carga orgânica incorporada durante o tempo de contato entre o bioadsorvente e a solução sintética e posteriormente também com o efluente real.

Com o objetivo de verificar a qualidade analítica do método, para algumas amostras foi utilizada a técnica de adição de padrão, pelo qual foram adicionadas concentrações conhecidas de cromo hexavalente e cromo trivalente. Após as análises, as concentrações encontradas foram comparadas com as concentrações presentes nas amostras antes da adição dos analitos.

As medidas e ajustes de pH foram realizadas em um medidor de pH marca Nova Técnica com um eletrodo de vidro combinado da marca Digimed. O aparelho é calibrado com soluções padrões de pH da marca Merck.

3.5.2 Testes com solução sintética

Foram preparadas soluções de concentração conhecida e foi testada a remoção de cada metal separadamente. As condições dos testes obedeceram aos parâmetros da tabela 11.

Tabela 11 – Condições para realização dos testes de remoção de metais em solução sintética

Condições	
Dosagem de adsorvente (g L^{-1})	0,5 e 3,0
Tamanho da partícula do adsorvente (μm)	< 250 e < 710
Tempo de contato (h)	0,5 e 4
Concentração inicial de Cr(VI) (mg L^{-1})	5 e 50
Concentração inicial de Fe(III) (mg L^{-1})	15 e 60
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	23 ± 3
pH	$2,0 \pm 0,1$
Velocidade de agitação (rpm)	120

3.5.3 Testes de interferência

Os testes de interferência foram realizados a fim de verificar o desempenho de remoção dos metais cromo e ferro quando em presença de cada um deles em várias concentrações. Este teste teve o propósito de avaliar a interferência positiva ou negativa no processo de remoção, visto que no efluente real há a presença desses metais conjuntamente.

Também foram realizados testes de interferência de cor e carga orgânica, através da DQO – Demanda Química de Oxigênio no processo de remoção dos metais pesados. A matéria orgânica também foi investigada com o objetivo de avaliar o efeito da solubilização de compostos orgânicos provenientes do biosorvente no efluente em pH ácido e pH neutro.

3.5.4 Testes com efluente real

Foram realizados testes de remoção dos metais cromo e ferro em efluente real contendo esses mesmos metais reunidos. As condições dos testes, conforme tabela 12, seguiram os melhores resultados encontrados nos testes de remoção com soluções sintéticas.

Tabela 12 – Condições para realização dos ensaios de remoção de metais em efluente real e faixa de variação da concentração dos metais e acidez do efluente

Condições	
Dosagem de adsorvente (g L ⁻¹)	1,0 e 3,0
Tamanho da partícula do adsorvente (µm)	< 250 e < 710
Tempo de contato (h)	0,5 até 4
Concentração inicial de Cr(VI) (mg L ⁻¹)	2,70 – 24,03
Concentração inicial de Fe total (mg L ⁻¹)	0,01 – 5,15
Temperatura (°C)	23±3
pH	2,73 – 6,82
Velocidade de agitação (rpm)	120

3.6 Testes comparativos

Os testes comparativos foram realizados de duas maneiras: um comparativo entre carvão ativado comercial e escama da pinha para avaliar a cinética de remoção dos metais em efluente real e um comparativo entre metabissulfito de sódio, escama da pinha e carvão ativado comercial para avaliar o desempenho de tratamento do efluente real.

O comparativo de cinética foi realizado em iguais condições, entre a escama da pinha (adsorvente em estudo) e o carvão ativado comercial que é um adsorvente amplamente estudado e reconhecidamente satisfatório. Para o teste comparativo ambos adsorvente, com mesmo tamanho de partículas (< 250 µm) e dosagem de 3 g L⁻¹, foram colocados em contato por até 2 h com efluente real que continha 24,13 mg

L^{-1} de Cr(VI). O carvão ativado que também foi caracterizado através de MEV/EDS e área superficial (BET) foi o da marca Carbomafra de tamanho de partícula menor que $250 \mu m$.

O comparativo também observou o desempenho global entre o metabissulfito de sódio comercial, marca Merck com pureza de 99,5 % que foi usado sólido em pó, a escama da pinha e carvão ativado comercial para o tratamento do efluente real. O teste foi realizado em iguais condições de dosagens e tempo. Após o tratamento foram realizadas análises físico-químicas no efluente bruto e nos efluentes tratados a fim de avaliar o desempenho de cada tratamento, principalmente em relação à remoção dos metais cromo e ferro.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Resultados da caracterização do material adsorvente

Os testes de caracterização do material serviram como base para o conhecimento das suas propriedades e mecanismos no processo de biosorção dos metais pesados cromo e ferro. Estes testes foram conduzidos em condições semelhantes aos testes de biosorção, como por exemplo, em meio ácido, pois também serviram como apoio no monitoramento de efeitos do processo de tratamento. É importante salientar que não é adequado que a qualidade do efluente seja afetada negativamente no processo de remoção dos metais, em relação a outros padrões que são significativos para o lançamento do efluente final em corpos receptores, como por exemplo cor.

4.1.1 Caracterização do extrato

O material adsorvente em estudo ao ser colocado em contato com água deionizada ou água ultrapura libera compostos denominados extraíveis. Os resultados das análises de identificação e quantificação dos compostos extraíveis bem como alguns parâmetros serão apresentados a seguir.

4.1.1.1 *Cor*

Durante o processo de biosorção algumas substâncias orgânicas e inorgânicas podem ser solubilizadas da biomassa interferindo no resultado do tratamento. Para avaliar estas interferências foram realizados testes de contato entre

as biomassas em estudo e água deionizada com pH ajustado para o meio ácido e água ultrapura em pH natural.

A análise de cor é rápida, fácil e de baixo custo tornando-se uma boa ferramenta de monitoramento.

A figura 15 apresenta os resultados da cor medidos após contato entre os três tipos de resíduos da *Araucaria angustifolia* e água deionizada com pH previamente ajustado para 2.

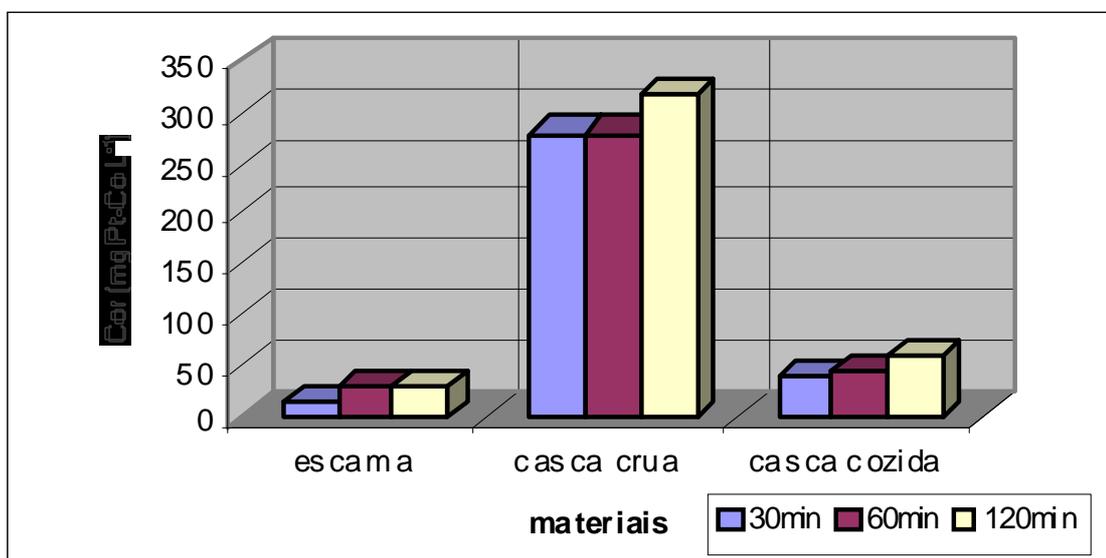


Figura 15 – Cor resultante na água deionizada após contato com três tipos de resíduos da *Araucaria angustifolia* e posterior filtração em filtro quantitativo. Condições: tamanho da partícula < 355 μm ; dosagem 1 g L⁻¹; pH 2; temperatura de 22,5°C; agitação constante de 120 rpm

Os resultados mostrados na figura 15 indicam que a casca crua confere os maiores índices de cor na solução aquosa ácida após os três tempos de contato testados, enquanto que a escama é o material que menos altera a cor ao final do tempo de contato.

É importante ressaltar que as amostras foram filtradas com uso de filtro quantitativo, com poros de até 25 μm , que pode não ter removido totalmente as substâncias em suspensão. Com o objetivo de testar a hipótese de influência dessas substâncias nas medidas de cor, foram realizados novos testes de contato e posterior filtração com dois tipos de filtro: filtro quantitativo e filtro de membrana de 0,22 μm . Os resultados apresentados na figura 16 mostram o teste comparativo com o uso destes dois tipos de filtro após 120 minutos de tempo de contato.

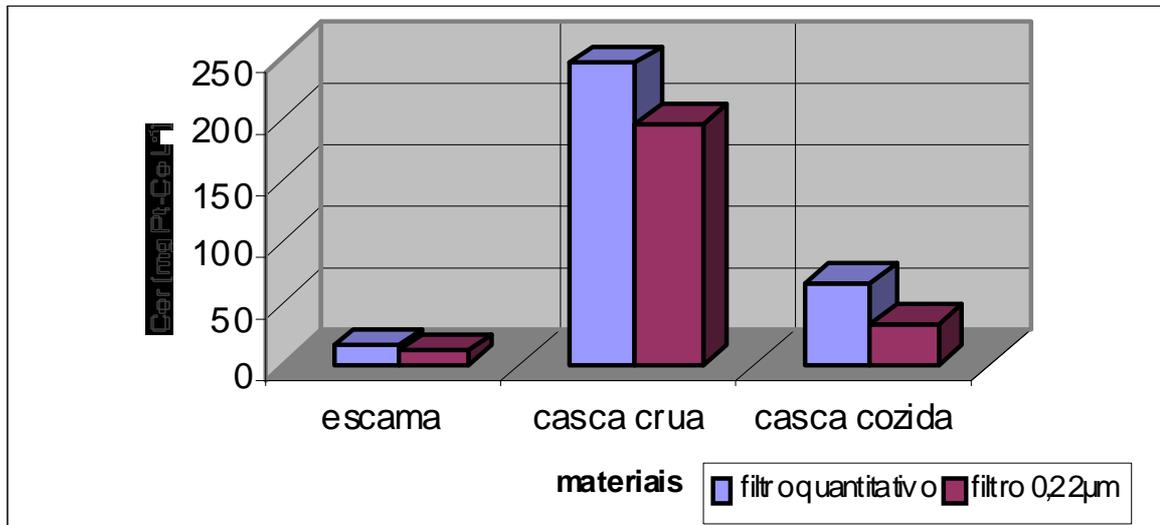


Figura 16 – Cor resultante na água deionizada após contato com três tipos de resíduos da *Araucaria angustifolia* e posterior filtração em dois tipos de filtro. Condições: tamanho da partícula < 355 µm; dosagem 1 g L⁻¹; pH 2; tempo de contato de 120 minutos; temperatura de 22,5°C; agitação constante de 120 rpm

Em relação aos tipos de filtros testados observa-se uma diminuição de aproximadamente 33 % da cor na solução resultante do contato com a escama, 20 % da cor na solução resultante do contato com a casca crua e de 46 % da cor na solução resultante do contato com a casca cozida. Esses percentuais de diminuição da cor após o uso de membranas indicam que o filtro quantitativo permite passagem de materiais em suspensão e esses materiais acabam influenciando nos resultados reais de cor. Entretanto mesmo assim após a realização dos testes comparativos, com uso de filtro quantitativo e filtro de membrana de 0,22 µm, foi possível observar que a casca crua permanece conferindo maior cor à solução após o contato e sendo novamente a escama o material que exerce menor influência na cor da solução após contato.

Também foi realizado um teste de contato entre os materiais em estudo e água ultrapura, que diferentemente das soluções usadas nos ensaios de remoção, possui caráter próximo ao neutro, com pH 6 e alta pureza, sendo então usado o filtro de 0,22 µm. Os valores de cor após diversos tempos de contato estão mostrados na tabela 13.

Tabela 13 – Resultados de cor após contato dos materiais com água ultrapura em pH 6

Tempo de contato	Cor (mg Pt-Co L ⁻¹)		
	Escama	Casca crua	Casca cozida
10 minutos	50	250	160
30 minutos	70	225	200
60 minutos	70	350	150
120 minutos	70	300	150

Condições: tamanho da partícula < 355 µm; dosagem 1 g L⁻¹; temperatura de 22,5°C; agitação constante de 120 rpm

Os resultados de cor obtidos pelo contato entre os materiais testados e água ultrapura (pH 6) apresentaram-se superiores aos valores encontrados nos testes realizados com água deionizada em que o pH foi ajustado para ácido. É possível que os materiais testados tenham maior quantidade de compostos solúveis em meio mais próximo ao neutro. Outra possibilidade é a inibição da solubilização destes compostos presentes em pH ácido (0,005 M H₂SO₄).

A legislação ambiental (CONSEMA N^o 128/2006) estabelece que a cor do efluente tratado não deve conferir mudança de coloração no corpo hídrico receptor, sendo assim é desejável a utilização de materiais que exerçam a menor influência possível neste parâmetro.

4.1.1.2 Demanda Química de Oxigênio - DQO

No tratamento de efluentes com adsorventes orgânicos naturais é importante monitorar a incorporação de carga orgânica ao sistema após o tempo de contato necessário ao tratamento. Para este monitoramento utilizou-se a DQO por ser uma análise acessível e de rápida resposta.

Com o objetivo de avaliar a solubilização de carga orgânica oriunda da biomassa em estudo e também verificar a influência do tipo de filtro na remoção da matéria orgânica ou material particulado após o tempo de contato, foi realizado um teste com o uso de dois diferentes tipos de filtros: filtro quantitativo e filtro de

membrana de 0,22 μm . A figura 17 apresenta os resultados da DQO medidos em soluções após contato com três tipos de resíduos da *Araucaria angustifolia*.

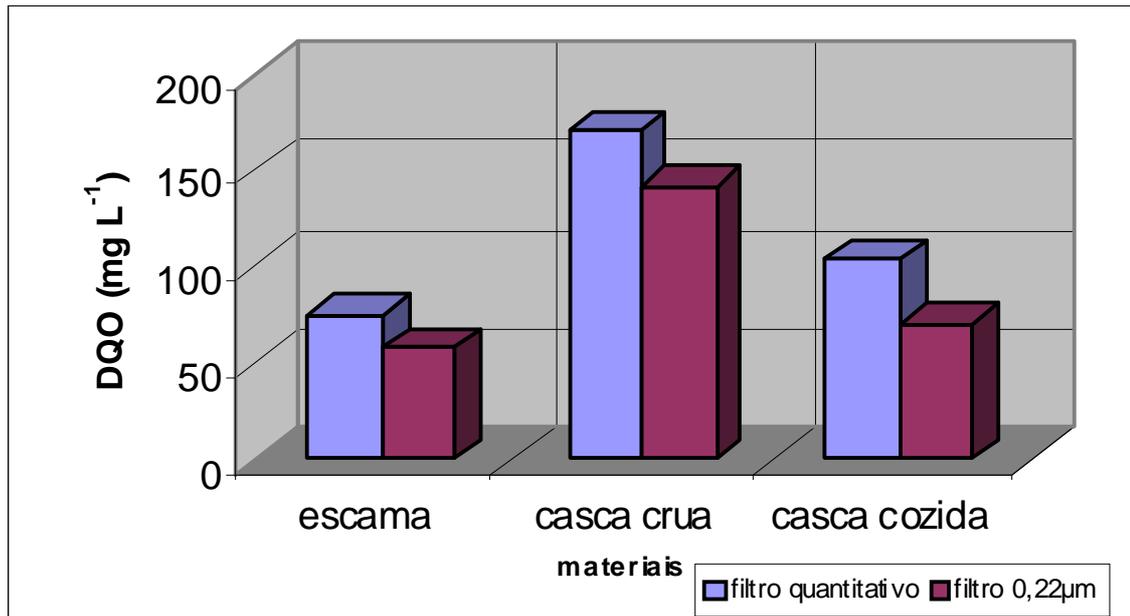


Figura 17 – DQO resultante na solução após contato com três tipos de resíduos da *Araucaria angustifolia* e filtração em dois tipos de filtro.

Condições: tamanho da partícula < 355 μm ; dosagem: 1 g L⁻¹; pH 2; tempo de contato de 120 minutos; temperatura = 22,5°C; agitação = 120 rpm

Após a realização dos testes comparativos, realizados com uso de filtro quantitativo e filtro de membrana de 0,22 μm , foi possível observar que a casca crua confere maior DQO, sendo de 171 mg L⁻¹ no teste com uso de filtro quantitativo e 142 mg L⁻¹ no teste com uso de filtro 0,22 μm . Para este material a filtração com membrana diminui em 17 % o valor da DQO. A escama apresenta os menores valores de DQO nas soluções após contato, sendo de 76 mg L⁻¹ no teste com uso de filtro quantitativo e 58 mg L⁻¹ com uso de filtro de 0,22 μm . Para este material a filtração com membrana diminui em 23 % o valor da DQO.

Também foi realizado um teste de contato entre os materiais em estudo e água ultrapura (pH 6), sendo usado o filtro de membrana de 0,22 μm . Os valores de DQO após 120 minutos de contato com os materiais foram os seguintes: 67 mg L⁻¹ para a escama, 191 mg L⁻¹ para a casca crua e 102 mg L⁻¹ para a casca cozida. Estes resultados seguem a tendência encontrada nos testes de cor em 4.1.1.1, onde os testes realizados com pH 6 possivelmente estejam solubilizando mais compostos do que nos testes em pH 2.

A DQO é um parâmetro com limites estabelecidos pela legislação ambiental e depende da vazão de lançamento do efluente. O valor deste parâmetro para este tipo de efluente é de 360 mg O₂ L⁻¹ para vazões de efluente entre 20 e 100 m³ dia⁻¹ e de 400 mg O₂ L⁻¹ para vazões menores que 20 m³ dia⁻¹ (CONSEMA N^o 128/2006).

Sendo assim é conveniente conhecer o potencial de influência do uso de biosorventes para este parâmetro, ou seja, se a dosagem de biosorvente modificará a DQO após o processo de biosorção dos metais. O item 4.3.1 apresenta testes que avaliam essa influência.

4.1.1.3 Carbono orgânico e inorgânico

A medida de carbono orgânico e inorgânico é útil para avaliação da influência da carga carbonácea proveniente de biosorventes, a fim de avaliar o resultado final do contato com o efluente a ser tratado.

A tabela 14 apresenta os resultados de carbono orgânico e inorgânico nos extratos obtidos após 4 h de contato entre as escamas com tamanho de partículas < 250 µm na dosagem de 3 g L⁻¹ e água deionizada com pH ajustado para ácido (pH 2) e próximo ao neutro (pH 6).

Tabela 14 – Carbono orgânico e inorgânico medido nos extratos provenientes do contato entre as escamas e água deionizada com pH ajustado para ácido e neutro

	Carbono total (mg L⁻¹)	Carbono inorgânico (mg L⁻¹)	Carbono orgânico (mg L⁻¹)
Extrato em pH ácido (pH 2)	75,64	0,30	75,34
Extrato em pH próximo neutro (pH 6)	81,04	1,93	79,10

Através dos resultados da tabela 14 verifica-se que o carbono inorgânico apresenta contribuição pequena nos extratos, sendo de 0,40 % do carbono total em pH 2 e 2,38 % em pH 6, e também há maior solubilização no pH 6 comparativamente ao pH 2. O extrato em pH próximo ao neutro apresenta maiores teores de carbono orgânico, inorgânico e total que o extrato em pH ácido. Este dado indica a tendência

já observada nos testes de cor e DQO em que os extratos neutros apresentaram maiores quantidades de compostos solúveis fazendo com que os resultados destes testes fossem maiores nesta condição.

4.1.1.4 Absorção UV-VIS

O uso da espectroscopia na faixa do UV-VIS tem importância na investigação de grupos cromóforos e na estimativa de matéria orgânica. As figuras 18a - b apresentam espectros das soluções, em dois diferentes pHs, após 120 minutos de contato com casca crua, casca cozida e escama.

Através dos espectros apresentados observa-se que as três amostras em pH 2 apresentam absorvâncias menores que em pH 6 seguindo a tendência observada nas caracterizações dos materiais por cor, DQO e carbono orgânico e inorgânico. A casca crua é o material com maiores valores de absorção nas faixas analisadas em ambos pHs, sendo que em 280 nm apresenta um forte pico de absorção. De acordo com APHA (1995) a faixa entre 200 e 400 nm pode ser usada para determinar compostos orgânicos que apresentam alto grau de aromaticidade e insaturação que, por sua vez, são capazes de absorverem radiação ultravioleta. Possivelmente a casca crua, entre os três materiais analisados, seja o material com maior número de compostos cromóforos.

A absorção da radiação na região ultravioleta a 254 nm é um parâmetro indicativo do conteúdo de matéria orgânica e contribui na investigação do balanço de carga orgânica incorporado nas soluções após contato com a biomassa.

A figura 19 apresenta os resultados da absorção a 254 nm medidos em soluções (pH 2) após contato com três tipos de resíduos da *Araucaria angustifolia*. Os extratos foram filtrados com membrana 0,22 µm.

Verifica-se que a casca crua apresenta os maiores valores de absorção em 254 nm em todos os tempos de contato testados, seguidos da escama e por último em ordem decrescente de valores a casca cozida.

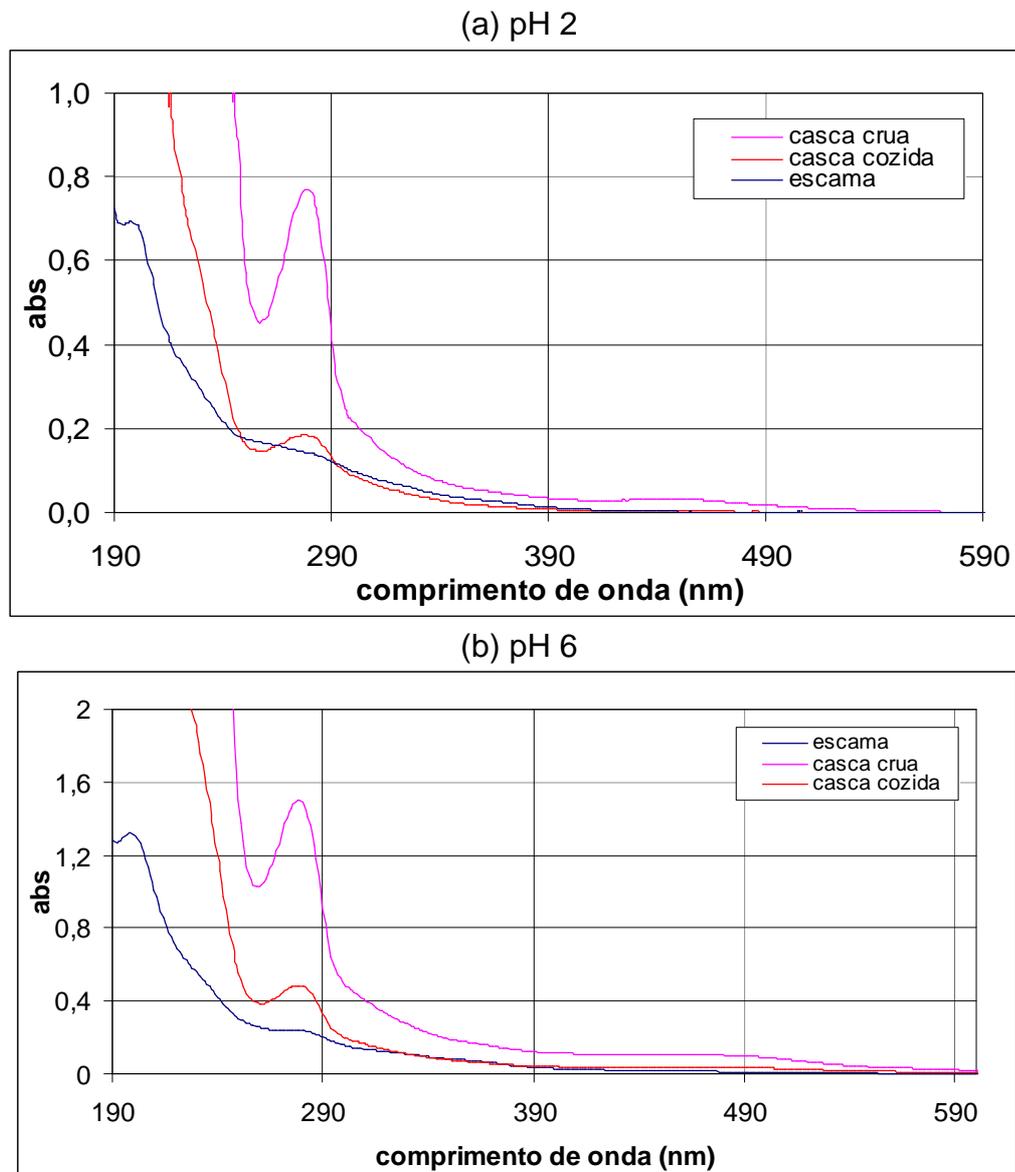


Figura 18 – Espectro resultante das soluções em (a) pH 2 e (b) pH 6 após contato com três tipos de resíduos da *Araucaria angustifolia*, filtração em filtro 0,22 μ m e caminho óptico de 1 cm
Condições: tamanho da partícula < 355 μ m; dosagem 1 g L⁻¹; tempo de contato de 120 minutos; temperatura 22,5°C; agitação 120 rpm

A variação do tempo de contato foi necessária para avaliar os processos de sorção e dessorção de grupamentos, que podem ser medidos por UV, e contribuem na estimativa da carga orgânica solubilizada. Observa-se que a casca cozida, embora apresente baixos valores de absorção no UV a 254 nm, apresenta valores crescentes ao longo dos tempos de 30, 60 e 120 minutos.

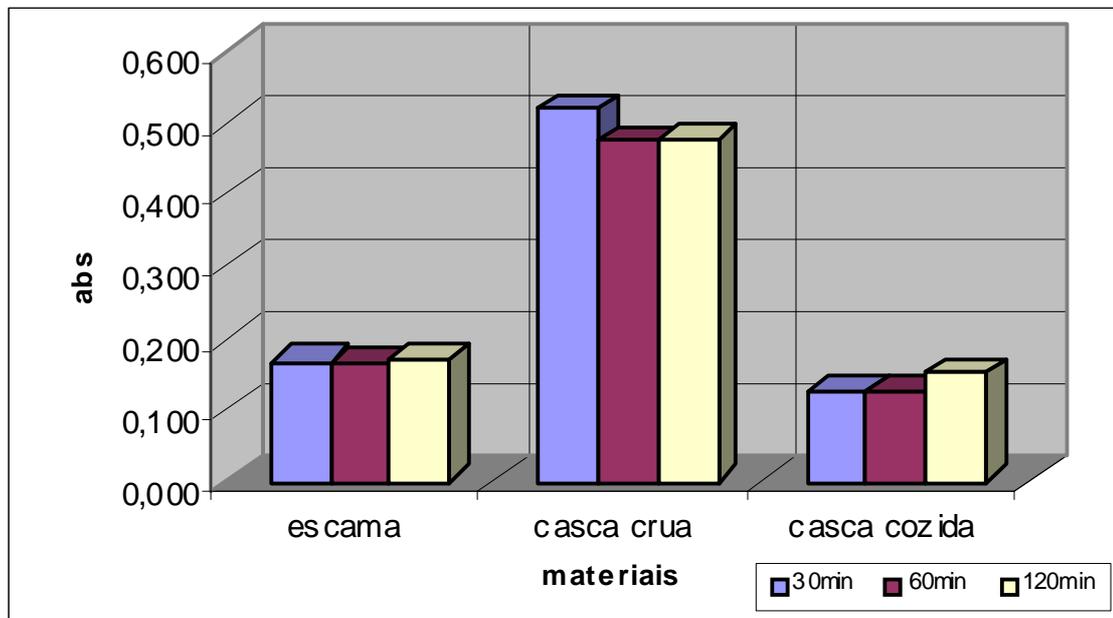


Figura 19 – Absorção a 254 nm resultante da solução após contato com três tipos de resíduos da *Araucaria angustifolia*, filtração em filtro 0,22 μ m e caminho óptico de 1 cm
Condições: tamanho da partícula < 355 μ m; dosagem: 1 g L⁻¹; pH 2; temperatura = 22,5°C; agitação = 120 rpm

Comparativamente foi realizado um teste semelhante para medição da absorção UV a 254 nm, pelo qual utilizou-se água ultrapura com pH 6. Os resultados obtidos, bem como os dados do teste em meio ácido, já apresentados, podem ser observados na tabela 15.

Tabela 15 – Resultados da absorção na região UV após contato dos materiais com água ultrapura (pH 6) e solução acidificada (pH 2)

Tempo de contato	UV (254 nm)					
	Escama		Casca crua		Casca cozida	
	pH 6	pH 2	pH 6	pH 2	pH 6	pH 2
10 minutos	0,235	-	0,965	-	0,300	-
30 minutos	0,255	0,166	1,107	0,519	0,359	0,124
60 minutos	0,273	0,163	1,102	0,474	0,384	0,126
120 minutos	0,279	0,170	1,138	0,478	0,439	0,149

As medidas da absorção por UV – VIS a 254 nm obtidos pelo contato entre os materiais testados e água ultrapura apresentaram-se superiores aos valores encontrados nos testes realizados com água deionizada em que o pH foi ajustado para ácido. Esses resultados são compatíveis com os valores de cor, DQO, carbono

orgânico e inorgânico e ainda absorção UV-VIS que também se apresentaram mais elevados após o teste com água ultrapura.

Em relação ao tempo de contato observa-se que em praticamente todos os tempos houve aumento dos valores de absorção, com exceção da casca crua em meio ácido que apresentou 8 % de redução dos valores de absorção. Isto pode estar relacionado à processos de sorção de substâncias que inicialmente conferiam cor. Entretanto a casca crua foi o material que apresentou maiores valores de absorção, em ambos os pHs testados, em todos os tempos.

A escama apresentou aumento de valores de absorção de 15 % em pH 6 e aumento de absorção de 2 % em meio ácido. A casca cozida apresentou aumento de valores de absorção de 32 % ao longo dos tempos de contato e aumento de valor de absorção de 17 % em meio ácido.

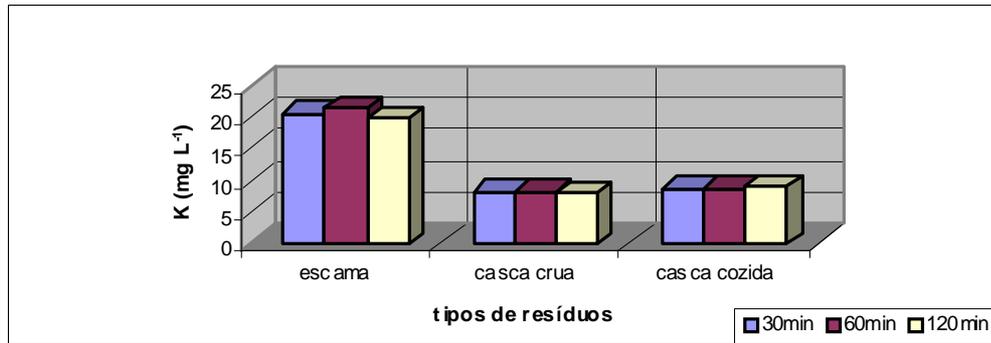
4.1.1.5 *Cátions e ânions extraíveis e analisados por cromatografia iônica*

Para a identificação e quantificação de compostos com caráter iônico foi utilizada a técnica de cromatografia iônica com o objetivo de detectar a presença de cátions inorgânicos e ânions orgânicos e inorgânicos. A metodologia utilizada não analisa cátions orgânicos.

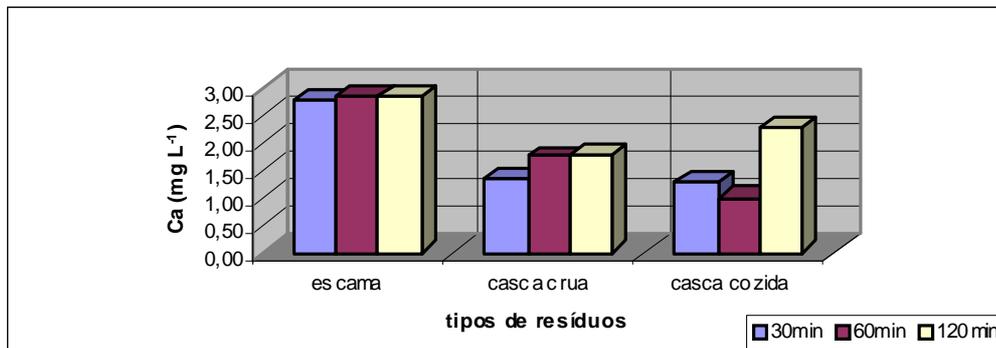
4.1.1.5.1 Cátions inorgânicos

As figuras 20a - e apresentam os resultados das análises de cátions inorgânicos de amostras provenientes do contato entre água deionizada com pH ajustado para 2 com materiais oriundos da pinha da *Araucaria angustifolia*, na dosagem de 1 g L⁻¹ de material com tamanho de partícula menor que 355 µm em três tempos de contato.

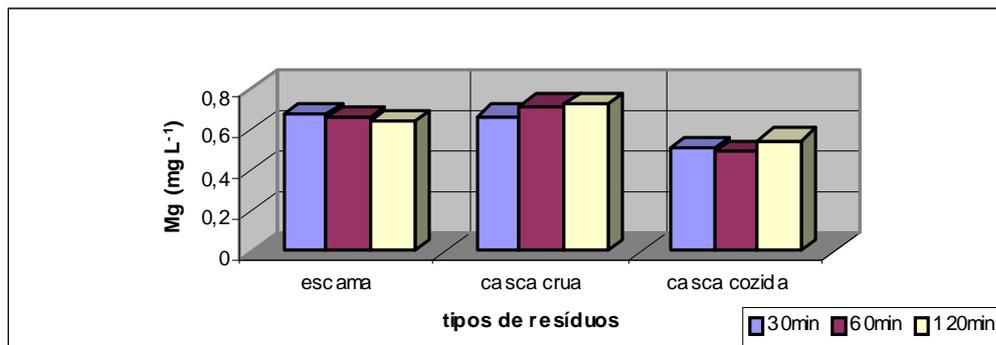
(a) potássio



(b) cálcio



(c) magnésio



(d) amônio

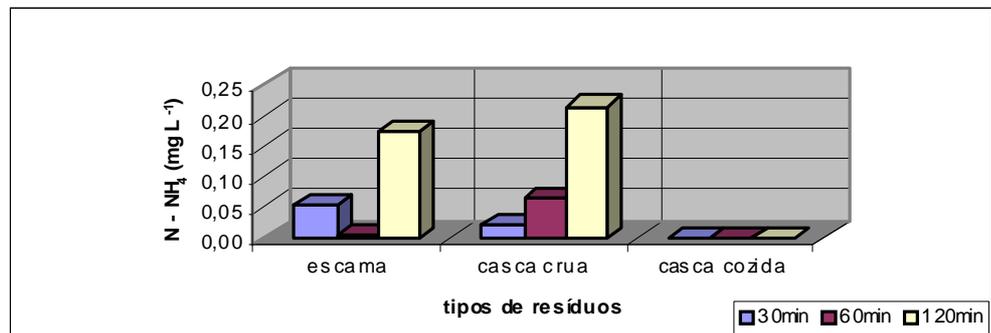


Figura 20 – Concentração de (a) potássio; (b) cálcio; (c) magnésio e (d) amônio na solução após contato entre os três tipos de materiais da pinha e água deionizada com pH ajustado para 2. Condições: tamanho da partícula < 355 μm; dosagem: 1 g L⁻¹; pH 2; temperatura = 22,5°C; agitação = 120 rpm

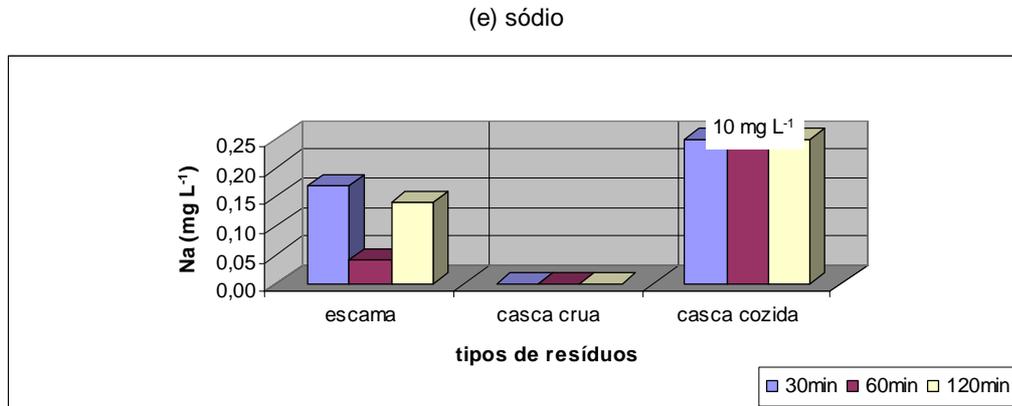


Figura 20 – Concentração de (e) sódio na solução após contato entre os três tipos de materiais da pinha e água deionizada com pH ajustado para 2
Condições: tamanho da partícula < 355 μm ; dosagem: 1 g L^{-1} ; pH 2; temperatura = 22,5°C; agitação = 120 rpm

Em relação aos cátions analisados nos três componentes da pinha, o potássio apresentou os maiores valores. Na escama variou entre 20,08 e 21,28 mg L^{-1} , na casca crua valores entre 8,67 e 8,99 mg L^{-1} e na casca cozida valores entre 7,95 e 8,25 mg L^{-1} . Estes elevados teores de potássio podem estar relacionados à composição da espécie *Araucaria angustifolia*, pois Embrapa (2002) apud BRDE (2005) cita que as cinzas da árvore araucária contêm potassa (potassa cáustica; hidróxido de potássio) em abundância.

O cálcio é o segundo cátion em ordem decrescente de concentração. Apresentou valores entre 1,00 e 2,84 mg L^{-1} sendo as maiores concentrações encontradas na escama, seguido da casca crua e posteriormente da casca cozida, onde o valor de cálcio diminuiu aos 60 minutos de contato e após aumentou aos 120 minutos de contato.

As concentrações dos íons amônio e magnésio apresentaram-se baixas não ultrapassando os valores máximos de 0,21 mg L^{-1} de amônio e 0,73 mg L^{-1} de magnésio na casca crua após 120 minutos de contato. Em relação ao amônio observa-se que na escama este cátion apresenta diminuição da concentração aos 60 minutos de contato, entretanto aos 120 minutos de contato a concentração aumenta.

O sódio apresenta maiores valores na casca cozida, que ficou em torno de 10 mg L^{-1} . Este valor aumenta com o aumento do tempo de contato do material com a água e possivelmente este valor de sódio esteja relacionado ao cozimento do pinhão, que por ser um gênero alimentício recebe sal de cozinha durante seu cozimento. Na

escama as concentrações de sódio são mais baixas, estando na faixa de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ após o contato de 30 minutos.

As variações de concentrações durante o tempo de contato para o sódio e o amônio na escama, assim como o cálcio na casca cozida, possivelmente estejam relacionadas a processos de adsorção / dessorção dos cátions analisados.

As legislações ambientais CONAMA Nº 357 (2005) e CONSEMA Nº 128 (2006) não estabelecem limites de concentração para os cátions inorgânicos potássio, cálcio, magnésio e sódio. Entretanto ambas estabelecem o limite de 20 mg N L^{-1} para o nitrogênio amoniacal total. As concentrações em mg N L^{-1} do cátion inorgânico amônio, analisado nos extratos provenientes dos três tipos de materiais da pinha, não ultrapassam este limite.

4.1.1.5.2 Ânions orgânicos e inorgânicos

A caracterização de ânions por cromatografia também foi feita em pH 6 a fim de avaliar a interferência do ácido sulfúrico presente nas amostras em pH 2 onde foi usado este ácido para o ajuste do pH.

Para esta caracterização optou-se por analisar ânions orgânicos e inorgânicos somente nas escamas, que é o material biosorvente escolhido para os testes de remoção dos metais, a fim de agilizar o estudo de efeitos deste material quando em solução.

A figura 21 apresenta os resultados das análises de ânions orgânicos e inorgânicos de amostras provenientes de 120 minutos de contato entre água deionizada com pH 2 ou água ultrapura com pH 6 com as escamas, na dosagem de 1 g L^{-1} e tamanho de partículas menores que $355 \mu\text{m}$.

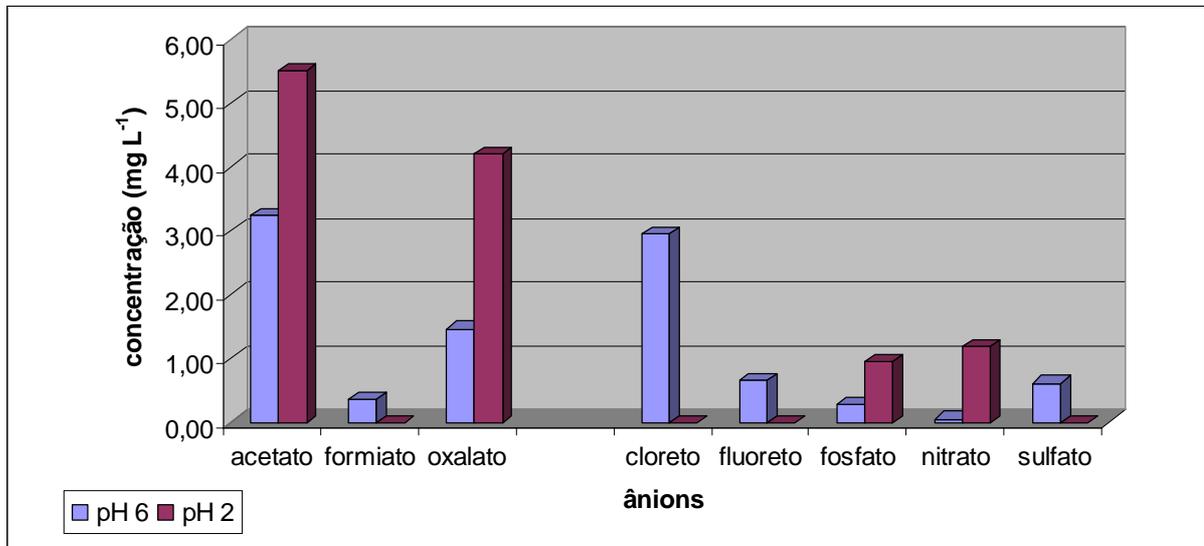


Figura 21 – Ânions orgânicos e inorgânicos após contato entre as escamas e água ultrapura com pH 6 e água deionizada acidificada até pH 2
 Condições: tamanho da partícula < 355 μm ; dosagem 1 g L⁻¹; temperatura de 22,5°C; agitação constante de 120 rpm e tempo de contato de 120 minutos

As análises das amostras em pH 2 foram de difícil execução, pois o ajuste do pH feito com ácido sulfúrico interfere nos resultados, principalmente de sulfato. Para eliminar esta interferência foi utilizada prova em branco também em pH 2 ajustado com ácido sulfúrico com o objetivo de desconsiderar as concentrações de sulfato provenientes do ácido sulfúrico utilizado para ajuste de pH.

Observa-se que em pH 2 os ânions acetato, oxalato, fosfato e nitrato estão em maiores concentrações, enquanto que em pH 6 os ânions formiato, cloreto, fluoreto e sulfato apresentam-se em maiores concentrações.

Pela legislação ambiental estadual (CONSEMA N^o 128/2006) apenas o fósforo e o fluoreto têm limites de concentração para lançamento de efluentes que contenham esses compostos. Para o fósforo é de 4 mg P L⁻¹, em vazões de efluente menores que 100 m³ dia⁻¹, e para o fluoreto o limite é de 10 mg F⁻ L⁻¹. De acordo com os resultados apresentados para estes compostos não há ultrapassagem desses limites, pois o máximo de fosfato é de 0,95 mg P L⁻¹ (pH 2) e o fluoreto é de 0,65 mg F⁻ L⁻¹ (pH 6).

4.1.1.6 Fenol total

A investigação de fenóis totais nas soluções resultantes do contato com os materiais adsorventes é importante para a explicação de alguns fatores como o mecanismo de adsorção na superfície, ou seja, possíveis reações que podem ocorrer durante a remoção dos metais. Também pode contribuir para a explicação da presença de grupamentos cromóforos que incrementam cor na solução após a fervura para a obtenção da casca cozida.

A figura 22 apresenta os resultados de fenóis totais medidos nas soluções após contato com três tipos de resíduos da *Araucaria angustifolia*.

Os valores de fenóis totais nas soluções variaram entre 0,053 mg L⁻¹ e 0,068 mg L⁻¹. Esses valores, não ultrapassam os limites para efluentes, estabelecidos na legislação ambiental, tanto nacional (CONAMA N^o 357/2005) como estadual (CONSEMA N^o 128/2006) que são de 0,5 mg L⁻¹ e 0,1 mg L⁻¹, respectivamente.

Observando-se os resultados apresentados para fenóis totais, das três soluções após contato com os componentes da pinha, a escama e a casca cozida apresentam as maiores concentrações desse composto. É importante salientar que a casca cozida já sofreu processo de cozimento e ainda assim apresenta valor de fenol próximo a escama. Isto pode estar relacionado à semente, que é a parte comestível do pinhão, possuir teores de fenóis que são transferidos para a casca durante o cozimento. Análises realizadas por Cordenunsi et al. (2004) indicam que a cor marrom da água de cozimento do pinhão poderia estar sendo ocasionadas pela presença de compostos polifenólicos. Análises em amostras obtidas a partir dos extratos internos das cascas, após retiradas as sementes, apresentaram valores de 345±7 mg g⁻¹ em peso seco de fenóis totais.

Também foi realizado um teste de contato entre os materiais em estudo e água ultrapura (pH 6), a fim de testar a quantidade de fenol solubilizado nesta condição, sendo usado o filtro de membrana de 0,22 µm. Os valores de fenol após 120 minutos de contato foram os seguintes: nada detectado para a escama, 0,003 mg L⁻¹ para a casca crua e 0,032 mg L⁻¹ para a casca cozida. Estes resultados seguem a tendência no fato da casca cozida apresentar normalmente maiores valores de fenol.

Entretanto é contrário na tendência que os materiais carbonáceos apresentaram de serem mais solúveis em pH próximo ao neutro.

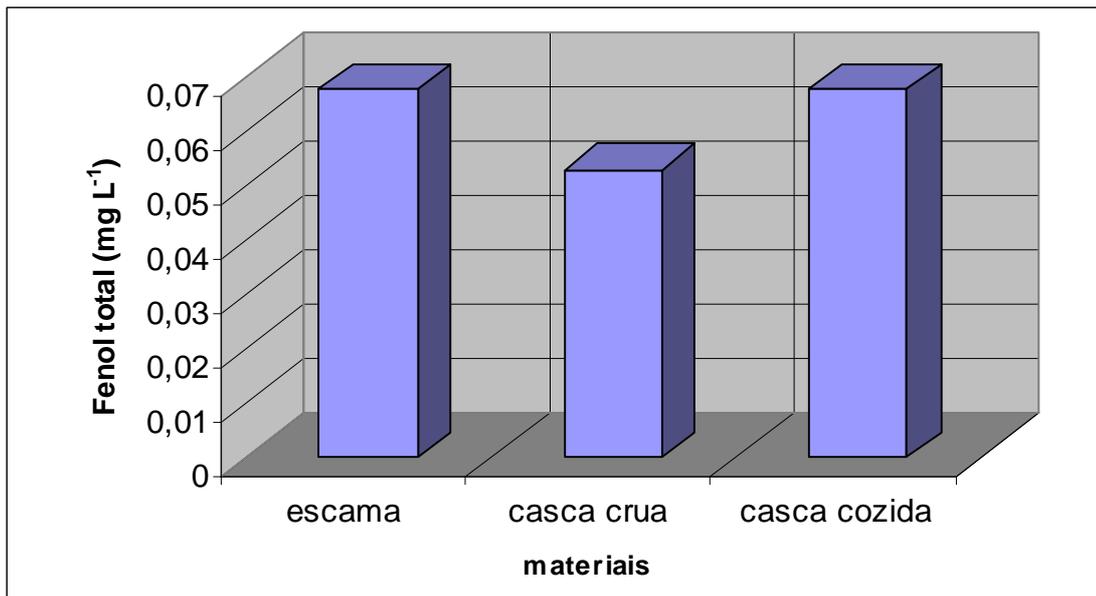


Figura 22 – Concentração de fenol total resultante na solução após contato com três tipos de resíduos da *Araucaria angustifolia* e filtração em filtro quantitativo
Condições: tamanho da partícula < 355 μm ; dosagem: 1 g L⁻¹; pH 2; tempo de contato de 120 minutos; temperatura = 22,5°C; agitação = 120 rpm

4.1.2 Caracterização do sólido

Os ensaios de caracterização dos materiais na forma sólida além de importantes para conhecimento de suas estruturas e propriedades, como por exemplo os espectros por infravermelho (IV), as imagens por microscopia eletrônica (MEV) e a microanálise por MEV/EDS, fornecem informações comparativas da biomassa sólida antes e após o contato com as soluções contendo os metais a serem removidos, como por exemplo a difração de raio X (DRX) e a espectroscopia de fotoelétrons induzida por raio X (XPS).

4.1.2.1 Espectroscopia vibracional – Infravermelho - IV

Os espectros obtidos por análise de infravermelho auxiliam na identificação de grupos funcionais. A figura 23 apresenta o espectro de infravermelho da escama da pinha com tamanho de partículas menores que 250 μm . Este tamanho de partícula é o mesmo utilizado nos testes de biosorção de metais deste trabalho.

A identificação da frequência de vibração da ligação correspondente é obtida através da comparação destes espectros com tabelas de espectroscopia (SILVERSTEIN, 1994).

A quantidade de picos de absorção indica a natureza complexa da biomassa. A banda larga em torno de 3500 cm^{-1} referente ao estiramento do grupo -OH é fortemente existente. Isto é justificável, pois o polímero natural celulose que é o principal constituinte deste material além de ser hidrofílico, apresenta este grupamento três vezes em cada mero.

Observa-se também uma banda de forte absorção em 1051 cm^{-1} referente ao estiramento -CO(O-CH) ou -CN. Este grupamento normalmente está presente nos açúcares.

As bandas de absorção em torno de 2900 cm^{-1} e em torno de 600 cm^{-1} podem ser relativas ao estiramento -CH. Na banda que varia entre 2850 cm^{-1} e 2950 cm^{-1} o -CH é de CH_2 e CH_3 alifático.

Outra forte banda de absorção aparece em torno de 1620 cm^{-1} sendo indicativa de presença de estiramento C=O ou C=C em anel aromático. E em torno de 1730 cm^{-1} é indicativa de C=O em grupos carboxílicos.

Outros picos característicos, porém menos intensos, aparecem em torno de 1515 cm^{-1} e em torno de 1260 cm^{-1} indicando presença de amina secundária e C-O de COOH, respectivamente.

Os espectros resultantes da análise por infravermelho da casca cozida e da casca crua estão apresentados nos apêndices A e B, respectivamente.

A figura 24 apresenta um comparativo entre a escama pura, escama após contato com água deionizada acidificada (pH 2) e escama após contato com efluente real contendo $36,13\text{ mg L}^{-1}$ de cromo total.

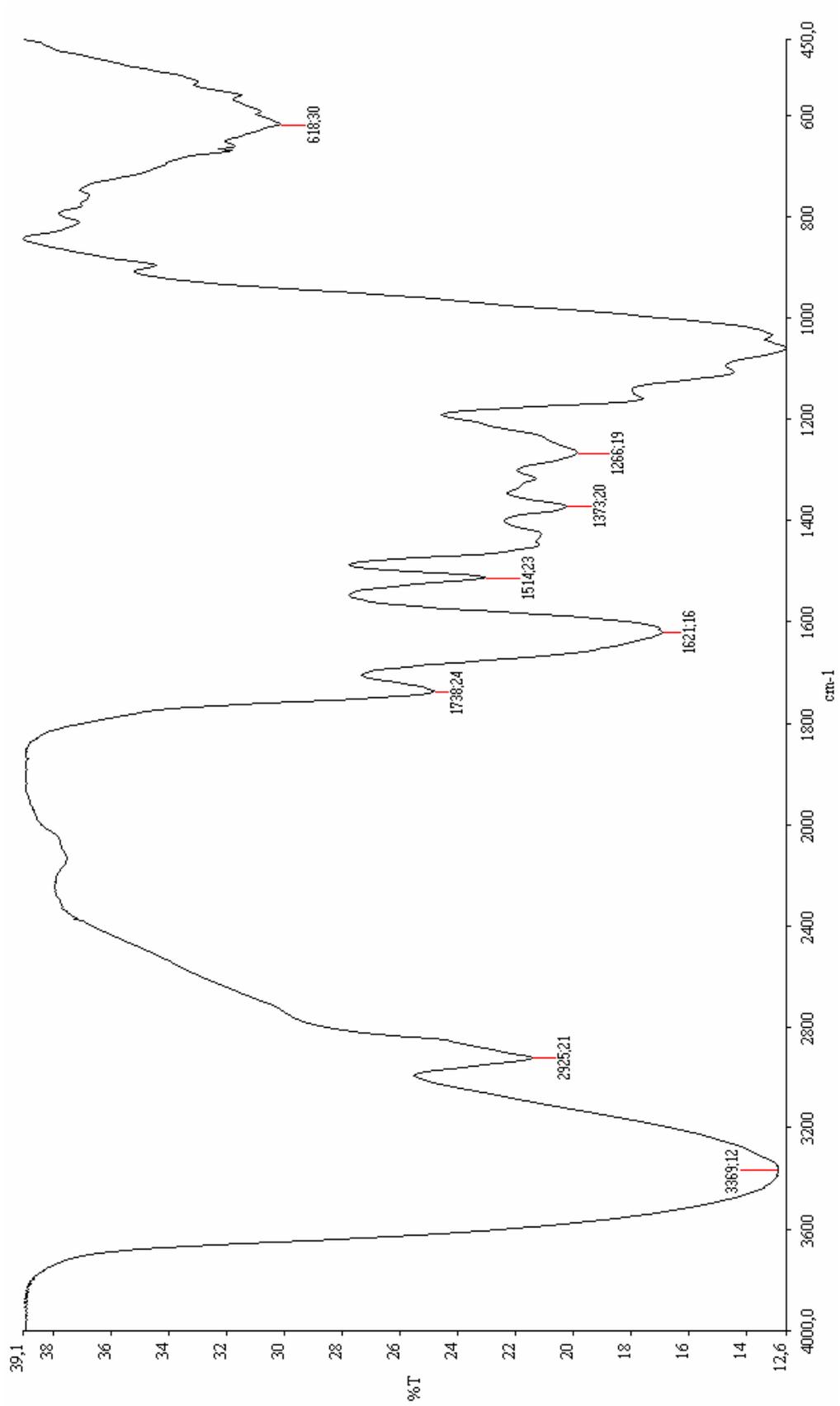


Figura 23 – Espectro de infravermelho do pó da escama com tamanho de partícula menor que 250 μm

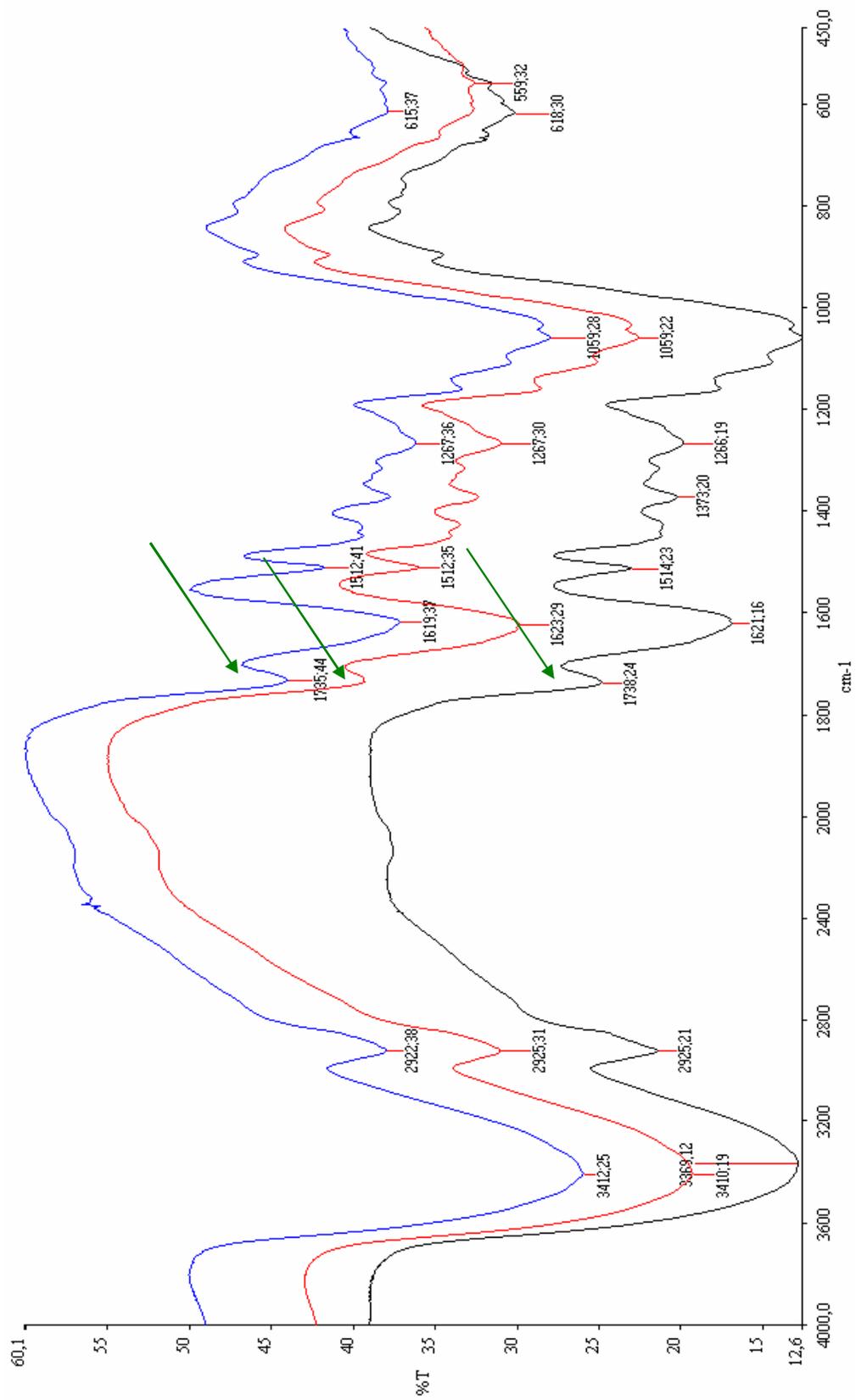


Figura 24 – IV comparativo entre escama pura (linha preta), escama após contato com efluente real (linha vermelha) e escama após contato com água deionizada acidificada (linha azul)

A escama colocada em contato com o efluente real na dosagem de 3 g L^{-1} e tamanho de partícula menor que $250 \mu\text{m}$ possui aproximadamente 0,9 % de cromo total adsorvido do efluente real.

O comparativo da figura 24 demonstra haver grande semelhança de picos de absorção na biomassa antes e após contato com água deionizada acidificada e efluente real contendo cromo. Entretanto na faixa de 1740 cm^{-1} observa-se menor intensidade do pico na amostra da escama após contato com efluente real (linha vermelha).

Segundo Park et al. (2005) esta variação pode estar relacionada ao envolvimento do grupo carboxila na biosorção do cromo.

4.1.2.2 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

Com o propósito de conhecer a morfologia do material através de contraste topográfico, utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura – MEV. As figuras 25a - c apresentam as imagens de três tipos de resíduos da *Araucaria angustifolia*.

(a) escama

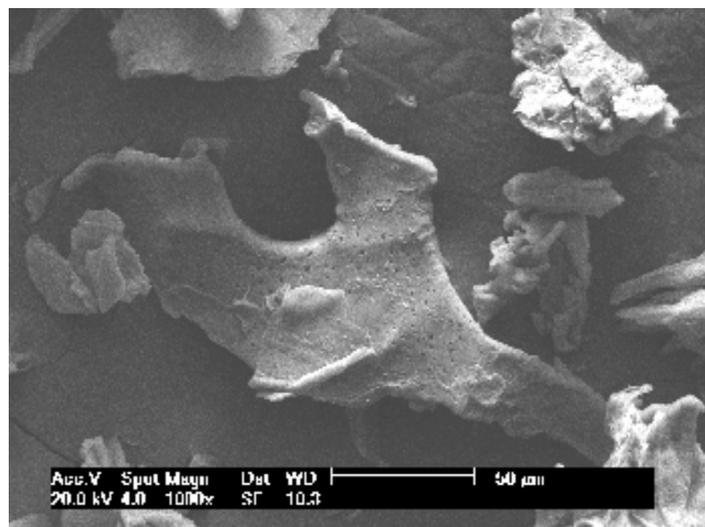
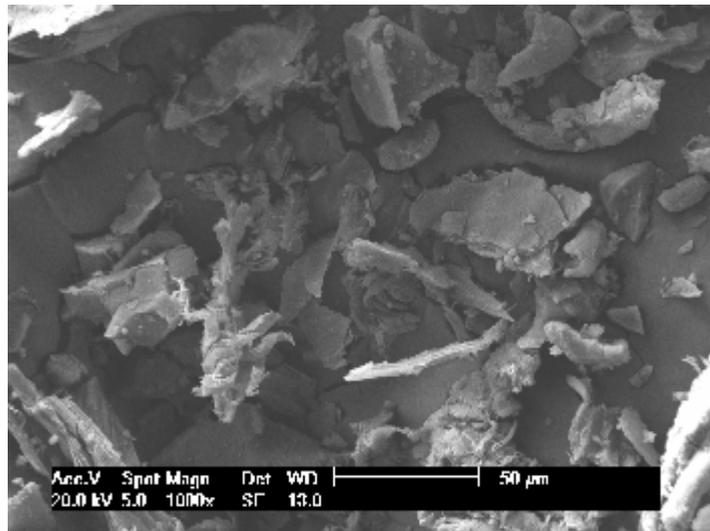


Figura 25 - MEV dos componentes da pinha com tamanho de partículas de até $250 \mu\text{m}$

(b) casca crua



(c) casca cozida

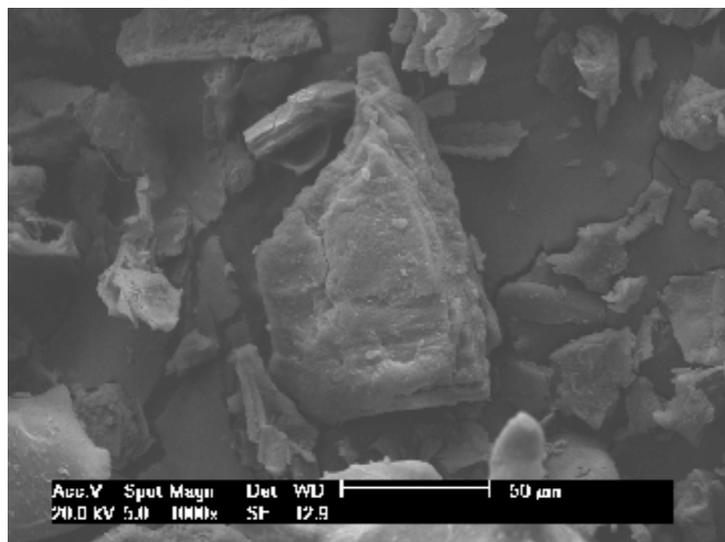


Figura 25 – MEV dos componentes da pinha com tamanho de partículas de até 250 μm

Através das imagens, com mesmo aumento, é possível verificar a presença de partículas heterogêneas com formato e tamanho diferentes. Em relação ao material escama é possível observar a presença de partículas com poros.

A fim de realizar um comparativo também foi feita imagem de carvão ativado comercial (figura 26).

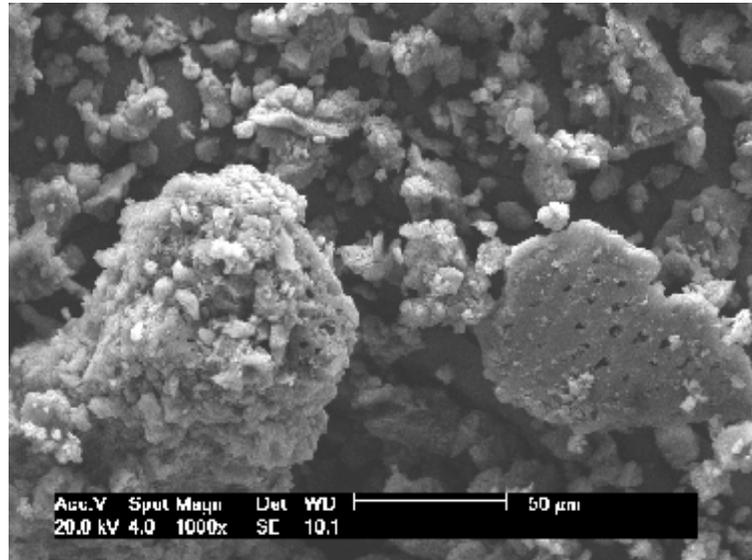


Figura 26 – MEV do carvão ativado comercial com tamanho de partículas de até 250 µm

O carvão ativado comercial apresenta de modo geral morfologia diferenciada em relação aos resíduos da *Araucaria angustifolia*. No entanto observa-se que semelhantemente às escamas possui estrutura porosa.

4.1.2.3 Microanálise com uso de MEV/EDS

O uso de MEV associado a espectroscopia por dispersão de energia (EDS) fornece informações à respeito da composição da amostra, mesmo sendo de caráter qualitativo. Essas informações são conhecidas através da obtenção de imagens por detector de elétrons retroespalhados (BSE).

As figuras 27a e 27b apresentam um comparativo de imagens. A figura 27a trata-se de uma imagem obtida, com elétrons secundários (SE), da escama após contato com efluente real. Através de análises químicas, antes e após contato com efluente, estima-se que a escama tenha 0,75 % de cromo e 0,11 % de ferro. A figura 27b trata-se da mesma amostra da imagem 27a, entretanto com uso de elétrons retroespalhados (BSE) que identifica através de diferentes tons os componentes de diferentes números atômicos.

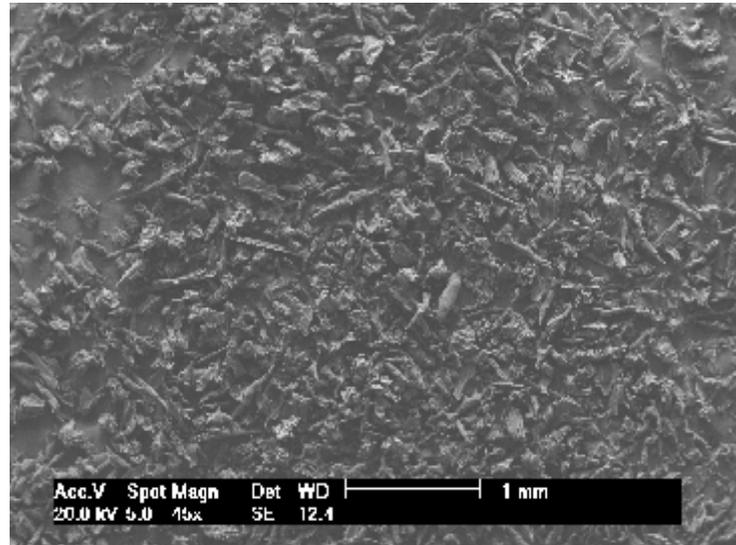


Figura 27a – MEV (SE) da escama com tamanho de partículas de até 250 μm após contato com efluente real

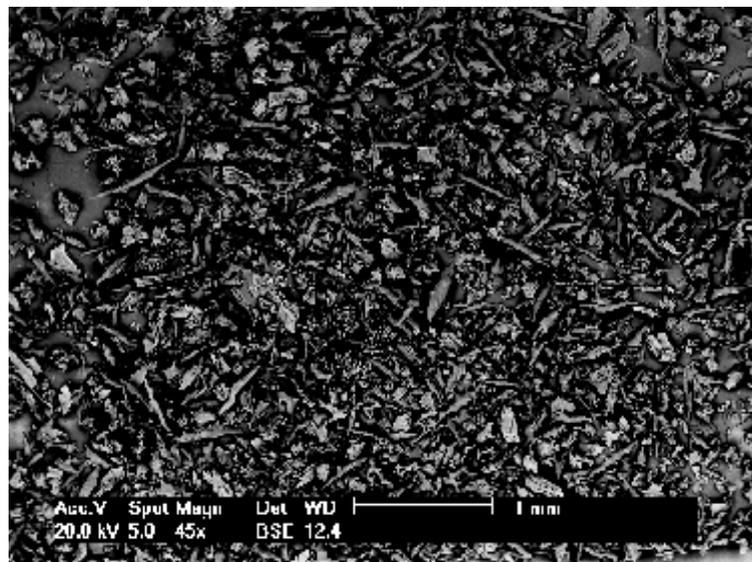


Figura 27b – MEV (BSE) da escama com tamanho de partículas de até 250 μm após contato com efluente real

A imagem com uso de BSE (figura 27b) mostra contrastes evidenciando a presença de diferentes elementos (diferentes números atômicos) em relação a matriz orgânica da escama, comprovando a retenção para a escama dos metais que estavam presentes no efluente real.

As figuras 28 e 29 são imagens provenientes de aumentos realizados em partículas escuras e claras, respectivamente, da imagem apresentada na figura 27b.

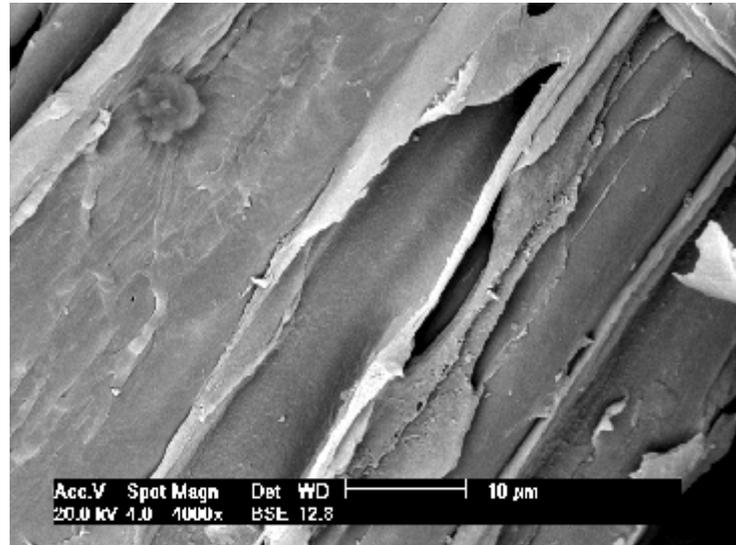


Figura 28 – MEV com detalhamento da superfície escura mostrada na imagem da figura 27b

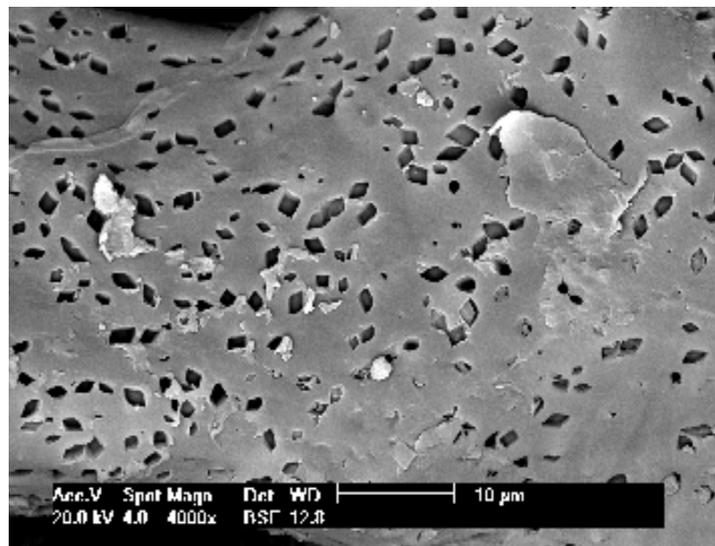


Figura 29 – MEV com detalhamento da superfície clara mostrada na imagem na figura 27b

Observa-se que as partículas morfologicamente lisas não apresentam formação de contraste evidenciando que os metais preferencialmente interagem com as partículas porosas.

As figura 30a e 30b apresentam os gráficos de resultados obtidos por EDS da escama antes e após contato com efluente real.

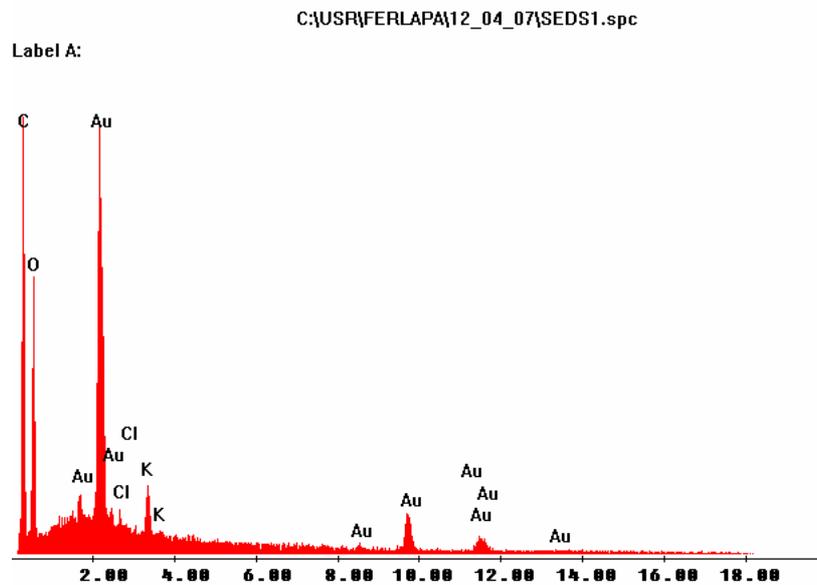


Figura 30a – EDS típico da escama da pinha

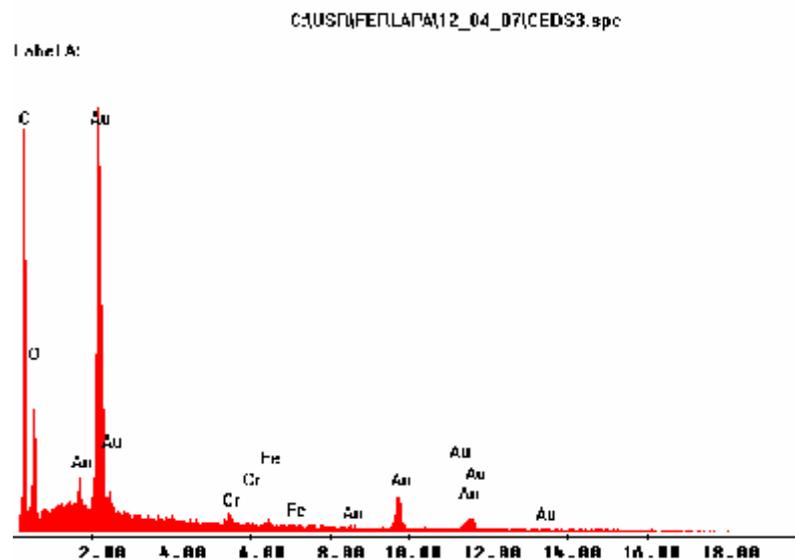


Figura 30b – EDS típico da escama da pinha após contato com efluente real

No EDS da escama antes do contato com efluente real observa-se a presença dos compostos cloro e potássio que foram identificados e quantificados em solução por cromatografia iônica nos extratos provenientes do contato da escama com água (seção 4.1.1.5).

No EDS da escama após contato com efluente real é possível verificar o aparecimento dos compostos cromo e ferro evidenciando a sorção destes metais pela biomassa em estudo.

Nestes gráficos também são mostrados os elementos carbono e oxigênio que são os constituintes principais da escama, além do ouro utilizado na metalização do material para análise no MEV.

4.1.2.4 Área superficial específica - BET

Os materiais utilizados como adsorventes de interesse tecnológico como é o caso dos carvões ativados comerciais necessitam apresentar grandes áreas superficiais, visto que o mecanismo de adsorção do carvão ativado é através de forças de superfície, ou seja, adsorção física.

Com o propósito de conhecer a área superficial específica do adsorvente escama da pinha, em estudo neste trabalho, e também obter um comparativo com o carvão ativado comercial utilizou-se a técnica BET. A tabela 16 compara os valores de área superficial específica dos componentes da pinha da *Araucaria angustifolia* e do carvão ativado comercial.

Tabela 16 – Área superficial específica BET dos componentes da pinha da árvore *Araucária angustifolia* com tamanho de partícula de até 250 μm

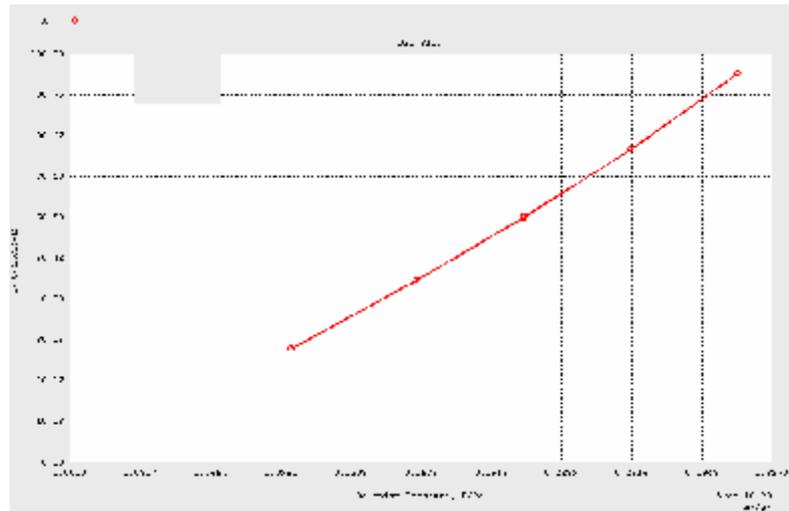
Materiais	Área superficial específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
Carvão ativado comercial	711,17
Escama	10,93
Casca crua	0,38
Casca cozida	0,24

Pode-se observar que a escama da pinha é o componente que apresenta a maior área superficial entre os resíduos da *Araucaria angustifolia*, entretanto 70 x mais baixo que o carvão ativado comercial. Esse resultado pode dar indicações de que a escama da pinha seja um adsorvente de mecanismo químico, pois mesmo sem apresentar grandes áreas superficiais apresenta bom desempenho de remoção de metais, comparável até mesmo ao carvão ativado comercial, como será mostrado na seção 4.2 - testes de biosorção de metais.

As figuras 31a e 31b apresentam os gráficos P/P_0 da escama e do carvão, ambos com tamanho de partículas menores que 250 μm .

Os gráficos da área superficial específica BET da casca crua e da casca cozida estão apresentados no apêndice C.

(a) escama



(b) carvão ativado comercial

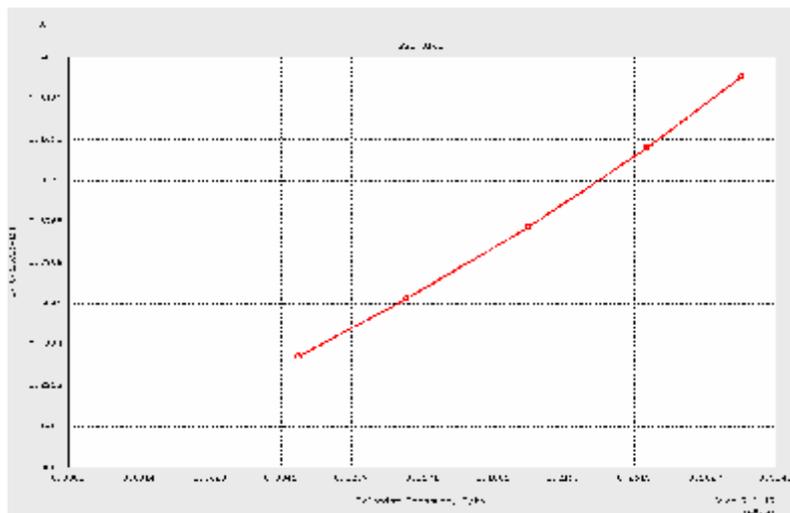


Figura 31 – Gráficos P/P_0 obtidos na análise de área superficial pelo método BET de (a) escama e (b) carvão ativado comercial com tamanhos de partículas menores que 250 μm

4.1.2.5 Difração de raios X - DRX

A difração de raio X é uma técnica que mede a cristalinidade de uma determinada amostra devido aos efeitos que uma cadeia cristalina ordenada provoca

ao interagir com a radiação X. Esses efeitos são bem característicos de determinadas estruturas permitindo então o uso desta técnica para identificação de compostos.

A figura 32 apresenta um gráfico gerado a partir de resultados obtidos por difração de raios X da escama em pó, com tamanho de partículas menores que 250 μm , antes e após contato com solução sintética contendo 1.000 mg L^{-1} de cromo(VI). O tempo de contato com a solução sintética foi de 24 h em pH 2 e com concentração de adsorvente de $1,5 \text{ g L}^{-1}$.

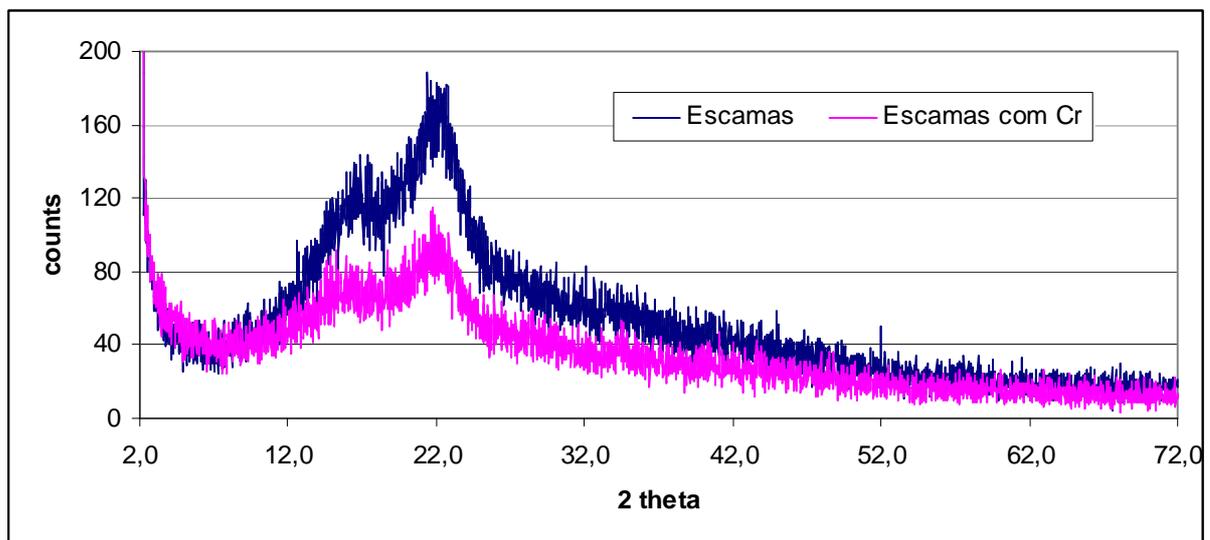


Figura 32 – Difratogramas de raios X das escamas antes e após contato com solução sintética contendo cromo(VI)

De acordo com os dados dos difratogramas (figura 32) observa-se que as escamas apresentam reflexões na faixa de 14 a 24°. Essas reflexões são típicas da fase cristalina da celulose (BORGIO e GUSHIKEM, 2002 apud MULINARI, 2006).

Segundo D'Almeida (1988) apud Mulinari (2006) a difração por raio X da celulose mostra que as fibras são constituídas de regiões cristalinas (altamente ordenadas) e amorfas (desordenadas). Ainda segundo os autores estas regiões não possuem fronteiras bem definidas, mas parece haver uma transição de um arranjo, no qual estas cadeias apresentam uma orientação menor.

Da Silva e Gushikem (2001) apud Mulinari (2006) observaram redução da cristalinidade ao recobrir a celulose com hidróxido de titânio. Nota-se comportamento semelhante após o contato da escama com a solução contendo cromo (VI).

4.1.2.6 Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X - XPS

A espectroscopia por XPS é uma técnica de análise superficial que mede o tipo de ligações presentes em uma amostra, através da medida da energia de ligação, possibilitando conhecer a especiação dos ligantes envolvidos.

Neste estudo a técnica XPS foi empregada para determinar a valência do cromo ligado na biomassa.

A figura 33 apresenta um espectro gerado a partir de resultados obtidos por XPS da escama em pó, com tamanho de partículas menores que 250 μm , antes e após contato com solução sintética contendo 1.000 mg L^{-1} de cromo(VI).

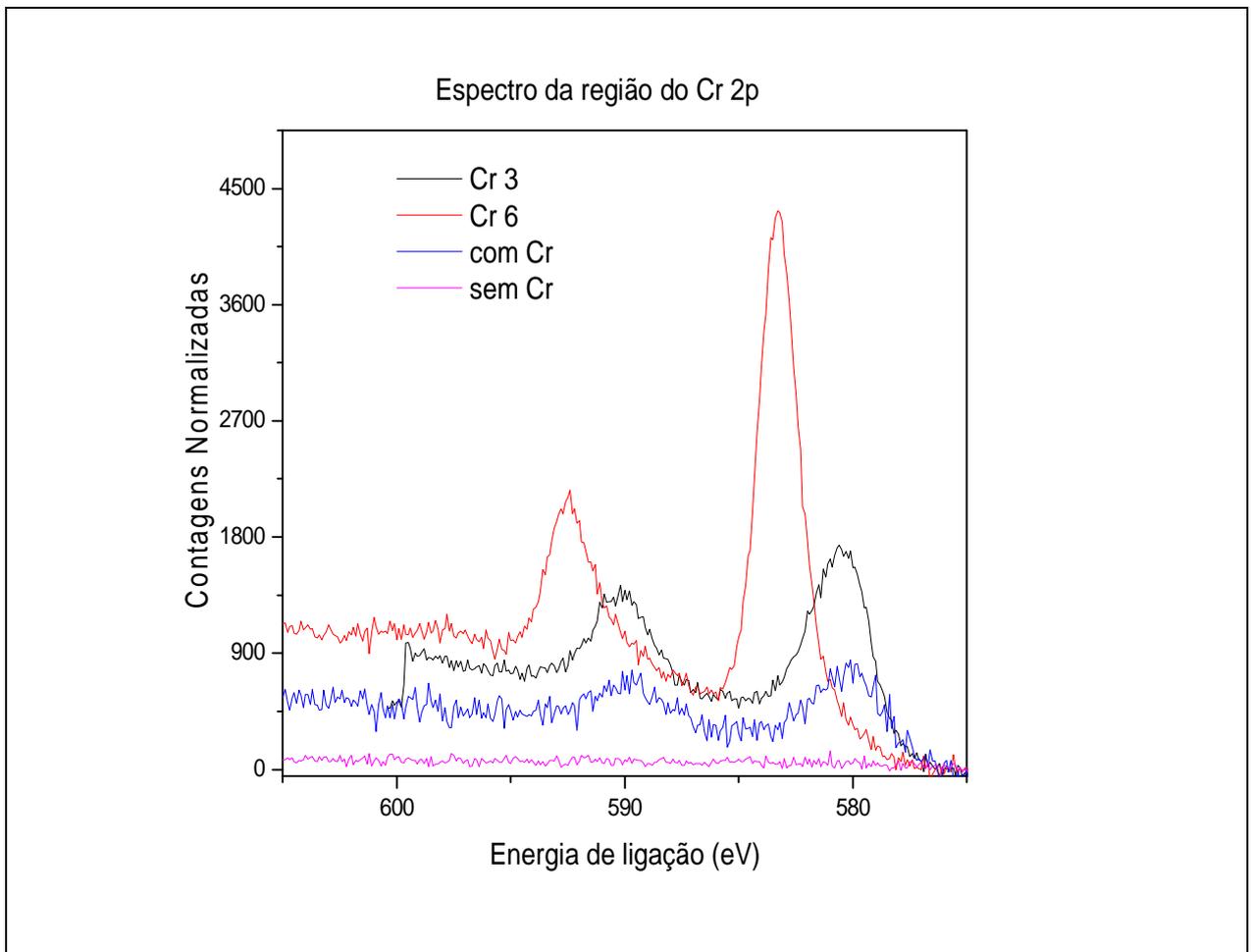


Figura 33 – Espectro obtido por XPS da escama antes e após contato com solução sintética contendo cromo(VI)

O tempo de contato com a solução sintética foi de 24 h em pH 2 e com concentração de adsorvente de 1,5 g L^{-1} . Também foram incluídos na análise por

XPS dicromato de potássio p.a. como padrão de cromo(VI) e óxido de cromo(III) p.a. como padrão de cromo(III).

De acordo com o espectro de XPS apresentado, a escama antes do contato com a solução sintética de cromo não apresenta contagens na faixa de energia de ligação analisada. Entretanto a escama após contato com solução sintética de cromo apresenta significativas contagens nas energias de ligação de 590 e 580 eV sendo estes coincidentes com o padrão de cromo(III), o óxido de cromo(III).

Park et al. (2004) relatam que efluente sintético contendo Cr(VI) ao ser colocado em contato com biomassa, tem o Cr(VI) completamente reduzido a Cr(III). O Cr(III) convertido permanece parte em solução e parte ligado à biomassa. Cardea-Torresdey et al. (2000) apud Park et al. (2004) relatam que Cr(VI) mesmo ligado a algum subproduto facilmente é reduzido a Cr(III) por grupamentos carregados positivamente e posteriormente o Cr(III) é adsorvido por grupamentos carboxila disponíveis.

4.1.2.7 Teor de cinzas - Cz

A tabela 17 apresenta resultados do teor de cinzas e matéria orgânica, calculada por diferença, nos materiais escama, casca crua, casca cozida e carvão ativado comercial. O teor de cinzas foi realizado por aquecimento do material em mufla a 550°C com o objetivo de volatilizar a matéria orgânica presente.

Tabela 17 – Teor de cinzas e matéria orgânica (base seca) calculada por diferença dos resíduos da pinha da *Araucaria angustifolia* e do carvão ativado comercial

Tipo de material	Cinzas (%)	Matéria orgânica (%)
Escama	4,28	95,72
Casca crua	1,83	98,17
Casca cozida	4,36	95,64
Carvão ativado comercial	5,33	94,67

Os dados apresentados na tabela 17 demonstram que todos os resíduos da pinha apresentam valores de matéria orgânica mais elevados que o carvão.

4.1.3 Comparativo das caracterizações dos componentes da pinha

A tabela 18 apresenta um comparativo global dos parâmetros utilizados para caracterização das escamas. No apêndice D é apresentado o comparativo entre os componentes da pinha.

Tabela 18 – Comparativo da composição de extraíveis, cinzas e matéria orgânica da escama da pinha expressos em base sólida seca (mg g^{-1})

Parâmetros	Escama		
	pH 2	pH 6	Máximo extraível ¹
Sódio	0,14	*	0,14
Amônio	0,18	*	0,18
Potássio	20,08	*	20,08
Magnésio	0,65	*	0,65
Cálcio	2,82	*	2,82
<i>Soma</i>	<i>23,87</i>	-	<i>23,87</i>
Fluoreto	< LD	0,65	0,65
Cloreto	< LD	2,95	2,95
Nitrato	5,26	0,28	5,26
Fosfato	2,93	0,90	2,93
Sulfato	< LD	0,62	0,62
<i>Soma</i>	<i>8,19</i>	<i>5,40</i>	<i>12,41</i>
C inorgânico	0,10	0,64	0,64
<i>Soma inorgânicos</i>	<i>32,70</i>	-	<i>36,92</i>
Cinzas		43	43
C – Acetato ²	2,20	1,30	2,20
C – Formiato ²	< LD	0,10	0,10
C – Oxalato ²	1,12	0,40	1,12
<i>Soma</i>	<i>3,32</i>	<i>1,80</i>	<i>3,42</i>
C – Fenol ²	0,052	< LD	0,052
<i>Soma orgânicos</i>	<i>3,37</i>	<i>1,80</i>	<i>3,47</i>
C orgânico	25,11	26,37	26,37
Matéria orgânica		957	957

* análise não realizada

¹ maiores concentrações entre os pHs testados

² resultados calculados em termos de carbono a fim de comparação com os valores de C orgânico e inorgânico

Para as análises de carbono foram utilizadas amostras com tamanho de partículas menores que 250 μm , na dosagem de 3 g L⁻¹ e tempo de contato de 4 h.

Nas demais análises foram utilizadas amostras com tamanho de partículas menores que 355 μm , na dosagem de 1 g L⁻¹ e tempo de contato de 2 h.

Através dos resultados apresentados na tabela 18 observa-se que o valor resultante da soma dos compostos inorgânicos extraíveis é 86 % do teor de cinzas e o valor da soma dos compostos orgânicos analisados calculados em carbono é de 13 % do carbono orgânico dissolvido. Esse comparativo demonstra que provavelmente a matéria mineral total encontrada na forma de cinzas é parcialmente extraída, tanto para as soluções ácidas (pH 2) como para as soluções com pH próximo ao neutro (pH 6). Em relação à matéria orgânica total observam-se teores menores de substâncias extraídas para as soluções após os testes de contato.

4.2 Resultados dos testes de biosorção de metais

4.2.1 Resultados dos testes preliminares

Os testes preliminares serviram como base para a montagem do planejamento de experimentos para o estudo de remoção de metais pesados, usando como material adsorvente os componentes da pinha da árvore *Araucaria angustifolia*.

Nesta etapa do trabalho apenas o Cr(VI) foi avaliado.

4.2.1.1 *Remoção de Cr(VI) em soluções sintéticas*

São mostrados nas figuras 34a a 34c os resultados dos testes preliminares para verificação da remoção de Cr(VI) em soluções sintéticas por adsorventes com diferentes tamanhos de partículas em três diferentes tempos.

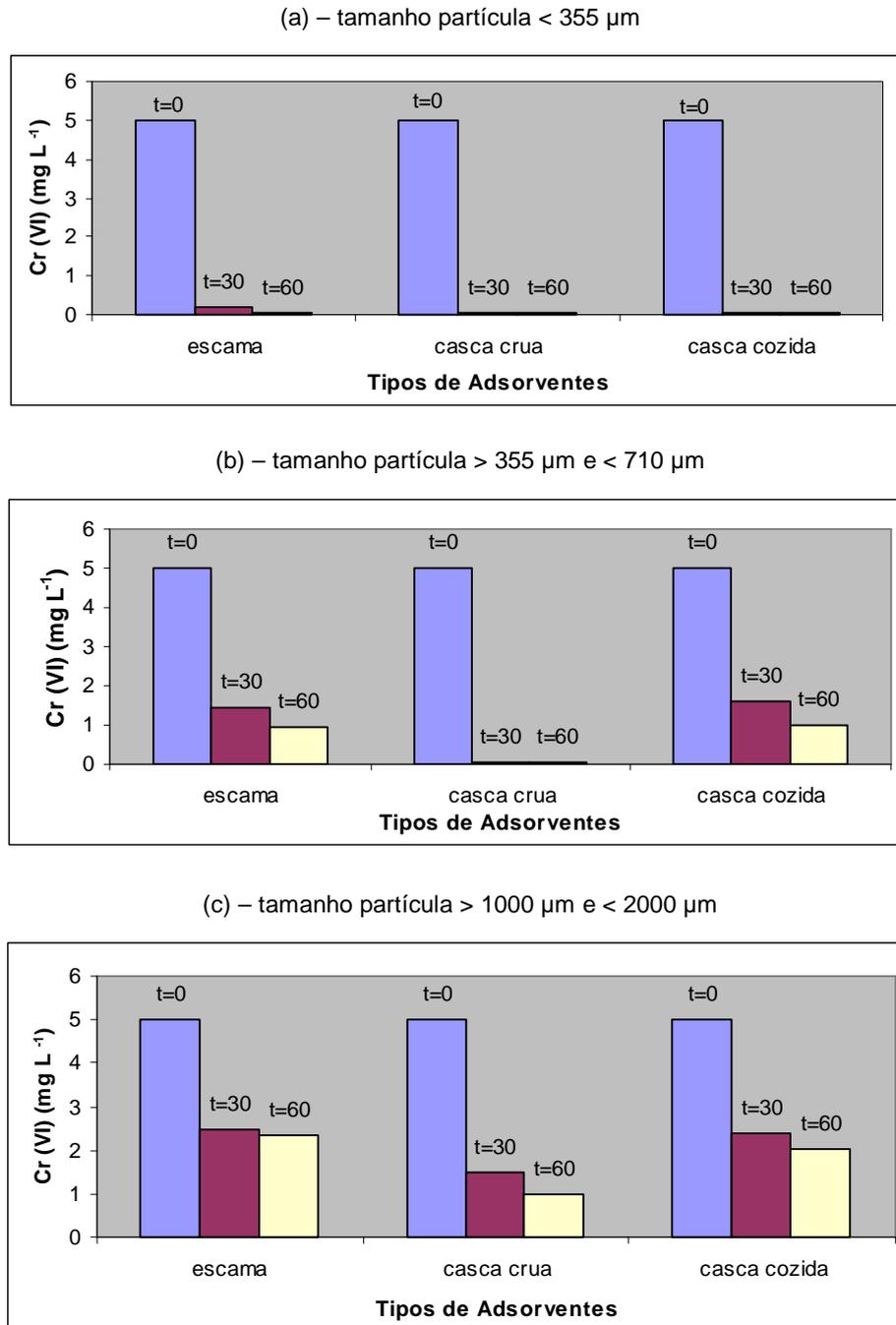


Figura 34 – Variação da concentração de Cr(VI) em solução com o tempo de contato (min) por diferentes tipos de componentes da pinha de tamanho de partícula: (a) < 355 μm ; (b) 355 μm - 710 μm ; (c) 1000 μm - 2000 μm . Condições: Concentração inicial de Cr(VI) = 5 mg L⁻¹; pH = 2,0; T = 21,5 °C; agitação constante de 120 rpm e dosagem de adsorvente = 1 g L⁻¹.

É possível evidenciar que o tamanho das partículas, bem como o tempo de contato influenciam no desempenho da adsorção, sendo então necessária a pesquisa mais detalhada da influência destes parâmetros a fim de otimizar o processo de remoção do metal cromo, bem como do metal ferro testado posteriormente.

Em relação ao tamanho das partículas observa-se que a eficiência é maior quanto menor é esse tamanho, entretanto nas três granulometrias testadas houve redução de Cr(VI). Quanto ao tempo de contato a eficiência é maior quanto maior é esse tempo, mesmo assim nos dois tempos de contato testados observa-se redução de Cr(VI).

O principal dado obtido através das análises destes resultados foi de que os materiais testados interagem com o metal pesado Cr(VI) removendo-o da solução.

4.2.1.1.1 Interferência da cor no efeito final do processo de remoção de Cr(VI) das soluções sintéticas

Ao realizar os testes de remoção do Cr(VI) nas soluções sintéticas, foi possível observar o acréscimo ou redução de cor em algumas soluções resultantes (figuras 35a a 35c). É importante salientar que as soluções de Cr(VI) já apresentavam cor inicial.

O aumento da cor é mais significativo para partículas mais finas (< 355 μm), sendo ainda de maior influência nos testes onde o adsorvente testado é a casca crua. Embora nos testes de remoção de Cr(VI) este adsorvente tenha apresentado bom desempenho, não é desejável este comportamento de aumento de cor nas soluções após a remoção do metal, pois isto afeta negativamente o resultado final do tratamento. Em contrapartida o adsorvente escama, com exceção do teste com tamanho de partícula entre 355 μm e 710 μm , apresentou bom desempenho com diminuição da cor inicial da solução sintética.

Outro fator importante é que o adsorvente casca crua apresenta disponibilidade limitada de uso, pois normalmente as sementes da *Araucaria angustifolia* são consumidas após o cozimento, gerando então as cascas cozidas. Com isto não há justificativa de continuar os testes com a casca crua. Entretanto este material é de interesse na etapa de caracterização, pois poderá colaborar comparativamente nos estudos das propriedades dos componentes da pinha da *Araucaria angustifolia*.

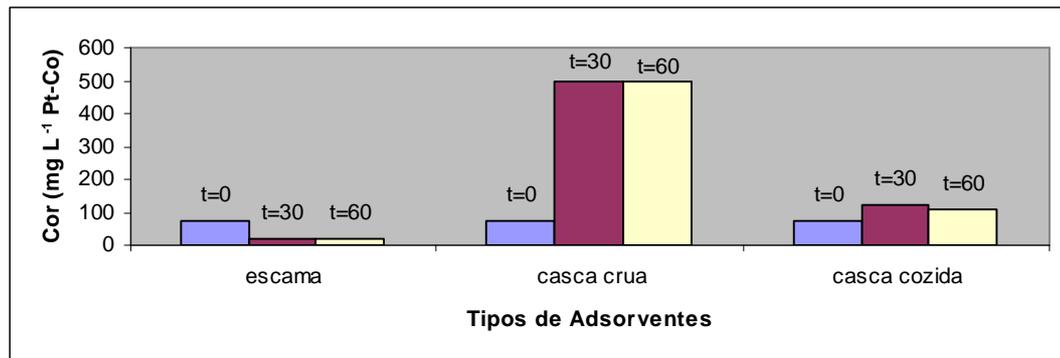
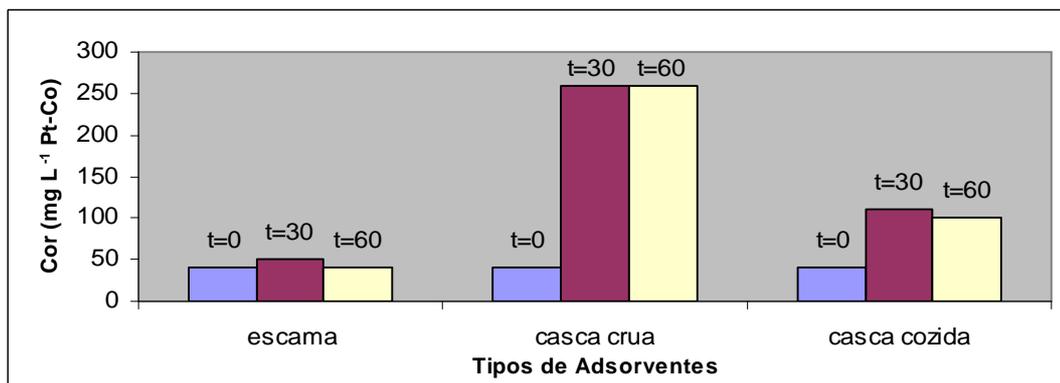
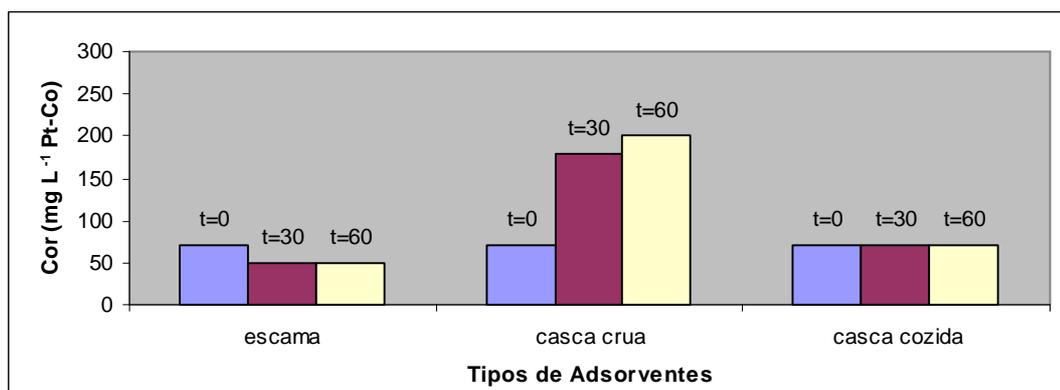
(a) – tamanho partícula < 355 μm (b) – tamanho partícula > 355 μm e < 710 μm (c) – tamanho partícula > 1000 μm e < 2000 μm 

Figura 35 – Variação da concentração de cor com o tempo de contato (min) por diferentes tipos de componentes da pinha de tamanho de partícula: (a) < 355 μm ; (b) 355 μm - 710 μm ; (c) 1000 μm - 2000 μm . Condições: Cor inicial da solução de cromo = 70 mg L^{-1} Pt-Co; Concentração inicial de Cr(VI) = 5 mg L^{-1} ; pH = 2,0; T = 21,5 °C; agitação constante de 120 rpm e dosagem de adsorvente = 1 g L^{-1}

4.2.1.2 Remoção de Cr(VI) em efluente real

Na figura 36 é mostrado o resultado do teste preliminar para verificação da remoção de Cr(VI) em um efluente real de indústria metalúrgica contendo $14,43 \text{ mg L}^{-1}$ desse metal.

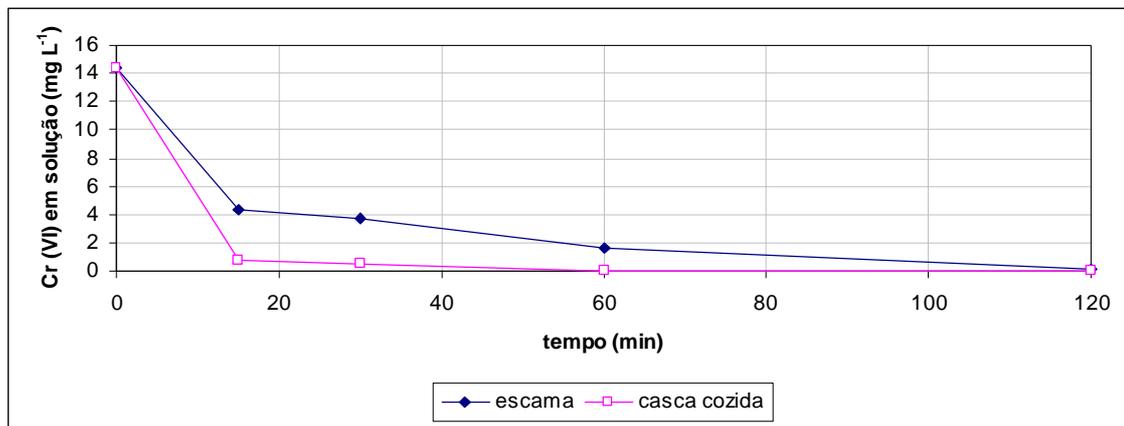


Figura 36 – Redução de Cr(VI) do efluente real com o tempo de contato por dois componentes da pinha. Condições: Concentração inicial de Cr(VI) = $14,43 \text{ mg L}^{-1}$; pH = 2,0; T = $21,5 \text{ °C}$; agitação constante de 120 rpm; dosagem de adsorvente = 1 g L^{-1} e tamanho da partícula < $355 \mu\text{m}$

Através da análise deste resultado é possível observar que o material testado também tem potencial para adsorver o metal pesado Cr(VI) removendo-o da solução em uma amostra real no qual, em 30 minutos de contato, reduziu o teor de cromo(VI) para menos de 1 mg L^{-1} . Este dado é positivo, pois amostras reais tendem a possuir interferentes que podem entrar em competição com os metais que necessitam ser removidos pelo adsorvente.

Ao realizar o teste de remoção do Cr(VI) também foi possível verificar o desempenho dos adsorventes escama e casca cozida na remoção de cor do efluente real. A figura 37 demonstra a diminuição da cor com o tempo de contato por esses dois adsorventes no efluente real que continha cor inicial de $140 \text{ mg L}^{-1} \text{ Pt-Co}$.

O adsorvente casca cozida embora tenha apresentado melhor desempenho no teste de remoção de Cr(VI), conforme mostrado na figura 36, ou seja, tenha removido o Cr(VI) em menor tempo, apresentou piores resultados em termos de remoção da cor do efluente real, sendo isto indesejável como resultado final do

tratamento. Sendo assim o adsorvente escama da pinha foi o escolhido para dar continuidade nos estudos de adsorção dos metais pesados em efluentes industriais.

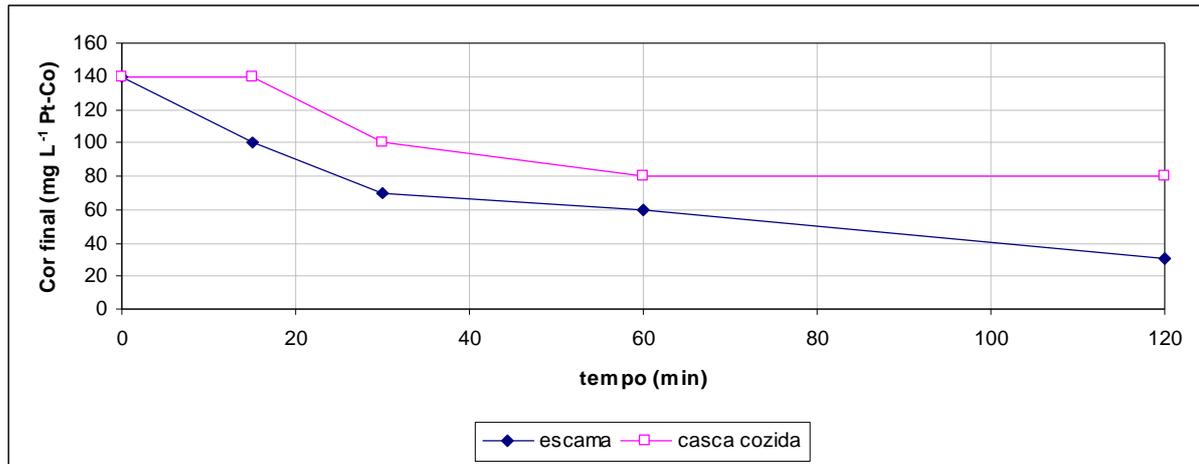


Figura 37 – Remoção de cor do efluente real com o tempo de contato por dois componentes da pinha
 Condições: Cor inicial = 140 mg L⁻¹ Pt-Co; concentração inicial de Cr(VI) = 14,43 mg L⁻¹; pH = 2,0; T = 21,5 °C; agitação constante de 120 rpm; dosagem de adsorvente = 1 g L⁻¹ e tamanho da partícula < 355 µm

4.2.1.3 Verificação do tempo de equilíbrio

A verificação do tempo de equilíbrio em uma determinada concentração de adsorbato é uma das etapas de aquisição de dados para a obtenção das isotermas de equilíbrio. Este estudo normalmente é feito através de vários ensaios de contato com várias e altas concentrações de adsorbato. Essas concentrações devem ser suficientemente elevadas a fim de que ao final dos tempos de contato seja possível quantificar esses teores.

Neste estudo as faixas de concentração de adsorbatos, ou seja, de cromo e ferro, estão relacionadas às faixas encontradas em efluentes reais, sendo assim optou-se por somente monitorar tempo de equilíbrio a fim de comparar a cinética de interação entre o adsorvente em estudo e carvão ativado comercial e os metais a serem removidos.

São mostradas a seguir as curvas obtidas a partir dos testes para verificação do tempo de equilíbrio entre adsorvente e adsorbato, usando escamas da pinha e carvão ativado (figura 38). Os testes foram realizados nas mesmas condições.

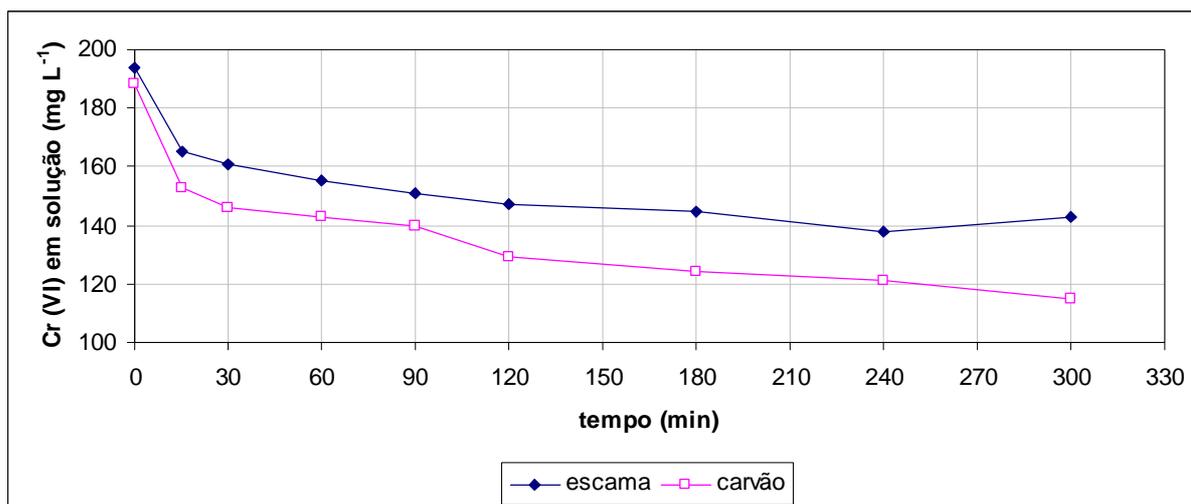


Figura 38 – Curvas de equilíbrio para as escamas da pinha e o carvão ativado
Condições: Concentração inicial de Cr(VI) = 190 mg L⁻¹; pH = 2,0; T = 22,5 °C; agitação constante de 120 rpm; dosagem de adsorvente = 1 g L⁻¹ e tamanho das partículas < 355µm (escama da pinha e carvão ativado)

As curvas demonstram que a cinética de interação de ambos adsorventes é rápida até 30 minutos, sendo depois mais lenta.

Em relação à remoção de Cr(VI) a escama da pinha apresentou 29 % de remoção enquanto que o carvão ativado apresentou 36 % de remoção.

De acordo com os dados apresentados pelas curvas, o adsorvente proveniente das escamas da pinha apresentou capacidade máxima de adsorção de 56 mg g⁻¹, em 4h de testes, enquanto que neste mesmo tempo de contato, o adsorvente carvão ativado apresentou capacidade máxima de adsorção de 67 mg g⁻¹.

4.2.1.4 Comparativo entre materiais adsorventes

Os resultados encontrados nos testes preliminares de remoção de Cr(VI) em soluções sintéticas foram comparados com dados de literatura gerando o comparativo mostrado na tabela 19.

Tabela 19 – Comparativo de desempenho de diferentes adsorventes na remoção de Cr(VI)

Material Adsorvente	Ads. máxima (mg g ⁻¹)	Tamanho partícula (µm)	Conc. inicial Cr(VI) (mg L ⁻¹)	Tempo contato (h)	Quantidade adsorvente (g L ⁻¹)	Fonte
<i>pinus</i>	201,8	< 37	300	2	1,0	UCUN et al. (2002)
<i>A. angustifolia</i> (casca cozida)	125,0	< 250	1.200	8	1,5	BRASIL et al. (2006)
<i>A. angustifolia</i> (escama)	56,0	< 355	194	4	1,0	Este estudo
Carvão Ativado	67	<355	188	4	1,0	Este estudo

Através da análise destes resultados é possível observar que o adsorvente em teste no estudo de remoção de Cr(VI), escama da *Araucaria angustifolia*, apresentou bom desempenho de adsorção, pois nas mesmas condições está comparável ao carvão ativado, que é reconhecidamente um bom adsorvente e amplamente utilizado.

Em relação ao desempenho dos dois tipos de materiais da *Araucaria angustifolia*, casca cozida e escama, é possível observar que a casca cozida apresenta melhor capacidade de adsorção, porém com concentração inicial de Cr(VI) de 1.200 mg L⁻¹. Esta condição não é interessante para comparação, pois está em faixa maior do que a faixa de concentração do efluente real testado nesta pesquisa que está entre 2 e 25 mg L⁻¹ de Cr(VI).

Em relação ao tempo de contato e a adsorção máxima conseguida apresentam-se de forma proporcional nos dois materiais da *Araucaria angustifolia*, pois a casca cozida necessitou de 8 h para chegar na adsorção máxima de 125 mg g⁻¹ enquanto que a escama necessitou de 4 h para chegar na adsorção máxima de 56 mg g⁻¹. Ainda observando que a escama foi testada com 1 g L⁻¹ enquanto que a casca cozida foi testada com 1,5 g L⁻¹, ou seja, 50 % a mais de material adsorvente.

Ainda observando-se os materiais da *Araucaria angustifolia* o tamanho das partículas testadas na casca cozida é menor (250 µm) que a escama (355 µm). Este dado é interessante de ser analisado, pois ao diminuir o tamanho das partículas de um adsorvente envolve-se custos de processamento como maior tempo de moagem e peneiramento. A possibilidade de conseguir resultados satisfatórios com partículas maiores indica maiores chances de viabilizar o processo.

Cabe também destacar que o material adsorvente casca cozida, sofreu processo de cozimento, antes dos ensaios de adsorção. Segundo a bibliografia referenciada o objetivo era remover compostos fenólicos e provavelmente reduzir a cor (BRASIL et al., 2006).

Através deste comparativo, também foi possível evidenciar o ótimo desempenho do material adsorvente *pinus*, pois este material apresenta a maior capacidade de adsorção entre os demais. Possivelmente o tamanho da partícula, bem menor que os outros, seja o fator favorável para este desempenho. Entretanto o material adsorvente proveniente da *Araucaria angustifolia* (escama) testado neste estudo além de apresentar índices de desempenho satisfatório através dos dados de remoção apresentados anteriormente nos testes preliminares, trata-se ao contrário do *pinus*, de uma espécie nativa que merece ser preservada e para isto utilizada de maneira sustentável.

4.2.2 Resultados dos testes com solução sintética

Os testes com soluções sintéticas foram utilizados para a execução do planejamento fatorial fracionado, conforme item 3.4 dos materiais e métodos. Em relação aos efeitos estudados foi possível verificar que há influência de praticamente todas as variáveis, ou seja, os fatores, e suas interações no processo de remoção por biosorção, conforme mostram as figuras 39 e 40.

Esses gráficos, denominados curva normal, constituem uma técnica para distinguir nos resultados de um planejamento os valores que correspondem realmente aos efeitos daqueles outros valores que são devido ao ruído. Seu funcionamento se baseia na noção de probabilidade cumulativa, onde são plotados

no eixo das abscissas os valores dos efeitos e no eixo das ordenadas os valores correspondentes da distribuição normal padronizada, ou seja, a região de probabilidade cumulativa – P (%).

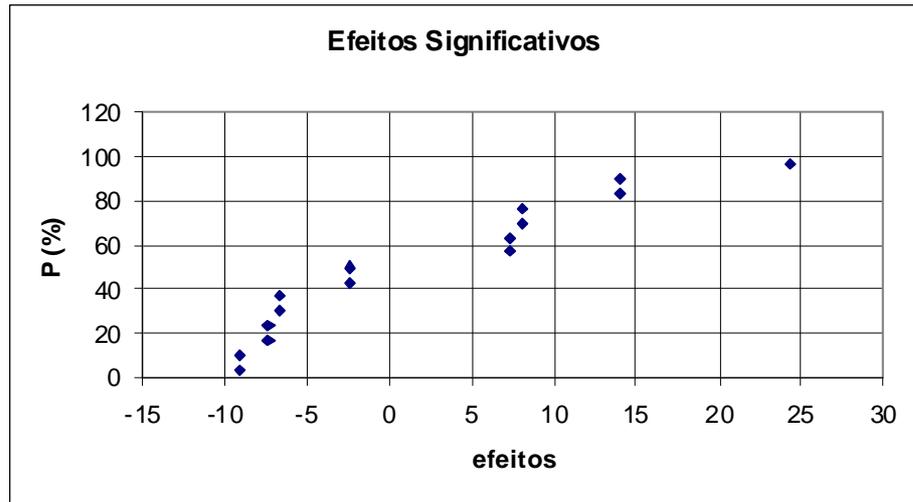


Figura 39 – Efeitos significativos na remoção por biosorção do cromo (VI)

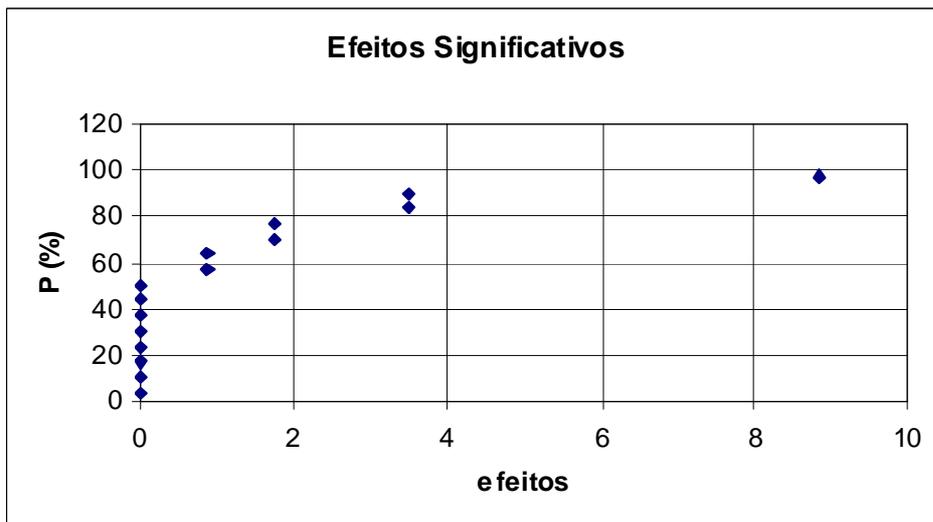


Figura 40 – Efeitos significativos na remoção por biosorção do ferro (III)

Tanto para os testes de remoção do cromo(VI) como para o ferro(III) os gráficos demonstram que há vários efeitos significativos, pois quanto mais afastados estiverem do efeito zero, tanto para direita quanto para esquerda, mais significativos são os efeitos.

Na figura 39 os pontos não se ajustam a um tipo de reta, que caso existisse, representaria uma população normal. Entretanto na figura 40, há a presença de uma reta normal, porém ainda assim existem muitos pontos afastados desta região.

Em função destes resultados e para que fosse possível uma análise mais detalhada de todos os efeitos significativos encontrados neste estudo, foi realizado na seqüência um planejamento fatorial completo para os dois metais, separadamente, com uso de soluções sintéticas, conforme mostra a tabela 20 e a tabela 21.

Tabela 20 – Testes de remoção de cromo(VI) seguindo um planejamento fatorial completo

Experimentos	Fatores ^a				Concentração de Cr(VI)		Remoção de Cr(VI) (%)	Atendimento limite ambiental ^c
	D	TP	t	C ₀ ^b	(mg Cr(VI) g ⁻¹ ads)	Residual no líquido (mg L ⁻¹)		
	(g L ⁻¹)	(µm)	(h)	(mg L ⁻¹)				
1	0,5	250	0,5	5,10	7,44	1,38	73	não
2	3,0	250	0,5	5,10	1,68	0,05	99	sim
3	0,5	710	0,5	5,10	5,44	2,38	53	não
4	3,0	710	0,5	5,10	1,65	0,14	97	não
5	0,5	250	4,0	5,10	10,10	0,05	99	sim
6	3,0	250	4,0	5,10	1,68	0,05	99	sim
7	0,5	710	4,0	5,10	8,82	0,69	86	não
8	3,0	710	4,0	5,10	1,68	0,05	99	sim
9	0,5	250	0,5	42,65	14,72	35,29	17	não
10	3,0	250	0,5	42,65	13,29	2,79	93	não
11	0,5	710	0,5	42,65	10,56	37,37	12	não
12	3,0	710	0,5	42,65	8,87	16,03	62	não
13	0,5	250	4,0	42,65	30,92	27,19	36	não
14	3,0	250	4,0	42,65	14,20	0,05	99,9	sim
15	0,5	710	4,0	42,65	23,54	30,88	28	não
16	3,0	710	4,0	42,65	14,19	0,08	99,8	sim

a D – dosagem; TP – tamanho da partícula; t - tempo; C₀ – concentração inicial de cromo(VI)

b C₀ real após análise química

c Limite para cromo(VI) é de 0,1 mg L⁻¹ pela Legislação Estadual.

A tabela 20 apresenta as condições e os resultados encontrados após a realização dos dezesseis experimentos do planejamento fatorial completo para os testes de remoção de cromo(VI). As condições dos testes seguiram uma matriz de planejamento semelhante ao planejamento fatorial fracionado. Os resultados

encontrados após a execução dos ensaios foram mg de cromo(VI) adsorvido por g de adsorvente, concentração de cromo(VI) residual na solução após cada teste e remoção de cromo(VI) em %.

Os resultados expressos em mg de cromo(VI) adsorvido por g de adsorvente serviram como base para a análise de resultados através da superfície de resposta. Este tipo de interpretação de resultados relaciona as condições dos testes com a capacidade de adsorção do metal no adsorvente em estudo.

Os resultados de concentração residual de cromo(VI) têm um papel importante na análise dos resultados, pois é através deste parâmetro que se estabelece se houve o atendimento à legislação ambiental, ou seja, se o processo de remoção do metal foi satisfatório. De acordo com os resultados encontrados, os experimentos 2, 5, 6, 8, 14 e 16 resultaram soluções que, após o tratamento nas condições definidas, produziram residual de cromo(VI) abaixo de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, atendendo assim o limite estabelecido pela legislação ambiental. Entretanto, os experimentos 1, 3, 4, 7, 9, 10, 11, 12, 13 e 15 resultaram em soluções com concentrações residuais de cromo(VI) maiores que $0,1 \text{ mg L}^{-1}$.

Os dados de remoção, em %, além de servir como comparativo entre os experimentos realizados fornece informações do desempenho do tratamento em estudo.

Com a realização do planejamento fatorial completo foi possível visualizar através do gráfico da curva normal que os parâmetros concentração inicial de cromo(VI) (C_0) e tempo (t) são os mais significativos entre os fatores testados. A partir desta informação foi construído o gráfico de superfície de resposta, conforme mostra a figura 41. Através deste gráfico é possível observar que quanto maior for a concentração inicial de cromo(VI) e quanto maior for o tempo de contato, maior será a adsorção do metal no adsorvente, normalmente expressa em mg de metal por g de adsorvente.

A tabela 21 apresenta as condições e os resultados encontrados após a realização dos dezesseis experimentos do planejamento fatorial completo para os testes de remoção de ferro(III). As condições dos testes seguiram uma matriz de planejamento semelhante ao planejamento fatorial fracionado. Os resultados encontrados após a execução dos ensaios foram mg de ferro(III) adsorvido por g de

adsorvente, concentração de ferro(III) residual na solução após cada teste e remoção de ferro(III) em %.

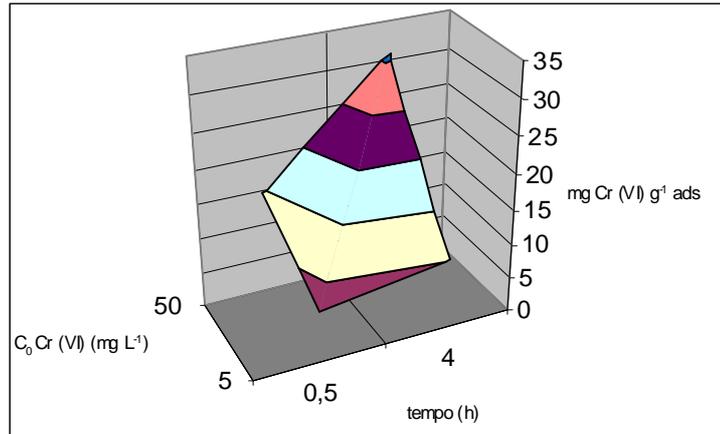


Figura 41 – Superfície de resposta – remoção de cromo(VI)

Tabela 21 – Testes de remoção de ferro(III) seguindo um planejamento fatorial completo

Experimentos	Fatores ^a				Concentração de Fe(III)		Remoção de Fe(III) (%)	Atendimento limite ambiental ^c
	<i>D</i>	<i>TP</i>	<i>t</i>	<i>C₀</i> ^b	(mg Fe(III) g ⁻¹ ads)	Residual no líquido (mg L ⁻¹)		
	(g L ⁻¹)	(μm)	(h)	(mg L ⁻¹)				
1	0,5	250	0,5	14,51	1,82	13,60	6	não
2	3,0	250	0,5	14,51	0,81	12,07	17	não
3	0,5	710	0,5	14,51	0,94	14,04	3	não
4	3,0	710	0,5	14,51	0,63	12,61	13	não
5	0,5	250	4,0	14,51	2,40	13,31	8	não
6	3,0	250	4,0	14,51	0,59	12,74	12	não
7	0,5	710	4,0	14,51	1,26	13,88	4	não
8	3,0	710	4,0	14,51	0,66	12,54	14	não
9	0,5	250	0,5	55,94	0,00	57,24	0	não
10	3,0	250	0,5	55,94	0,69	53,86	4	não
11	0,5	710	0,5	55,94	0,00	58,40	0	não
12	3,0	710	0,5	55,94	0,91	53,21	5	não
13	0,5	250	4,0	55,94	0,00	56,45	0	não
14	3,0	250	4,0	55,94	1,08	52,70	6	não
15	0,5	710	4,0	55,94	0,00	57,49	0	não
16	3,0	710	4,0	55,94	0,74	53,73	4	não

a D – dosagem; TP – tamanho da partícula; t – tempo; C₀ – concentração inicial de ferro(III)

b C₀ real após análise química

c Limite para ferro total é de 10 mg L⁻¹ pela Legislação Estadual.

De acordo com os resultados encontrados, todos experimentos resultaram em soluções que, após o tratamento nas condições definidas, produziram residual de ferro(III) acima de 10 mg L^{-1} que é o limite estabelecido pela legislação ambiental. Tais resultados podem estar associados a elevada concentração inicial de ferro(III) que com isso pode demandar dosagens mais altas de adsorvente.

Neste estudo, os dados de remoção, em %, servem como resposta para avaliação do desempenho do tratamento em estudo.

Os resultados expressos em mg de ferro(III) adsorvido por g de adsorvente também serviram como base para a análise de resultados através da superfície de resposta (figura 42) relacionando as condições dos testes com a capacidade de adsorção deste metal no adsorvente em estudo.

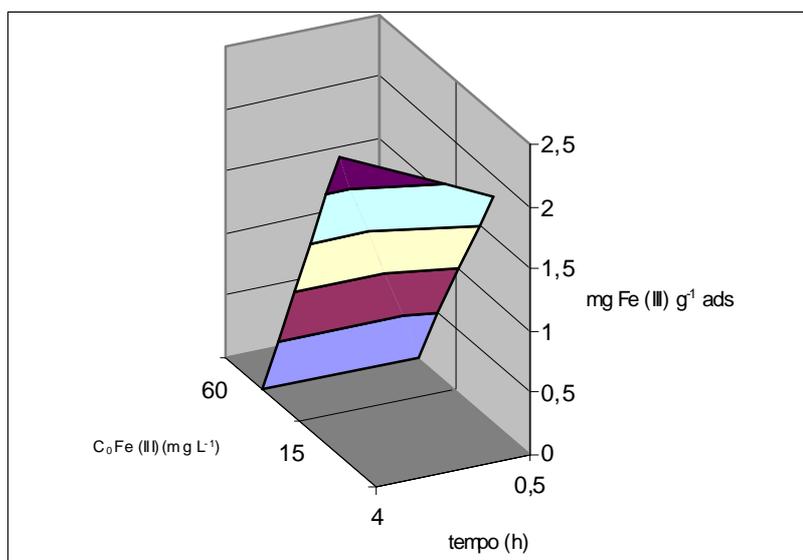


Figura 42 – Superfície de resposta – remoção de ferro(III)

Para o processo de adsorção do ferro(III) também foi observado que os fatores mais significativos foram concentração inicial de ferro(III) (C_0) e tempo de contato (t), entretanto apenas aumentando a concentração inicial do metal aumenta significativamente a adsorção em mg de metal por g de adsorvente.

4.2.3 Resultados dos testes com efluente real

4.2.3.1 Caracterização do efluente real

Com o objetivo de avaliar o desempenho do tratamento do efluente real da indústria metalúrgica através do uso das escamas da pinha, foram feitas análises químicas, físicas e de metais (tabela 22). O efluente foi coletado em quatro diferentes períodos a fim de verificar a variação de suas características.

Tabela 22 – Caracterização do efluente bruto da indústria metalúrgica

Parâmetros	Amostra A	Amostra B	Amostra C	Amostra D
Data da coleta	21.09.2006	31.01.2007	09.04.2007	14.05.2007
pH	3,26	2,73	3,03	6,82
Oxigênio dissolvido (mg O ₂ L ⁻¹)	*	4,21	6,46	6,13
Condutividade (mS cm ⁻¹)	0,39	2,03	0,92	0,21
Cor (mg Pt-Co L ⁻¹)	130	200	360	*
Turbidez (NTU)	*	3,56	46,8	4,79
Absorção UV – 254 nm	*	0,117	< 0,001	*
DBO ₅ (mg O ₂ L ⁻¹)	*	< 1	20	*
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	39	74	204	32
Cromo(VI) (mg L ⁻¹)	14,40	29,17	24,03	2,70
Cromo(III) (mg L ⁻¹)	*	7,77	*	*
Ferro total (mg L ⁻¹)	0,41	5,15	1,69	< 0,01

* análise não realizada

Os resultados apresentados demonstram haver variabilidade nas características do efluente real.

O cromo(VI) variou de 2,70 a 29,17 mg L⁻¹ indicando necessidade de tratamento para este parâmetro visto que a legislação ambiental do Estado do RS

estabelece como limite $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ de cromo(VI) para que este efluente possa ser lançado em corpos receptores.

O cromo(III) foi analisado no efluente coletado no dia 31.01.2007 e apresentou valor de $7,77 \text{ mg L}^{-1}$. A legislação ambiental brasileira e também a legislação ambiental estadual estabelecem o limite de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ para este parâmetro, indicando então a necessidade de redução deste valor de cromo(III) no efluente a ser lançado.

Outro parâmetro a ser considerado é o pH, que nas amostras A, B e C apresentou-se abaixo de 6, estando fora do limite inferior para lançamento de efluentes de acordo com o CONSEMA N^o 128 (2006).

4.2.3.2 *Testes de remoção de metais no efluente real*

Após a realização dos testes de remoção dos metais cromo(VI) e ferro(III) em soluções sintéticas, foram realizados testes de remoção destes mesmos metais conjuntamente em efluentes reais provenientes da indústria metalúrgica.

As condições para os testes em efluente real foram escolhidas de acordo com os melhores desempenhos encontrados nos testes com as soluções sintéticas. Os testes apresentados a seguir seguem as quatro melhores condições encontradas nos testes com solução sintética.

As figuras 43 e 44 apresentam o percentual de remoção dos metais cromo(VI) e ferro total do efluente real em função do tempo de contato. Sendo o teste da figura 43 com dosagem de 1 g L^{-1} e o teste da figura 44 com dosagem de 3 g L^{-1} . Ambos os testes foram feitos com adsorvente escama da pinha com tamanho de partícula menor que $710 \mu\text{m}$.

De acordo com os resultados apresentados o teste em que foi utilizada a dosagem de 3 g L^{-1} apresentou melhor eficiência alcançando 100 % de remoção de cromo(VI) e 40 % de remoção de ferro total em 2 h de teste.

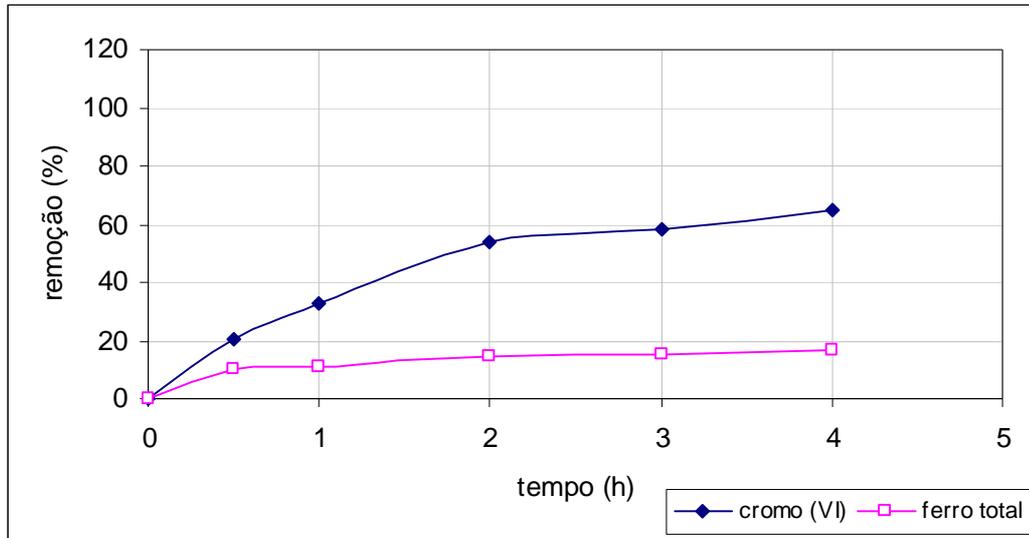


Figura 43 – Remoção de cromo(VI) e ferro total do efluente real com uso de 1 g L^{-1} de adsorvente com tamanho da partícula $< 710 \mu\text{m}$
 Condições: Concentração inicial de Cr(VI) = $23,13 \text{ mg L}^{-1}$; concentração inicial de Fe total = $5,21 \text{ mg L}^{-1}$; pH = 2,93; T = $22,5 \text{ }^\circ\text{C}$; agitação constante de 120 rpm

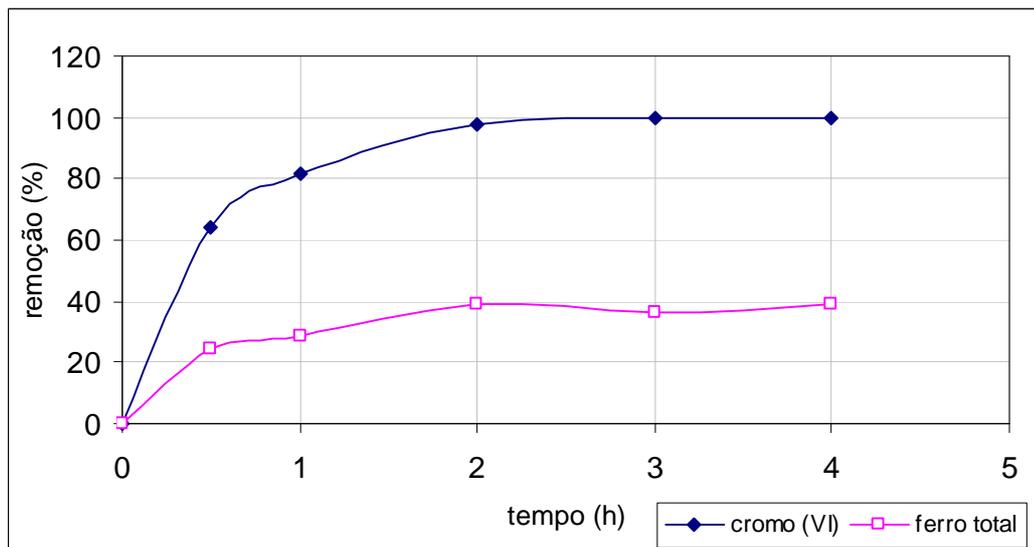


Figura 44 – Remoção de cromo(VI) e ferro total do efluente real com uso de 3 g L^{-1} de adsorvente com tamanho da partícula $< 710 \mu\text{m}$
 Condições: Concentração inicial de Cr(VI) = $21,85 \text{ mg L}^{-1}$; concentração inicial de Fe total = $4,81 \text{ mg L}^{-1}$; pH = 3,86; T = $22,5 \text{ }^\circ\text{C}$; agitação constante de 120 rpm

As figuras 45 e 46 apresentam o percentual de remoção dos metais cromo(VI) e ferro total do efluente real em função do tempo de contato. Sendo o teste da figura 45 com dosagem de 1 g L^{-1} e o teste da figura 46 com dosagem de 3 g L^{-1} . Ambos os

testes foram feitos com adsorvente escama de pinha com tamanho de partícula menor que 250 μm .

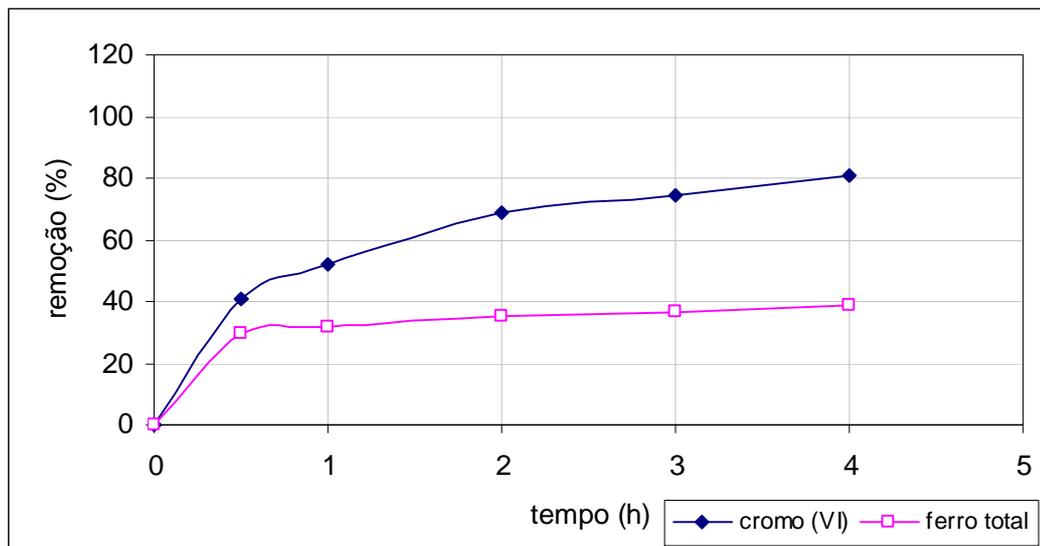


Figura 45 – Remoção de cromo(VI) e ferro total do efluente real com uso de 1 g L⁻¹ de adsorvente com tamanho da partícula < 250 μm
 Condições: Concentração inicial de Cr(VI) = 22,89 mg L⁻¹; concentração inicial de Fe total = 5,77 mg L⁻¹; pH = 2,78; T = 22,5 °C; agitação constante de 120 rpm

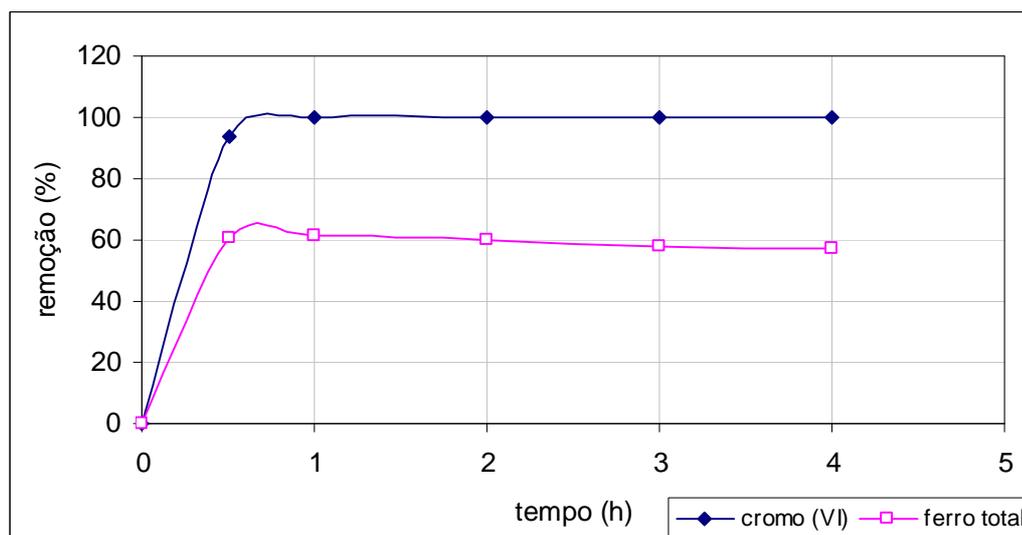


Figura 46 – Remoção de cromo(VI) e ferro total do efluente real com uso de 3 g L⁻¹ de adsorvente com tamanho da partícula < 250 μm
 Condições: Concentração inicial de Cr(VI) = 22,60 mg L⁻¹; concentração inicial de Fe total = 5,73 mg L⁻¹; pH = 2,81; T = 22,5 °C; agitação constante de 120 rpm

Dos resultados apresentados o teste em que foi utilizada a dosagem de 3 g L^{-1} apresentou melhor eficiência alcançando 100 % de remoção de cromo(VI) e 60 % de remoção de ferro total em praticamente 30 minutos de teste.

De acordo com os gráficos apresentados nas figuras 43, 44, 45 e 46 é possível observar que o tamanho da partícula apenas influencia a cinética do processo de remoção não sendo de grande influência no resultado final da remoção, ou seja na capacidade de sorção, desde que fornecido o tempo necessário.

O efluente real testado nos quatro ensaios de remoção tinha diferentes concentrações iniciais dos metais cromo e ferro, sendo a concentração inicial média de $22,62 \text{ mg L}^{-1}$ de cromo(VI) e $5,38 \text{ mg L}^{-1}$ de ferro total.

A tabela 23 mostra valores comparativos de remoção dos metais cromo(VI) e ferro total através do processo de biosorção após tempo de contato de 4 h.

Os testes onde foram usadas dosagens de 3 g L^{-1} , além de atingirem valores maiores que 99% de remoção de cromo(VI), não necessitaram das 4 h de tempo de contato. Foi necessário apenas 3 h para o teste feito com tamanho de partícula $< 710 \text{ }\mu\text{m}$ e 1 h para o teste feito com tamanho de partícula $< 250 \text{ }\mu\text{m}$.

Tabela 23 – Testes de remoção de Cr(VI) e Fe total em efluente real com uso do adsorvente escama da pinha

Tamanho das partículas (μm)	Dosagem (g L^{-1})	Remoção Cr(VI) (%)	Remoção Fe total (%)	Atendimento limite ambiental*	
				Cr(VI)	Fe total
< 710	1	65	16	não	sim
< 710	3	> 99	39	sim	sim
< 250	1	81	39	não	sim
< 250	3	> 99	62	sim	sim

* Limite para Cr(VI) é de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ e para Fe total é de 10 mg L^{-1} pela Legislação Estadual.

O ferro total já apresenta concentrações dentro dos níveis exigidos pela legislação, no entanto, com o tratamento obtêm-se uma melhor qualidade do efluente.

4.3 Efeitos do tratamento

Com o propósito de monitorar os efeitos do tratamento de efluentes com o uso de biomassa são apresentados a seguir alguns testes que demonstram a influência da biomassa quando em contato com água deionizada acidificada, soluções sintéticas e efluente real nos testes de remoção de metais.

4.3.1 Carga orgânica

De acordo com os testes em efluente real (item 4.2.3.2) observou-se que dosagens maiores de adsorvente podem ser úteis a fim de agilizar o processo de remoção, entretanto a biomassa em estudo trata-se de um material orgânico e por isso é necessário o monitoramento do aumento da carga orgânica na fase líquida, para isto utilizou-se a DQO, semelhantemente ao item 4.1.1.2.

A figura 47 apresenta a DQO resultante na água deionizada acidificada após contato com 3 g L^{-1} de biomassa em dois tamanhos de partícula.

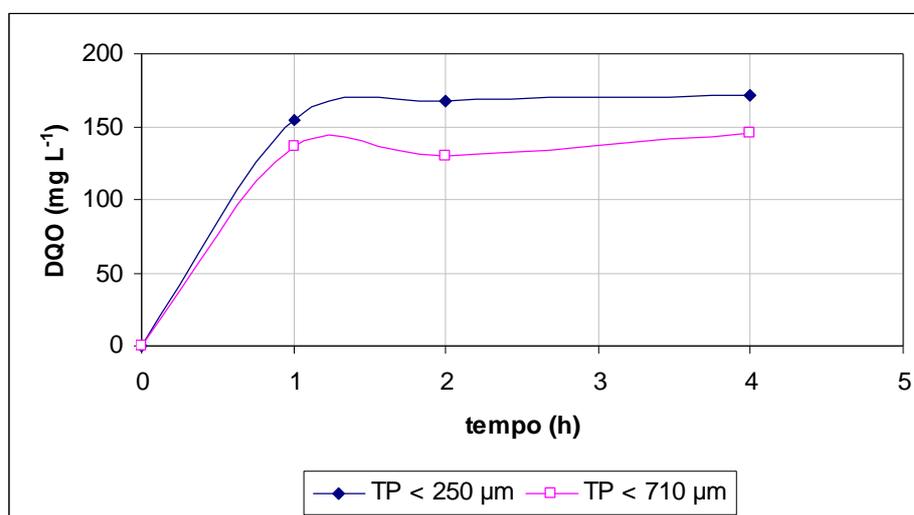


Figura 47 – DQO resultante na água deionizada ao simular teste de remoção com dosagem de adsorvente de 3 g L^{-1} e após filtração em filtro quantitativo
Condições: pH = 2; T = 22,5 °C; agitação constante de 120 rpm

É possível observar o aumento da DQO na solução após o contato com 3 g L⁻¹ do material adsorvente por até 4 h. Entretanto o valor máximo de DQO encontrado foi 172 mg O₂ L⁻¹ para o adsorvente com tamanho de partícula menor que 250 µm. Este valor não ultrapassa o limite estabelecido para este parâmetro para este tipo de efluente que é de 360 mg O₂ L⁻¹ para vazões entre 20 e 100 m³ dia⁻¹ e de 400 mg O₂ L⁻¹ para vazões menores que 20 m³ dia⁻¹ (CONSEMA N^o 128/2006). Cabe salientar que dosagens maiores do adsorvente podem causar um aumento na DQO e variação na cor da solução e devem ser monitoradas (ver seção 4.5 – Melhorias no tratamento com uso de escamas).

4.3.2 Interferência do ferro(III) e ferro(II) na remoção do cromo hexavalente

A tabela 24 apresenta os experimentos realizados para testar a possível influência que os metais cromo(VI) e ferro(III) e ferro(II) podem exercer entre si durante o processo de biosorção para remoção destes mesmos metais.

Tabela 24 – Testes de interferência entre cromo e ferro após testes de remoção

Experimentos	Início		Após 4h de contato		Remoção (%)	
	Cr(VI) (mg L ⁻¹)	Fe(III) (mg L ⁻¹)	Cr(VI) (mg L ⁻¹)	Fe(III) (mg L ⁻¹)	Cr(VI)	Fe(III)
1	43,65	-	0,26	-	99,40	-
2	43,48	31,29	0,08	28,55	99,82	8,76
3	42,92	150	0,20	141	99,53	6,00
4	41,62	319	0,21	297	99,50	6,90
5	-	63	-	57	-	9,52
6	-	308	-	306	-	0,65
		Fe(II) (mg L ⁻¹)		Fe(II) (mg L ⁻¹)		
7	43,73	30	0,05	28	99,89	6,67
8	43,73	302	0,14	286	99,68	5,30

Condições: Adsorvente escama da pinha; dosagem = 3 g L⁻¹; pH = 2,0; T = 23 °C; agitação constante de 120 rpm; tamanho de partículas menores que 710 µm

Os experimentos 1, 2, 3 e 4 da tabela 24 demonstram que mesmo com o aumento das concentrações de ferro é mantido o percentual de remoção de cromo (VI) acima de 99 % mostrando que o ferro não exerce influência negativa na remoção deste metal, nas condições testadas.

O experimento 4 demonstra que o cromo(VI) pode estar influenciando positivamente a remoção de ferro, visto que este metal teve seu percentual de remoção elevado de 0,65 % (experimento 6) para 6,90 % (experimento 4) quando testado em presença de 41,62 mg L⁻¹ de cromo(VI).

Os experimentos 7 e 8 demonstraram também não haver influência do Fe(II) no processo de remoção do cromo(VI).

4.3.3 Interferência da matéria orgânica solúvel na remoção do cromo hexavalente

Estudos demonstram que a matéria orgânica dissolvida em meio ácido é oxidável e tem capacidade de reduzir o cromo hexavalente para a forma trivalente (PARK et al. 2005). Sendo assim, o uso da escama da pinha como biosorvente para remoção do cromo hexavalente torna-se favorável por produzir extratos com alto teor de matéria orgânica, conforme mostrado no item 4.1.1.3.

Com o intuito de verificar se a oxidação poderia ocorrer através da matéria orgânica em solução ou só na superfície do sólido quando a biomassa está em contato com o metal a ser removido, foram realizados alguns testes.

A tabela 25 mostra testes de redução do cromo hexavalente, em diferentes níveis de concentração, pela matéria orgânica proveniente de extratos obtidos das escamas da pinha em meio ácido (pH 2) e meio próximo ao neutro (pH 6) após diversos tempos de contato. As condições para obtenção dos extratos foram 4 h de contato e dosagem de 3 g L⁻¹ de escama da pinha com tamanho de partícula menor que 250 µm.

Tabela 25 – Redução do cromo hexavalente para três diferentes níveis de concentração pela matéria orgânica dos extratos provenientes das escamas da pinha em meio ácido e meio neutro após diversos tempos de contato

Tempo de contato	Cromo hexavalente (mg L^{-1})		
	<i>Água deionizada (controle)</i>	<i>Extrato ácido (pH 2)</i>	<i>Extrato neutro (pH 6)</i>
Imediato	5,49	4,38	4,87
	27,88	25,05	26,86
	55,00	51,88	52,64
1 h	5,59	3,87	5,38
	27,88	24,22	26,16
	54,23	50,42	52,36
4 h	5,41	3,42	5,23
	27,91	22,80	26,41
	54,52	48,62	53,06
96 h	5,57	0,30	4,46
	27,30	16,31	23,80
	53,34	40,36	50,21

Condições: extrato da escama da pinha; dosagem = 3 g L^{-1} ; pH = 2,0; T = 23 °C; agitação constante de 120 rpm; tamanho de partículas menores que 250 μm

De acordo com os dados apresentados observa-se que em pH ácido a transformação de Cr(VI) é mais rápida. A variação da redução de Cr(VI) também depende da concentração inicial e do tempo de contato.

O Cr(VI) na faixa de 25 mg L^{-1} , que é a faixa mais próxima do efluente real testado neste estudo, apresenta após 1 h de contato redução de 3,3 % com o extrato ácido e de 2,6 % com o extrato em meio próximo ao neutro. Após 96 h de contato a redução foi de 34,9 % em pH ácido e de 11,4 % em pH próximo ao neutro.

No extrato em pH ácido com presença de cromo hexavalente também foi analisado teores de carbono orgânico e inorgânico. Os resultados foram de $68,07 \text{ mg L}^{-1}$ de carbono orgânico e $0,35 \text{ mg L}^{-1}$ de carbono inorgânico. O carbono orgânico encontrado neste material é menor que os valores de carbono orgânico nos extratos em pH 2 e pH 6 (seção 4.1.1.3 – Carbono orgânico e inorgânico) possivelmente pela oxidação deste e conseqüente redução do cromo hexavalente em cromo trivalente.

Os dados apresentados confirmam as referências consultadas que consideram a matéria orgânica dissolvida das biomassas como responsável pela

redução do cromo(VI) a cromo(III) (PARK et al. 2005). Entretanto, esta informação revela parte do mecanismo de remoção do cromo, pois nos testes de contato entre a escama e o efluente real a redução do Cr(VI) foi maior que 99 % em 1 h de teste evidenciando o importante papel do processo de biosorção em superfície, seja do Cr(VI) não transformado ou do Cr(III). A figura 48 demonstra este comparativo.

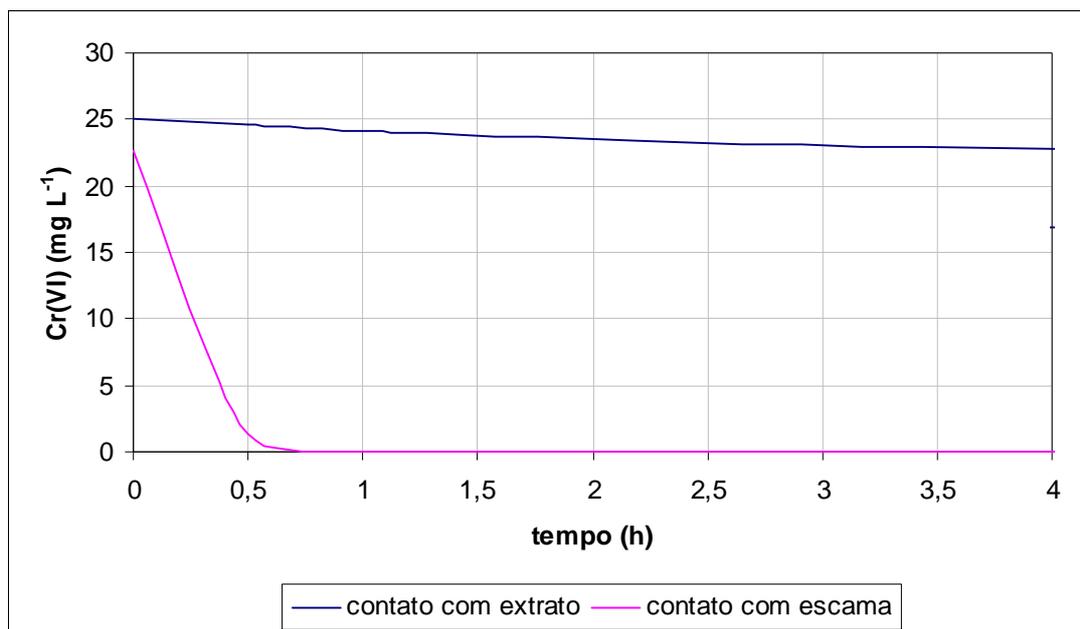


Figura 48 – Redução do Cr(VI) em solução após contato com o extrato e com o sólido da escama da pinha. Condições: dosagem = 3 g L⁻¹; pH = 2,0; T = 23 °C; agitação constante de 120 rpm; tamanho de partículas menores que 250 µm

Outro dado importante é o alto índice de matéria orgânica obtido através do teor de cinzas (tabela 17) da escama. Possivelmente ocorra redução do cromo(VI) também pela oxidação da matéria orgânica na biomassa.

4.3.4 Interferência do ferro total na remoção do cromo trivalente

A tabela 26 apresenta dados comparativos de remoção de cromo(III) e ferro total durante o processo de tratamento do efluente real com escama da pinha. O efluente real utilizado neste teste tinha concentração inicial de cromo total de 36,13

mg L⁻¹, sendo 29,74 mg L⁻¹ de Cr (VI) e 6,39 mg L⁻¹ de Cr(III). Após 15 minutos de contato com 3 g L⁻¹ de escama com tamanho de partícula menor que 250 µm em pH 2 a concentração de Cr(VI) ficou abaixo de 0,05 mg L⁻¹, restando apenas Cr(III) em solução.

Tabela 26 – Comparativo da diminuição da concentração de Cr(III) e ferro total após remoção de Cr(VI) pela escama da pinha em efluente real

Tempo de contato	Cr(III) (mg L⁻¹)	Ferro total (mg L⁻¹)
15 min	17,39	5,37
60 min	11,87	1,02
300 min	10,87	0,73

Condições: adsorvente escama da pinha; dosagem = 3 g L⁻¹; pH = 2,0; T = 23 °C; agitação constante de 120 rpm; tamanho de partículas menores que 250 µm

Ao comparar o processo de remoção entre os metais cromo trivalente e ferro total observa-se que primeiramente há diminuição da concentração do ferro total e possivelmente após haverá diminuição e até remoção da concentração do cromo trivalente, conforme a quantidade de biosorvente disponível.

4.4 Resultados dos testes comparativos

4.4.1 Cinética de bioedução/biosorção dos metais

A cinética de bioedução/biosorção dos metais cromo e ferro, através dos materiais adsorventes escama da pinha e carvão ativado comercial são apresentados nas figuras 49 e 50. Estas figuras demonstram um comparativo entre esses adsorventes, testados em condições idênticas.

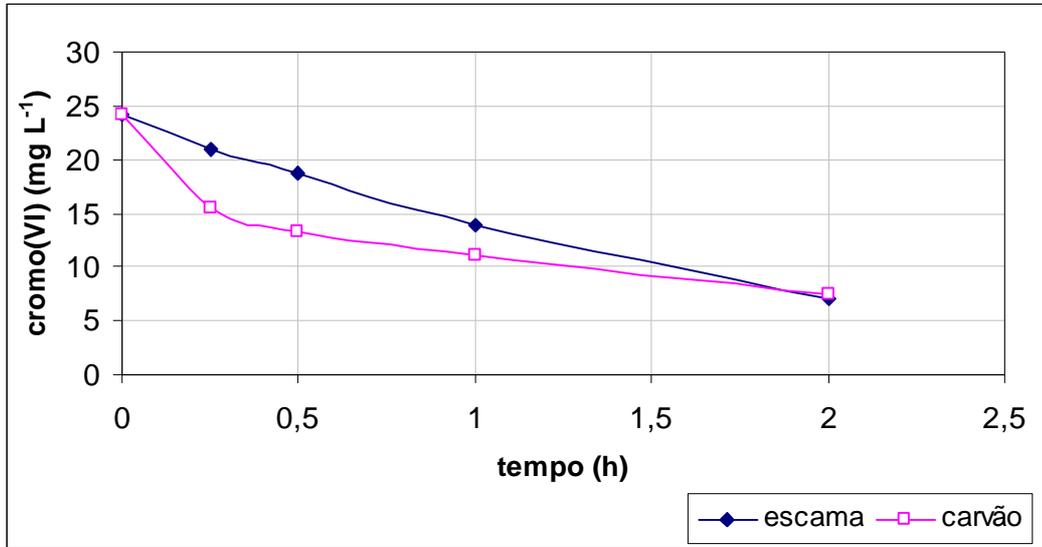


Figura 49 – Remoção de cromo(VI) do efluente real com uso dos adsorventes escama da pinha e carvão ativado
 Condições: Concentração inicial de Cr(VI) = 24,13 mg L⁻¹; pH = 3,04; T = 22,5 °C; agitação constante de 120 rpm; tamanho das partículas < 250 µm; dosagem de adsorventes de 3 g L⁻¹

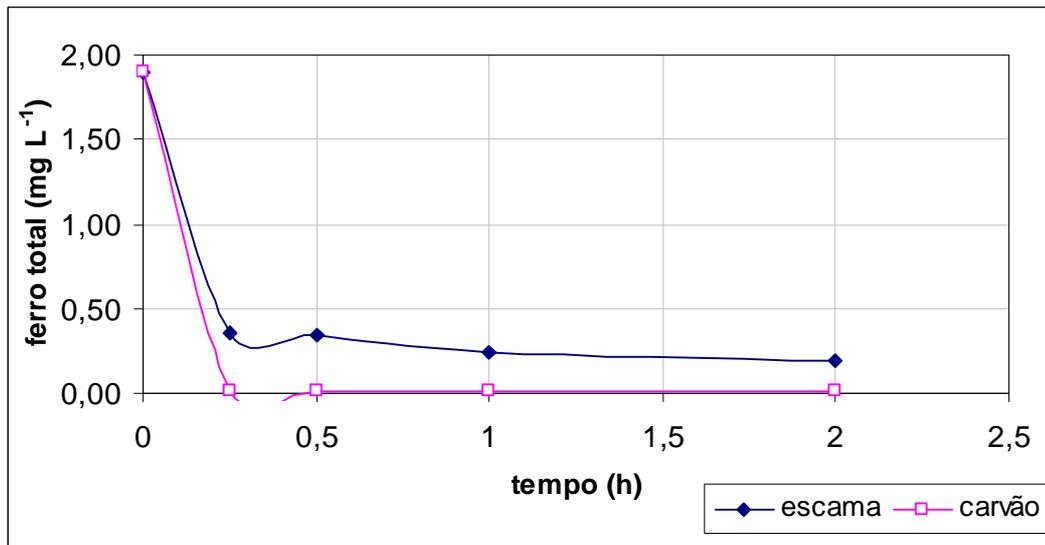


Figura 50 – Remoção de ferro total do efluente real com uso dos adsorventes escama da pinha e carvão ativado
 Condições: Concentração inicial de Fe total = 1,90 mg L⁻¹; pH = 3,04; T = 22,5 °C; agitação constante de 120 rpm; tamanho das partículas < 250 µm; dosagem de adsorventes de 3 g L⁻¹

Os testes apresentados demonstram que embora o adsorvente carvão ativado comercial apresente cinética de adsorção mais rápida, ambos os adsorventes tiveram um desempenho semelhante em relação à remoção dos metais, sendo que

no teste de remoção do cromo(VI) o adsorvente escama da pinha adsorveu 0,41 mg L⁻¹ de metal a mais que o adsorvente carvão ativado comercial. Também há indicativos que o mecanismo de remoção pelas escamas e pelo carvão ativado seja semelhante, pois de acordo com os resultados da tabela 27 ambos adsorventes removem primeiramente o cromo hexavalente.

4.4.2 Comparativo de remoção dos metais

A tabela 27 apresenta os resultados de três testes de remoção dos metais Cr(VI), Cr(III) e ferro total, executados em paralelo, em efluente real, em escala laboratorial, com o objetivo de comparar o desempenho entre o metabissulfito de sódio, escama da pinha (adsorvente em estudo) e carvão ativado comercial.

Tabela 27 – Comparativo entre tratamentos do efluente industrial com metabissulfito de sódio, escama da pinha e carvão ativado comercial

Parâmetros	Tratamentos			
	Efluente Bruto (Amostra B)	Metabissulfito de sódio	Escamas da pinha	Carvão ativado comercial
pH	2,65	6,93	2,13	2,02
Oxigênio dissolvido (mg O ₂ L ⁻¹)	7,42	7,95	7,13	6,55
Condutividade (mS cm ⁻¹)	1,82	4,36	8,82	8,63
Cor (mg Pt-Co L ⁻¹)	220	20	70	nd
Turbidez (NTU)	1,88	2,91	0,46	0,39
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	43,61	53,09	205	32,23
Cromo(VI) (mg L ⁻¹)	29,17	< 0,05	< 0,05	0,07
Cromo(III) (mg L ⁻¹)	7,77	0,38	18,87	22,29
Cromo total (mg L ⁻¹)	36,94	0,43	18,92	22,36
Ferro total (mg L ⁻¹)	5,54	< 0,01	5,47	5,04

Condições: dosagem = 3 g L⁻¹; pH = 2,0; T = 23 °C; agitação constante de 120 rpm; tamanho de partículas menores que 250 µm para a escama e para o carvão ativado comercial

O comparativo buscou avaliar o desempenho dos três tipos de materiais monitorando alguns efeitos, como carga orgânica, cor, pH, entre outros parâmetros. Os testes foram realizados em iguais condições.

De acordo com os resultados apresentados os três tratamentos são eficientes para a remoção do Cr(VI). O tratamento com metabissulfito de sódio tem como vantagem a possibilidade de remoção do Cr(III) formado, após a redução do Cr(VI), por precipitação deste metal através de ajuste de pH. O tratamento com uso da escama da pinha assim como o carvão ativado não se mostram eficientes, nas dosagens utilizadas, para a remoção de Cr(III) que é um composto com valor restrito a $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ (CONSEMA Nº 128/2006) para efluentes finais que serão lançados em corpos receptores no Estado do Rio Grande do Sul.

Para que fosse possível alcançar o limite estabelecido para Cr(III) pela legislação ambiental do Estado do Rio Grande do Sul (CONSEMA Nº 128/2006) foram necessários ajustes a fim de obter melhorias no tratamento do efluente real com uso das escamas, o item a seguir descreve os resultados com as modificações que foram necessárias.

4.5 Melhorias no tratamento com uso das escamas

Com o objetivo de testar a remoção de Cr(III) com o uso das escamas da pinha foram realizados testes em solução sintética de cromo(III) e também em efluente real. As condições dos testes foram as mesmas usadas para remoção de 99 % do Cr(VI) do efluente real, ou seja 3 g L^{-1} de escamas com tamanho de partículas menores que $250 \mu\text{m}$. Entretanto após o tempo de contato necessário para remoção do Cr(VI) foi feito ajuste para pH 4,0 e monitorado o tempo de contato necessário para a remoção de Cr(III). O ajuste de pH 4 tem a finalidade de adequar o efluente para a faixa de melhor remoção de espécies catiônicas (HUAMÁN PINO, 2005) e também evitar precipitação visto que o processo de remoção desejado para o Cr(III) deve ser a adsorção.

A tabela 28 apresenta os resultados de remoção de Cr(III) após redução de Cr(VI), no caso do efluente real, com o uso de escamas da pinha.

Tabela 28 – Remoção de Cr(III) em solução sintética de Cr(III) e efluente real (após redução de Cr(VI)) com o uso de escamas da pinha em diversos tempo de contato

Tempo de contato	Cromo trivalente em solução (mg L⁻¹)	
	<i>Solução sintética de Cr(III)</i>	<i>Efluente real após redução de Cr(VI) a Cr(III)</i>
0 min	17,12	17,39
30 min	2,19	*
60 min	1,85	11,87
120 min	1,35	*
180 min	0,83	*
300 min	*	10,87
24 h	*	9,17

1) Condições para redução do Cr(VI): dosagem 3 g L⁻¹; pH 2,0; T 23 °C; agitação constante de 120 rpm; tamanho de partículas menores que 250 µm para a escama

2) Condições para remoção do Cr(III): pH 4

* análise não realizada

Através dos dados apresentados observa-se que é possível remover Cr(III) da solução sintética e também do efluente real da indústria metalúrgica. Entretanto no caso do efluente real deve-se levar em conta que as escamas desempenharam preliminarmente a tarefa de reduzir o cromo hexavalente, possivelmente tornando necessária uma maior dosagem de adsorvente a fim de seguir o mecanismo de remoção parcial ou total do cromo trivalente.

Para avaliar qual a dosagem necessária para remoção total de Cr(III) ou para o atendimento ao limite ambiental de emissão de efluentes, foram realizados testes com escama de tamanho de partículas menores que 250 µm em efluente real após remoção de Cr(VI) em pH 2 e posterior ajuste de pH para 4. Os resultados dos testes de remoção de Cr(III) estão apresentados na tabela 29.

De acordo com os resultados apresentados é possível remover Cr(III) com o uso das escamas da pinha da *Araucaria angustifolia* com vistas a atender o limite ambiental para este composto para lançamento de efluentes líquidos. O limite que é

de 0,5 mg L⁻¹ (CONSEMA N^o 128/2006) foi atendido com a dosagem de 20 g L⁻¹ de adsorvente após 24 h de contato.

Tabela 29 – Remoção de Cr(III) em efluente real (após redução de Cr(VI)) com o uso de escamas da pinha por diversos tempos de contato e diversas dosagens

Cromo(III) em solução (mg L⁻¹)	Dosagens	Tempo de contato (h)				Cor	DQO
	(g L⁻¹)	0	1	5	24	(mg L⁻¹)	(mg L⁻¹)
	5	14,67	10,84	9,70	8,20	100	294
	5**	14,98	10,90	9,08	6,84	25	129
	10	14,67	4,18	3,57	3,24	200	627
	10**	14,98	5,40	5,24	4,32	50	206
	15	17,39	*	4,49	*	*	*
	20	17,39	3,18	*	0,44	800	1.274
	30	17,39	1,13	*	0,21	1.400	1.588

* análise não realizada

** escama previamente lavada com água deionizada ácida (com pH ajustado para 2)

Os testes de remoção dos metais Cr(VI) e Cr(III) em efluente real também avaliaram a utilização de escamas previamente lavadas com água deionizada com pH ajustado para 2 a fim verificar os resultados de cor e DQO. Estes testes demonstraram que a lavagem reduz a DQO em média 60 % e a cor em aproximadamente 75 % sendo uma alternativa para a melhoria da qualidade do efluente final, principalmente quando forem necessárias altas dosagens de biomassa.

No processo tradicional para remoção de cromo, em 1 L de efluente, com o uso de metabissulfito são necessários 2,81 mg deste sal à 97 % para tratar 1 mg de Cr, no processo alternativo apresentado neste estudo são necessários 0,55 g da escama para tratar a mesma quantidade de cromo. Entretanto é necessário considerar que o biosorvente escama da pinha trata-se de um material abundante e de baixo custo, pois seria descartado. Pode ser utilizado ao natural não necessitando de prévio tratamento químico de ativação sendo altamente eficiente e rápido na conversão do Cr(VI) a Cr(III) e com capacidade de remoção do Cr(III) atendendo padrões ambientais. Apresenta bons resultados na remoção de ferro total. A necessidade de tempo de contato é compatível aos demais biosorventes

referenciados e causa poucos efeitos ao ser utilizado em dosagens mais elevadas requerendo apenas pré-tratamento por lavagem da biomassa.

A figura 51 apresenta um esquema do processo de tratamento, desenvolvido neste trabalho, para a remoção de Cr(VI), Cr(III) e ferro total do efluente real do processo de cromagem da indústria de galvanoplastia. Neste esquema estão incluídas melhorias que podem auxiliar no desempenho do processo de remoção dos metais e também tornar o efluente final com melhor qualidade. As caixas pontilhadas indicam etapas não contempladas neste trabalho.

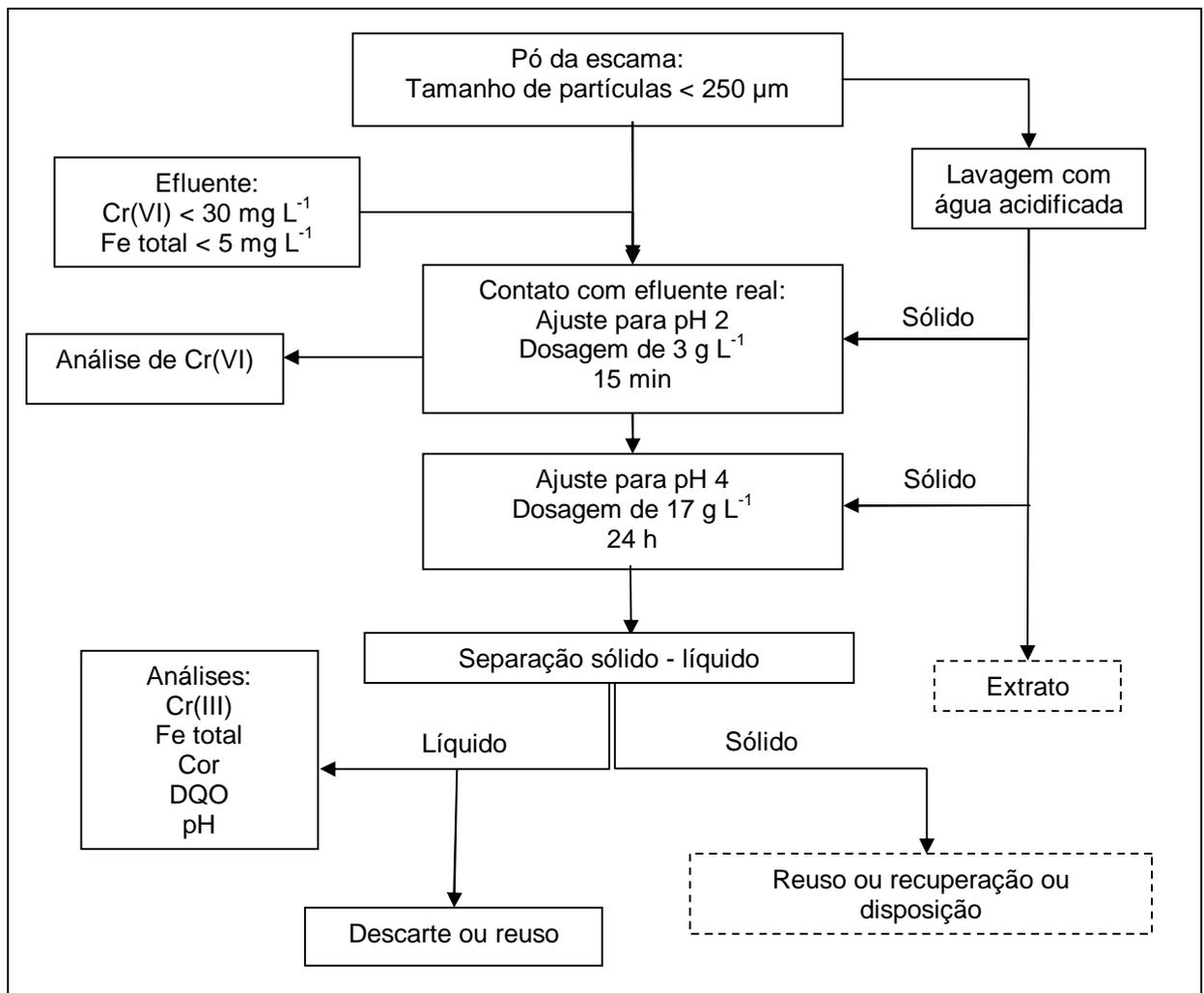


Figura 51 – Esquema do processo de tratamento para remoção de Cr(VI), Cr(III) e ferro total em efluente de galvanoplastia incluindo possíveis melhorias para aumentar a qualidade do efluente final

5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

5.1 Conclusões

Os ensaios e análises de caracterização permitiram conhecer a estrutura e algumas propriedades dos componentes da pinha da árvore *Araucaria angustifolia* propiciando compreender os mecanismos de remoção dos metais pesados testados.

O adsorvente natural escama da pinha, testado neste estudo, têm capacidade de remover os metais pesados cromo hexavalente, cromo trivalente e ferro total em soluções sintéticas e também em efluente real. A remoção do cromo hexavalente ocorre por reação de oxidação-redução convertendo Cr(VI) a Cr(III) e a remoção do cromo trivalente e ferro total ocorre provavelmente por biosorção.

Os testes realizados conforme o planejamento de experimentos, nas soluções sintéticas, demonstraram haver influência significativa das variáveis no processo de remoção dos metais, mostrando a importância do uso deste tipo de ferramenta como método de otimização do experimento. Além disso, com o uso de planejamento de experimentos se consegue atingir mais rapidamente os objetivos a um custo menor, visto que o número de experimentos é cuidadosamente planejado.

Nos testes em efluente real a remoção do cromo(VI) foi maior que 99 % e do ferro total a remoção foi de 62 % em 1 hora de contato com o adsorvente na concentração de 3 g L^{-1} e tamanho de partícula $< 250 \mu\text{m}$. Estes valores de remoção tornam o efluente real, em relação aos metais cromo(VI) e ferro total, próprio para lançamento em corpos receptores, provando o bom desempenho deste material adsorvente no tratamento destes metais a fim de atender a legislação ambiental. Nos testes comparativos com carvão ativado comercial e metabissulfito de sódio a escama apresentou comparável desempenho na remoção do cromo hexavalente.

Para atendimento a legislação ambiental em relação ao cromo(III) foi necessária a dosagem de 20 g L^{-1} de adsorvente em 24 h de contato.

A utilização de um material que é um resíduo, em atividades de controle ambiental, como por exemplo, na remoção de metais pesados em efluentes líquidos dá utilidade nobre a um material que seria descartado.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Como propostas de trabalhos futuros, temos a seguir:

- Testes de remoção de cromo hexavalente em sistema contínuo visto sua rápida redução.
- Estudos mais específicos para proposta tecnológica de uso das escamas, visando os efeitos do tratamento e subprodutos.
- Ensaio de biosorção de outros metais pesados em efluentes industriais.
- Testes de reaproveitamento dos subprodutos da biosorção visando obtenção dos óxidos dos metais pesados adsorvidos, ou até mesmo incorporação desses subprodutos em materiais compósitos com vistas a melhorias das propriedades físicas destes materiais. E ensaios de lixiviação e solubilização de materiais após a incorporação destes subprodutos da biosorção.
- Estudos para manejo dos resíduos da *Araucaria angustifolia* a fim de facilitar a coleta desses resíduos para processamento e distribuição na indústria metalúrgica.

REFERÊNCIAS

ACEMIOGLU, B. Removal of Fe(II) ions from aqueous solution by *Calabrian pine* bark wastes. **Bioresource Technology**. 93. (2004). 99-102.

AHALYA et al. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions by the husk of Bengal gram (*Cicer arietinum*). **Electronic Journal of Biotechnology**. (2005). Vol.8 No.3.

ALCANTARA Jr. P. Espectroscopia Molecular. Universidade Federal do Pará. Centro de Ciências Exatas e Naturais. Departamento de Física. 2002. Disponível em: www.ufpa.br/ccen/fisica/didatico/espectroscopia.pdf Acesso em 24.10.2006

ALTUNDOGAN, H.S. Cr(VI) Removal from aqueous solution by iron(III) hydroxide-loaded sugar beet pulp. **Process Biochemistry**. 40. (2005). 1443-1452.

AMARAL, S. T. Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais por Adsorção em Coque Poroso. Porto Alegre: 1984. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ecologia. UFRGS.

ANDRADE, J. C. e CUSTÓDIO, R. 2006. Disponível em: www.chemkeys.com Acesso em 30.10.2006

APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20^o Ed. Washington. 1998. 1530 p.

ARAÚJO, W.S. e SOBRINHO, N.M.B. Influência das Propriedades Físicas e Químicas de Solos Intemperizados na Adsorção de Chumbo, Cobre e Zinco. **Revista Floresta e Ambiente**. V.7, nº 1, pg. 167-180, jan/dez 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10005. Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro. 2004.

_____ NBR 10006. Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro. 2004.

BABEL, S. and KURNIAWAN, T. Cr (VI) Removal from Synthetic Wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. **Chemosphere**. (2004). 54. 951-967.

BARROS, M. A. S. Avaliação do Mecanismo de Troca Iônica de Cromo em Sistemas Zeolíticos. 2003. 179p. Doutorado. Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá.

BARROS NETO, B. Planejamento e Otimização de Experimentos. 20 ed. Campinas, SP: Editora da UNICAMP. 1996. 299 p.

_____ Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas, SP: Editora da UNICAMP. 2001. 401 p.

BRAILE, P.M. e CAVALCANTI, J.E.W.A. Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais. CETESB. SP. 1979. 764 p.

BRASIL, J.L. et al. Statistical design of experiments as a tool optimizing the batch conditions to Cr(VI) biosorption on *Araucaria angustifolia* wastes. **Journal of Hazardous Materials**. B133. (2006). 143-153.

BRDE - Banco Regional de Desenvolvimento do Extremo Sul. Agência de Florianópolis. Gerência de Planejamento. Cultivo da *Araucaria angustifolia*: Análise de Viabilidade Econômica – Financeira. Florianópolis: BRDE, 2005. 53p.

CAN, M.Y.; KAYA, Y; ALGUR, O.F. Response surface optimization of the removal of nickel from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. **Bioresource Technology**. 97 (2006) 1761-1765.

CARVALHO, M.N. et al. Avaliação do processo de remoção de ferro em água de origem subterrânea por adsorção com materiais naturais. XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química. 2006. Santos – SP.

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.

CONSEMA Resolução nº 128 de 24 de novembro de 2006, Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Disponível em: www.sema.rs.gov.br Acesso em: 13.12.2006

CORDENUNSI, B.R. et al. Chemical Composition and Glycemic Index of Brazilian Pine (*Araucaria angustifolia*) Seeds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. 52. (2004). 3412-3416.

CORRÊA, M. C. Araucária: A Floresta do Brasil Meridional. Curitiba: Olhar Brasileiro. 2002. 145 p.

CORTI, G.S et al.. Estudo da Capacidade de Complexação de Íons Cu^{+2} em Solução Aquosa Usando Celulose Modificada com Anidrido Succínico e com Poliaminas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. vol. 14. nº 5. p. 313-317. 2004.

COSTA, M. R. Elementos de Química dos Polímeros. Polímeros Naturais. Disponível em: www.fe.up.pt/~mrcosta/BioMacro Acesso em 25.08.2006

CUNHA, C.O. et al. Remoção de zinco em solução aquosa utilizando algas arribadas como biosorvente. . XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química. 2006. Santos – SP.

DIAS, A. G. **Jornal de Plásticos**. 2004. Disponível em: www.jorplast.com.br/jpjul04/pag24.html Acesso em 25.08.2006

DIAS, S. C. L. Catálise Ácida de Zeólitas e Zeotipos. Universidade de Brasília. Brasília. Disponível em: www.unb.br/iq/labpesq/qi/arquivos/Zeo.htm Acesso em 24.07.2006

FERREIRA, Aurélio B. H. Novo dicionário Aurélio: dicionário eletrônico. Curitiba: Positivo informática, 2004.

GOMIDE, R. Operações Unitárias. Vol.4. São Paulo. 1980.

HAN, X. et al. Biosorption and bioreduction of Cr(VI) by a microalgal isolate, *Chlorella miniata*. **Journal of Hazardous Materials**. 146 (2007) 65-72.

HARRIS, D.C. Análise Química Quantitativa. Editora LTC: Rio de Janeiro. 2001. 862 p.

HUAMÁN PINO, G.A. Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (*Cocos nucifera*). Rio de Janeiro: 2005. Mestrado. Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia. PUC-Rio.

IETEG. **Chromium(VI) Handbook**. CRC Press: Boca Raton. 2005.

JUSOH, A. et al. Study on the removal of iron and manganese in groundwater by granular activated carbon. **Desalination**. 182. (2005). 347-353.

KADIRVELU, K. and NAMASIVAYAM, C. Activated Carbon from Coconut Coirpith as Metal adsorbent: adsorption of Cd(II) from aqueous Solution. **Advances in Environmental Research**. Jan/2003.

LIMA, E.C. et al. Adsorption of Cu(II) on *Araucaria angustifolia* wastes: Determination of the optimal conditions by statistic design of experiments. **Journal of Hazardous Materials**. 140. (2007) 211–220.

LINS, F.A. Remoção do Níquel e Zinco Utilizando a Zeólita Natural Estilbita Através do Processo de Troca Iônica. 2003. 119p. Mestrado. Engenharia Química. Universidade Federal de Pernambuco.

LORENZI, H. Árvores Brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas do Brasil. Vol.1. Nova Odessa. SP: Plantarum. 2002.

MADEIRA, V.S. Desenvolvimento de um Carvão Adsorvente para Remoção de Íons Ferro em Águas Naturais. Florianópolis: 2003. Mestrado. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina.

MOHAN, D. and PITTMAN Jr. C.U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri and hexavalent chromium from water. **Journal of Hazardous Materials**. B 137 (2006) 762-811.

MORAES, S.A.L. et al. Análise da Madeira de *Pinus oocarpa*. Parte 1 – Estudo dos Constituintes Macromoleculares e Extrativos Voláteis. **Revista Árvore**. Viçosa – MG. V.29.N0 3. pg. 461-470.2005.

MORAIS, L. C. e FILHO, S. P. C. Carboximetilação de Polpas de Bagaço de Cana-de Açúcar e Caracterização dos Materiais Absorventes Obtidos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. Jul/Set. 1999.

MULINARI, D. R., et al. Adsorção de íons dicromato nos compósitos celulose/ $ZrO_2 \cdot nH_2O$ preparados pelos métodos da precipitação convencional e em solução homogênea. **Química Nova**. Vol.29, nº 3, 496-500, 2006.

PARK, J. M. et al. Reduction of Hexavalent Chromium with the Brown Seaweed *Ecklonia* Biomass. **Environ. Sci. Technol.** 2004. 38. 4860 – 4864.

PARK, J. M. et al. Studies on hexavalent chromium biosorption by chemically-treated biomass of *Ecklonia sp.* **Chemosphere** 60 (2005) 1356–1364

PARK, J. M. et al. Mechanisms of the removal of hexavalent chromium by biomaterials or biomaterial-based activated carbons. **Journal of Hazardous Materials** B137 (2006) 1254–1257. Letter to the Editor.

PUIGDOMENECH, I. Chemical equilibrium software Hydra and Medusa. Department of Chemistry. KTH. Sweden. 2004. Disponível em: www.kemi.kth.se/medusa Acesso em 22.06.2007

RAMALHO, R. S, Introduction to Wastewater Treatment Processes, New York, 1977. 705 p.

RICORDEL, S. et al. Heavy Metals Removal by Adsorption onto Peanut Husks Carbon: characterization, kinetic study and modeling. Separation and Purification Technology. Set/2001. 389-401.

RUSSEL, J.B. Química Geral. Vol. II. 1994. São Paulo: Makron Books.

SCHNEIDER, I.A.H. Biossorção de Metais Pesados com a Biomassa de Macrófitos Aquáticos. Porto Alegre: 1995. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais (PPGEMM). UFRGS.

SCHNEIDER, I.A.H. e RUBIO, J. Plantas Aquáticas: Adsorventes Naturais para a Melhoria da Qualidade das Águas. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Escola de Engenharia – PPGEM. Porto Alegre. 2003. Disponível em: www.lapes.ufrgs.br/ltm/pdf/lvo-Trabalho1.pdf Acesso em 18.04.2006

SCHNEIDER, I.A.H et al. Plantas Aquáticas Secas: uma Alternativa Moderna para Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Escola de Engenharia – PPGEM. Porto Alegre. 2000. Disponível em: www.lapes.ufrgs.br/ltm/pdf/Plantas-ABES.pdf Acesso em 18.04.2006

SEADER, J. D. Separation Process Principles. Ed. John Wiley & Sons. New York. 1998. 886 p.

SHUKLA, S.R; PAI, R.S. and SHENDARKAR, A.D. Adsorption of Ni(II), Zn(II) and Fe(II) on modified coir fibres. **Separation and Purification Technology**. 47. (2006). 141-147.

SILVERSTEIN, R.M. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Ed. Guanabara Koogan. Rio de Janeiro. 1994. 387p.

UCUN H, et al. Biosorption of Chromium(VI) from aqueous Solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. **Bioresource Technology**. (2002). 85. 155-158.

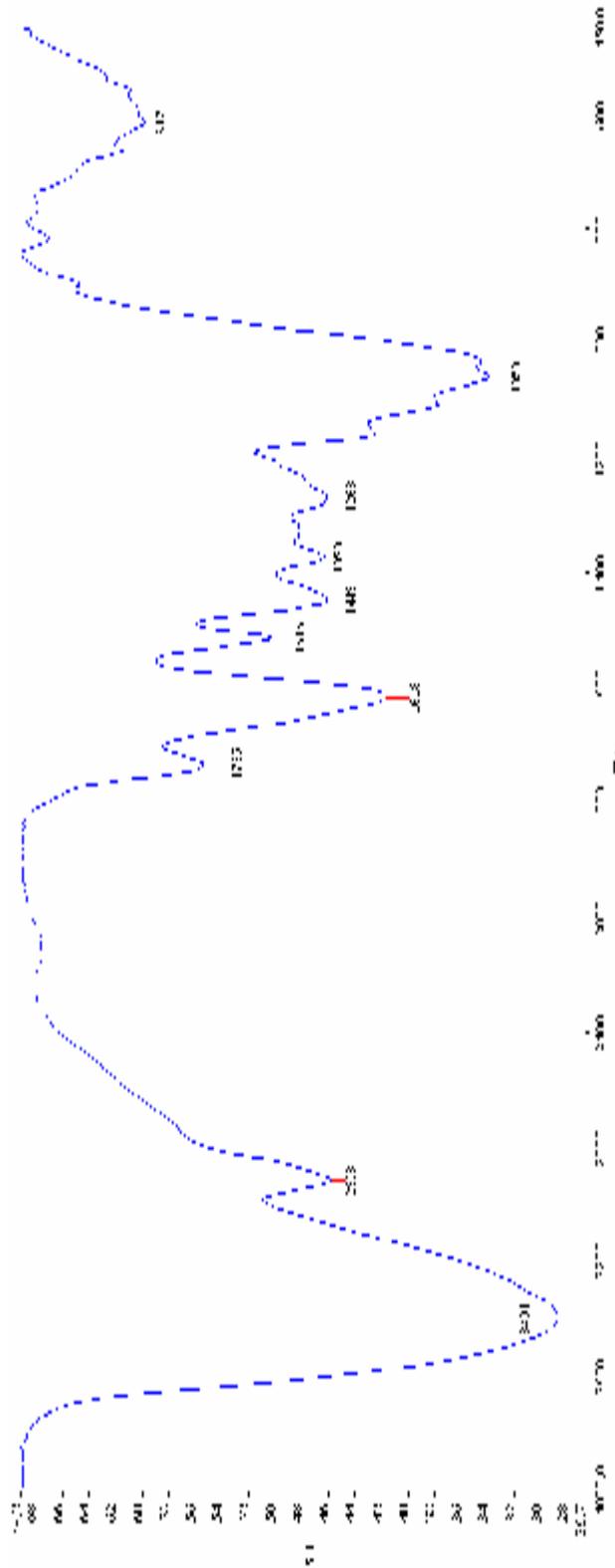
UYGUNER, C.S. and BEKBOLET, M. Evaluation of humic acid, chromium (VI) and TiO₂ ternary system in relation to adsorptive interactions. **Applied Catalysis B: Environmental** 49 (2004) 267-275.

VIEIRA, R e VOLESKY, B. Biosorption: a solution to pollution? **International Microbiology** (2000) 3:17-24.

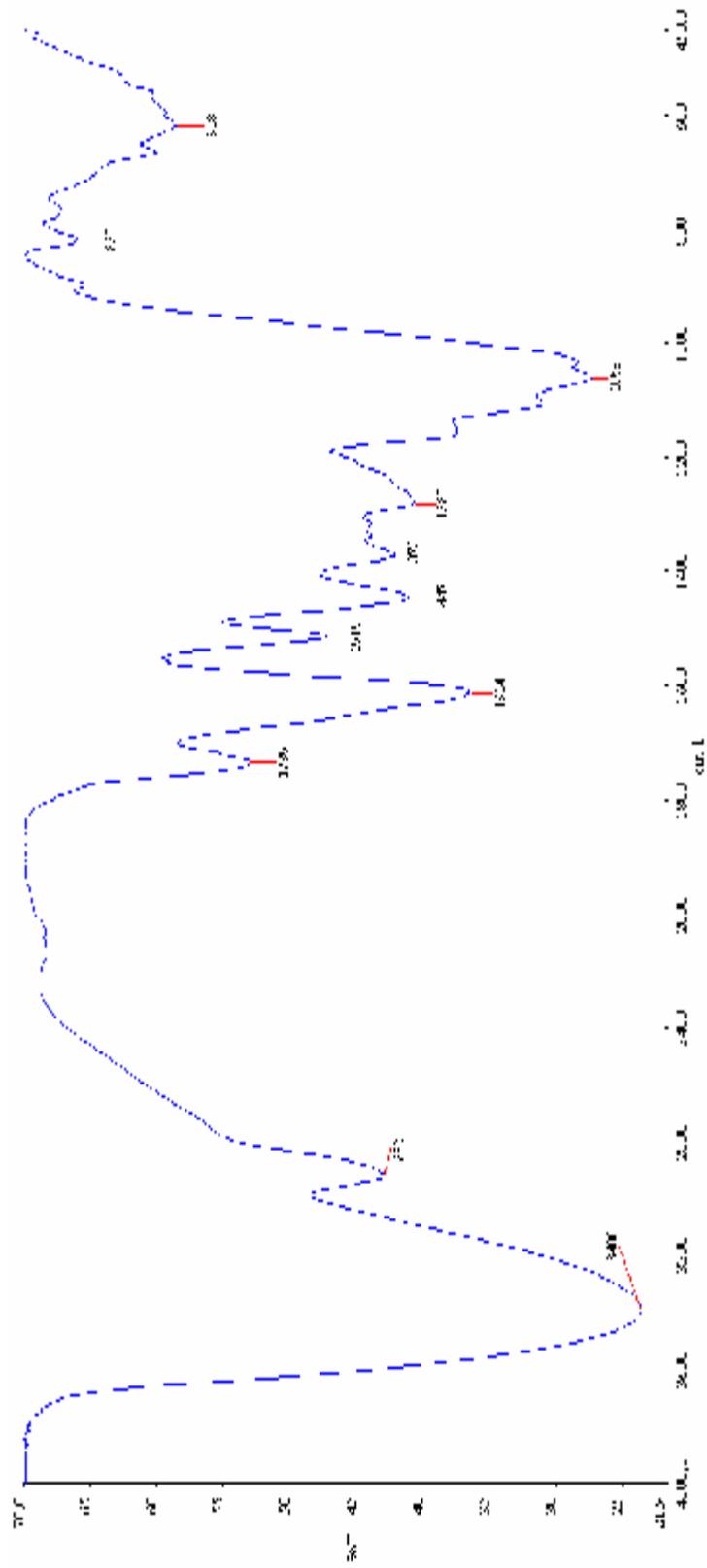
VOGEL, A.I. Análise Química Quantitativa. 1992. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 712 p.

WIKISPECIES free species directory. Disponível em:
http://species.wikimedia.org/wiki/Araucaria_angustifolia. Acesso em : 12.11.2007

APÊNDICES E ANEXOS

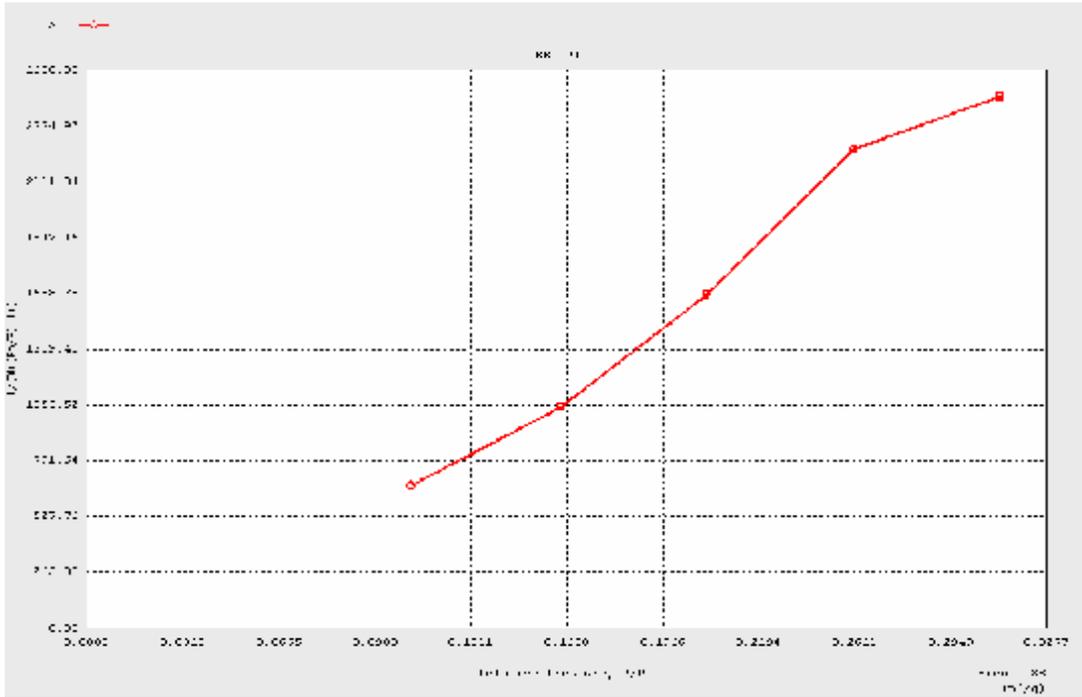
APÊNDICE A – Espectro de IV da casca cozida

APÊNDICE B – Espectro de IV da casca crua

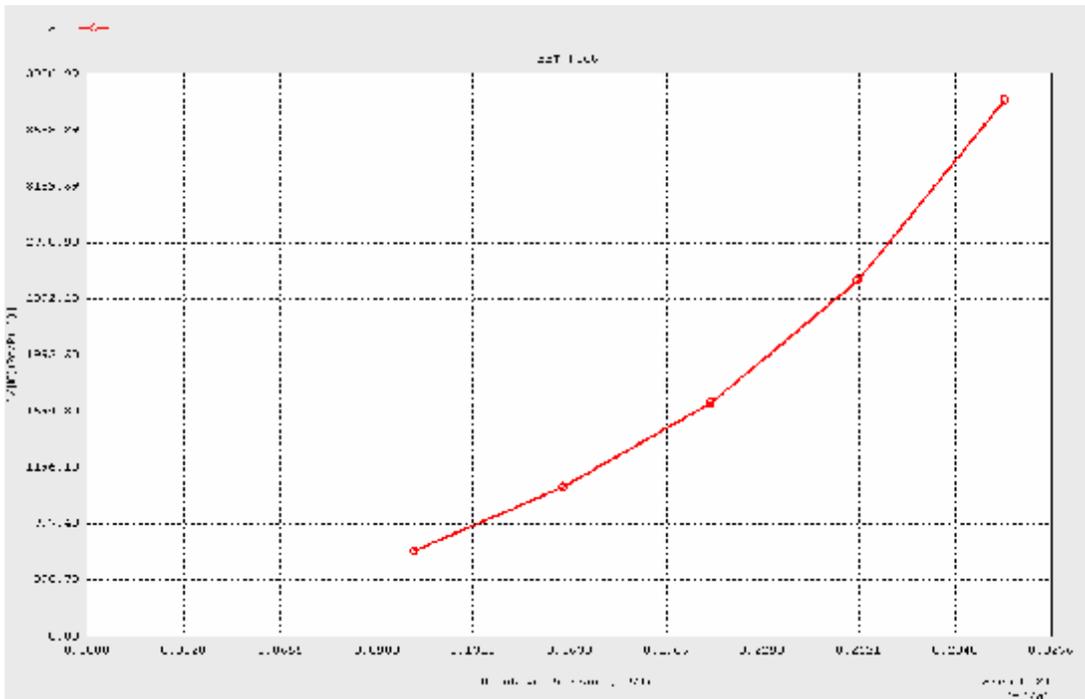


APÊNDICE C – Gráficos de área superficial específica BET

Casca crua



Casca cozida



APÊNDICE D – Comparativo das caracterizações dos componentes da pinha em base sólida seca

Parâmetros (mg g ⁻¹)	Escama		Casca crua	Casca cozida
	pH 2	pH 6	pH 2	pH 2
Sódio	0,14	*	< LD	10,98
Amônio	0,18	*	0,21	< LD
Potássio	20,08	*	7,95	8,99
Magnésio	0,65	*	0,73	0,55
Cálcio	2,82	*	1,77	2,28
Fluoreto	< LD	0,65	*	*
Acetato	5,50	3,25	*	*
Formiato	< LD	0,37	*	*
Cloreto	< LD	2,95	*	*
Nitrato	5,26	0,28	*	*
Fosfato	2,93	0,90	*	*
Sulfato	< LD	0,62	*	*
Oxalato	4,20	1,47	*	*
Fenol total	0,068	< 0,001	0,053 0,003 (pH 6)	0,068 0,032 (pH 6)
C orgânico	25,11	26,37	*	*
C inorgânico	0,10	0,64	*	*
C total	25,21	27,01	*	*
Cinzas		42,8	18,3	43,6
Matéria orgânica		957,2	981,7	956,4

* análise não realizada

ANEXO A – Resolução CONAMA N^o 357 – Classificação de águas e limites de emissão para efluentes líquidos - Legislação Federal

PARÂMETROS UTILIZADOS PARA COMPARAÇÃO NESSE ESTUDO

Parâmetros	Classe I	Padrões para Lançamento de Efluentes	Unidade
Cloretos	250	Não aplicável	mg Cl L ⁻¹
Cor	Natural	Não aplicável	mg Pt L ⁻¹
Cromo total	0,05	0,5	mg Cr L ⁻¹
DBO ₅ (20°C)	< 3	Não aplicável	mg O ₂ L ⁻¹
Fenóis Totais	0,003	0,5	mg C ₆ H ₅ OH L ⁻¹
Ferro dissolvido	0,3	15,0	mg Fe L ⁻¹
Fluoreto	1,4	10,0	mg F L ⁻¹
Fósforo (ambiente lântico)	0,020	Não aplicável	mg P L ⁻¹
Nitrato	10,0	Não aplicável	mg N L ⁻¹
Nitrito	1,0	Não aplicável	mg N L ⁻¹
Nitrogênio Amoniacal	3,7 (pH ≤ 7,5)	20	mg N L ⁻¹
Oxigênio Dissolvido	> 6	Não aplicável	mg O ₂ L ⁻¹
pH	6,0 - 9,0	5 - 9	-
Sulfato	250	Não aplicável	mg SO ₄ L ⁻¹

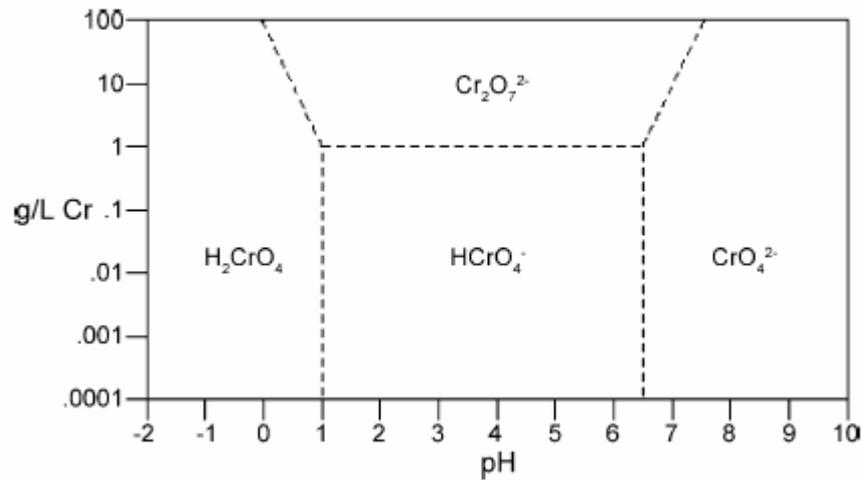
ANEXO B – Resolução CONSEMA N^o 128 – Limites de emissão para efluentes líquidos – Legislação Estadual

PARÂMETROS UTILIZADOS PARA COMPARAÇÃO NESSE ESTUDO

<i>Parâmetros</i>	<i>Vazão (m³ dia⁻¹)</i>	<i>Padrões para Lançamento de Efluentes</i>	<i>Unidade</i>
Cor	-	Não deve conferir mudança de coloração ao corpo hídrico receptor	mg Pt L ⁻¹
Cromo hexavalente	-	0,1	mg Cr ⁺⁶ L ⁻¹
Cromo total	-	0,5	mg Cr L ⁻¹
DBO ₅ (20°C)	< 20 20 - 100	180 150	mg O ₂ L ⁻¹
DQO	< 20 20 - 100	400 360	mg O ₂ L ⁻¹
Fenóis Totais	-	0,1	mg C ₆ H ₅ OH L ⁻¹
Ferro dissolvido	-	10	mg Fe L ⁻¹
Fluoreto	-	10	mg F ⁻ L ⁻¹
Fósforo	< 100 100 - 1000	4 3	mg P L ⁻¹
Nitrogênio Amoniacal	-	20	mg N L ⁻¹
pH	-	6,0 - 9,0	-

ANEXO C – Diagramas de distribuição de espécies em função do pH e equações das espécies de cromo em solução

Diagrama de especiação de Cr(VI)



Fonte: Mohan e Pittman Jr.,(2006)



$$pK_a = -0,2 \text{ (20}^\circ\text{C)}; K_a = 1,6 \text{ (1)}$$

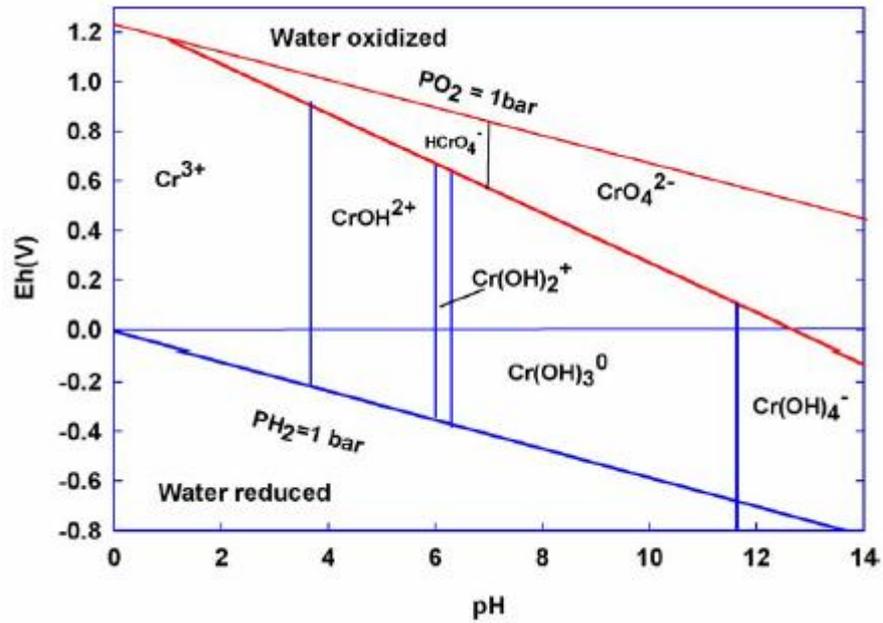


$$pK_a = 6,51; K_a = 3,1 \times 10^{-7} \text{ (2)}$$

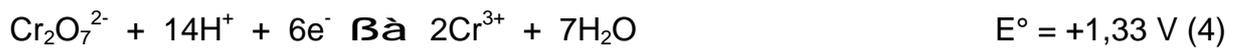


$$\log K_D = 1,706; K_D = 36,5 \text{ (3)}$$

Diagrama de Eh – pH para o cromo

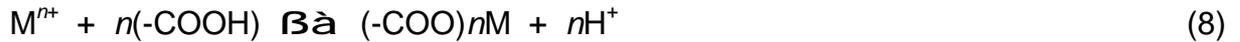


Fonte: Mohan e Pittman Jr.,(2006)

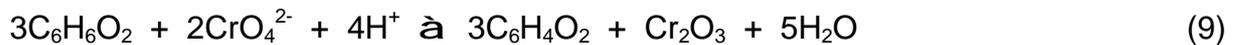


ANEXO D – Equações de cromo em contato com compostos orgânicos

Exemplo: Modelo de uma interação físico-química na remoção do cromo por um grupamento carboxila de biomassa

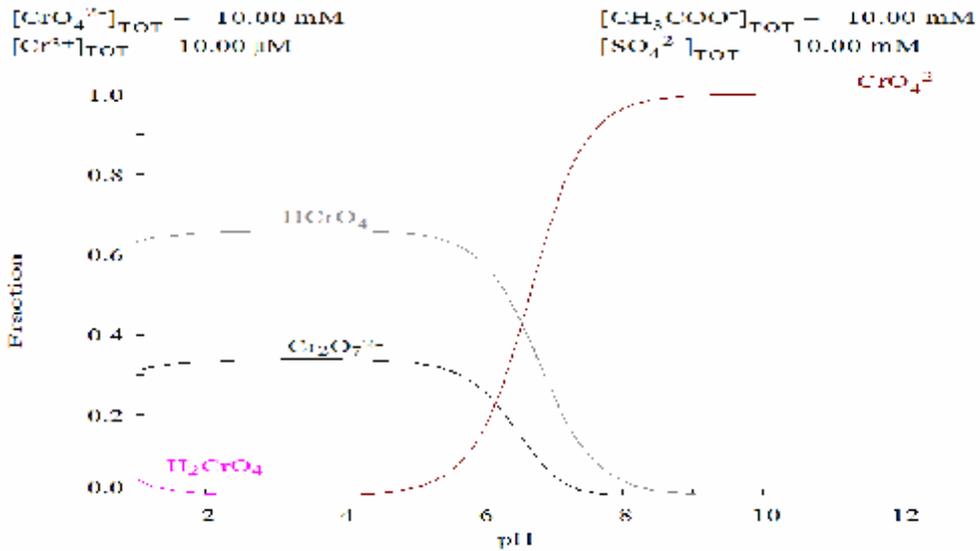


Exemplo: Oxidação da hidroquinona para quinona e redução do cromo hexavalente para cromo trivalente



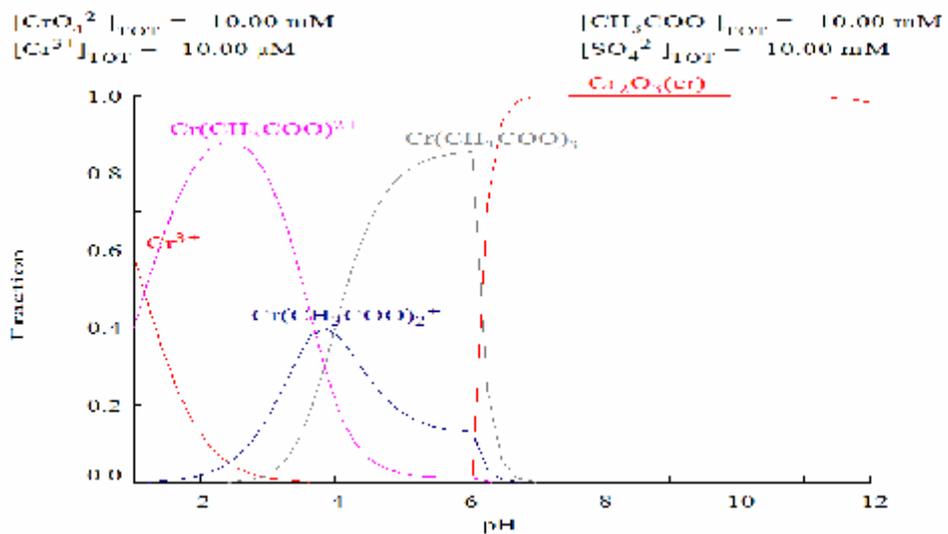
ANEXO E – Diagramas de distribuição de frações de cromo com espécies dominantes em função do pH

Distribuição de fração de Cr(VI) com espécies dominantes



Fonte: Puigdomenech (2004)

Distribuição de fração de Cr(III) com espécies dominantes



Fonte: Puigdomenech (2004)

ANEXO F – Parâmetros dos métodos utilizados na cromatografia iônica

<i>Cátions e ânions</i>	<i>tr (min)</i>	<i>Conc. (mg L⁻¹)</i>	<i>R²</i>	<i>Precisão (%)</i>	<i>LD (µg L⁻¹)</i>	<i>LQ (µg L⁻¹)</i>
Sódio	3,88	0,01-5,0	0,999	1,0	0,11	1,1
Amônio	4,37	0,01-2,0	0,999	1,2	0,22	2,2
Potássio	5,48	0,01-5,0	0,999	0,7	0,19	1,9
Magnésio	6,73	0,01-6,0	0,999	1,1	0,45	4,5
Cálcio	7,97	0,05-10,0	0,999	1,7	0,23	2,3
Fluoreto	4,40	0,1-5,0	1,000	2,0	0,1	1,2
Acetato	4,62	0,01-1,0	0,999	5,2	2,5	25
Formiato	5,08	0,005-0,5	0,999	1,9	0,2	2,0
Bromato	6,17	0,005-0,5	0,999	0,9	0,1	0,4
Cloreto	6,92	0,1-10,0	0,999	2,0	0,4	4,0
Nitrito	8,44	0,01-1,0	0,999	1,3	0,6	6,0
Brometo	10,80	0,005-0,5	0,999	2,2	0,6	2,0
Nitrato	12,45	0,1-10,0	0,999	0,3	1,1	11
Fosfato	16,70	0,01-5,0	0,998	1,6	6,0	60
Sulfato	18,41	0,1-10,0	0,998	0,3	2,0	20
Oxalato	25,19	0,01-1,0	0,999	2,5	0,5	5,0