

## II-433 - AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DA SERRAGEM DO ANGELIM-VERMELHO NA REMOÇÃO DE CROMO

**Diego Andrade Lemos<sup>(1)</sup>**

Aluno de Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

**Marcelo Melo Pirete<sup>(1)</sup>**

Aluno de Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

**Lucienne Lobato Romanielo<sup>(1)</sup>**

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de Uberlândia (1986), mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (1991) e doutorado em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas (1999). Atualmente é professora da Universidade Federal de Uberlândia.

**Miriam Maria de Resende<sup>(1)</sup>**

Engenheira Química pela Universidade Federal de Uberlândia (UFU). Mestre e Doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos (DEQ/UFSCar). Professora Adjunta III pela Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (FEQ/UFU).

**Vicelma Luiz Cardoso<sup>(1)</sup>**

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de Uberlândia (1983), mestrado em Engenharia Química pela FEQ/UNICAMP (1988) e doutorado em Engenharia Química pela FEQ/UNICAMP (1994). Atualmente é professora Associado II da Universidade Federal de Uberlândia. Tem experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Processos Bioquímicos.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Av. João Naves de Ávila, 2121 – Bloco 1K – Campus Santa Mônica – Universidade Federal de Uberlândia - Santa Mônica - Uberlândia - MG - CEP: 38408-100 – Brasil - Tel: +55 (34) 3239-4291-4292 - Fax: +55 (34) 3239-4188. e-mail: [mresende@feq.ufu.br](mailto:mresende@feq.ufu.br)

### RESUMO

O Angelim Vermelho é uma árvore de grande porte, madeira avermelhada, porosa, com alta resistência. As madeiras que utilizam o Angelim Vermelho no processo de transformação geram enormes quantidades de serragem que posteriormente é descartada. Uma das alternativas para o aproveitamento desse resíduo é a utilização do mesmo como adsorvente de íons como o cromo, este que é um metal pesado liberado em efluentes de diversas indústrias e que na sua forma hexavalente é extremamente tóxica. Este trabalho tem por objetivo avaliar a influência da concentração dos ácidos sulfúrico, clorídrico e nítrico, bem como de peróxido de hidrogênio na capacidade de adsorção da serragem do Angelim Vermelho. Nesta avaliação utilizou-se como resposta a remoção de cromo do efluente. Sendo assim, na concentração de 140 mg/L de cromo inicial os ácidos sulfúrico e nítrico apresentaram as melhores remoções enquanto na concentração de 200 mg/L de cromo inicial os melhores resultados foram para o ácido clorídrico na concentração de 2 M. Os resultados para a utilização de peróxido de hidrogênio indicaram remoções próximas às obtidas pelos ácidos principalmente na concentração de 2,94 M. O aumento da concentração do peróxido de hidrogênio não levou a melhores remoções de cromo.

**PALAVRAS-CHAVE:** remoção de cromo, angelim vermelho, capacidade adsortiva, bioadsorventes.

### INTRODUÇÃO

O tratamento de efluentes é um ramo da engenharia que apresenta grande crescimento devido ao destaque à questão ambiental nos últimos anos. A poluição da água por cromo é de grande preocupação, pois o descarte inadequado de metais pesados pode gerar grandes impactos ambientais, assim como causar doenças na população que entrar em contato com os mesmos.

O cromo é usado em uma variedade de aplicações, tais como: produção de aço, galvanização, curtimento de couro, usina nuclear, indústrias têxteis, preservação de madeira, anodização de alumínio. No entanto as técnicas de tratamento conhecidas são onerosas e ineficientes, o que contribui com o descarte inadequado desse resíduo.

O íon cromo é encontrado em nove estados de valência, variando desde -2 até +6. Desses estados, somente o cromo VI e o cromo III estão presentes de forma estável em sistemas aquosos. A forma trivalente apresenta toxicidade à flora apenas em elevadas concentrações e é pouco tóxica ou até mesmo não tóxica a fauna. Embora o cromo trivalente não seja particularmente tóxico, sua disposição em efluentes líquidos de águas naturais ou em lamas nos solos tem de ser evitado e controlado, pois ele pode ser oxidado, especialmente nos solos, para a forma hexavalente (Garg *et al.*, 2009), esta que é extremamente tóxica sendo carcinogênica, mutagênica e acumulativa.

A descarga de Cr (VI) em águas é regulado abaixo de 0,05 mg/L pela USEPA e a União Européia, enquanto Cr total, incluindo Cr (III), Cr (VI) e suas outras formas, é regulada inferior a 2mg/L (Baral e Engelken, 2002).

Vários métodos têm sido testados para a remoção de metais pesados dos efluentes industriais para diminuir seu impacto sobre o meio ambiente. As principais desvantagens dos tratamentos convencionais são os custos de disposição final de esgotos residuais, a energia consumida e os produtos químicos envolvidos.

O processo no qual há a adesão de grandes números de moléculas na superfície de certos sólidos porosos é conhecido como adsorção (Smith, Van Ness e Abott, 2005). Este método mostrou ser eficaz para a remoção de metais pesados de águas residuais. O maior entrave na aplicação deste processo nas indústrias é o alto custo de adsorventes atualmente disponíveis para uso comercial. O custo da aplicação da tecnologia de adsorção pode ser reduzido, se o adsorvente for barato. Portanto, há uma necessidade de desenvolver adsorventes de baixo custo e facilmente disponíveis para a remoção de íons de metais pesados a partir do meio aquoso.

As madeiras que utilizam o Angelim Vermelho no processo de transformação geram enormes quantidades de serragem que posteriormente é descartada. Uma das alternativas para o aproveitamento desse resíduo é a utilização do mesmo como adsorvente de íons como o cromo, aproveitando a característica porosa desta madeira e sua alta superfície de contato. Posteriormente ao processo de adsorção, a serragem contaminada poderá ser utilizada para a confecção de placas de maderite, a ser empregada na construção civil ou como combustível.

O Angelim Vermelho é uma árvore de grande porte com altura de aproximadamente 60 metros e diâmetro de 2 metros. Apresenta densidade a 12% de umidade de 990 kg/m<sup>3</sup> e densidade verde de 1.260 kg/m<sup>3</sup>. Essa árvore de madeira avermelhada e porosa é característica do cerrado, sendo também encontrada na região amazônica. Uma foto dessa árvore está apresentada na Figura 1.



Figura 1: Angelim Vermelho

No processo de adsorção a quantidade de íons atraídos pela madeira depende das condições do meio, assim como da área de contato da partícula o que explica a alta eficiência de remoção realizada pela serragem, caracterizadas como partículas porosas de pequeno diâmetro. Quando todos os sítios são ocupados pelos íons

pode-se dizer que forma-se sobre a partícula uma monocamada de íons adsorvidos. (Smith, Van Ness e Abott, 2005).

Assim, o objetivo desse estudo foi avaliar a influência da concentração dos ácidos sulfúrico, clorídrico e nítrico, bem como de peróxido de hidrogênio na capacidade de adsorção da serragem do Angelim Vermelho. Nesta avaliação utilizou-se como resposta a remoção de cromo do efluente.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### TRATAMENTO DA SERRAGEM DO ANGELIM-VERMELHO

A serragem foi obtida em uma madeireira e após chegada no laboratório foi lavada por três vezes em água corrente. Posteriormente, iniciou-se o tratamento.

Adicionou-se 20g de serragem de Angelim vermelho lavado em cada erlenmeyers. Posteriormente adicionou-se 250 mL de ácido nos erlenmeyers. Os ácidos clorídrico, nítrico e sulfúrico foram adicionados individualmente em cada erlenmeyer. Em seguida os 3 erlenmeyers foram autoclavados por 30 minutos com pressão de 1 atm.

A metodologia acima foi realizada para as concentrações de ácido clorídrico de 1M, 2M, 3M e 4M.

Após a autoclavagem, o Angelim vermelho de cada erlenmeyer foi lavado com água corrente utilizando-se de um sistema de filtração com filtro de papel. A serragem lavada foi colocada em uma placa de Petri e levada à estufa a 85°C por dois dias.

O procedimento experimental para o peróxido de hidrogênio foi o mesmo. Béqueres com 20g de serragem de Angelim vermelho lavada foram adicionados de 250 mL de solução de peróxido de hidrogênio com concentrações de 100, 200 e 300g/L. Neste caso, os béqueres foram mantidos sob agitação magnética por 30 minutos, pois como se tratava de uma solução viscosa, poderia não haver um bom contato entre serragem e solução. Posteriormente, a serragem foi lavada em água corrente utilizando-se o sistema de filtração com filtro de papel e levada à estufa a 85°C por dois dias.

### PROCESSO DE ADSORÇÃO

Utilizou-se serragem com e sem tratamento e como fonte de cromo nos experimentos foi o usado o dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_4$ ). Trabalhou-se com concentrações de cromo total de 140 e 200 mg/L, 5 g de biomassa/250 mL de efluente e pH de 1,5. Os ensaios de adsorção foram realizados em béqueres de 600 mL e o tempo de contato entre o adsorvente e a solução de cromo, na concentração de cada experimento, foi de 2 horas. Testes preliminares mostraram que este tempo era maior do que o necessário para que o contato do cromo com o adsorvente entra-se em equilíbrio. O contato das fases foi realizado sob agitação magnética a 60 rpm com partículas de madeira de  $0,5 \pm 0,02$  mm a temperatura ambiente de  $28 \pm 3$  °C. Posteriormente, a agitação foi cessada e a amostra filtrada rapidamente em funil de Buchner.

Após a filtração foi feita a análise de cromo total da solução, obtendo a concentração das formas trivalente e hexavalente do cromo. Para certificar da concentração de cromo inicial também foi realizada a análise de cromo da solução antes do processo de adsorção.

As amostras foram filtradas rapidamente e o filtrado foi colocado sob refrigeração a  $5 \pm 1$  °C para posterior análise de cromo total.

### MÉTODOS ANALÍTICOS

Cromo hexavalente: Para a quantificação de cromo, preparou-se uma curva de calibração segundo método Colorimétrico e uso do espectrofotômetro modelo Thermo Spectronic marca Genesys 10 UV, com leitura de absorbância a 540 nm (APHA, 1998).

Como fonte de cromo hexavalente para a elaboração da curva de calibração, foi feita a Solução Padrão de Cromo (SPC), cuja concentração de Cr (VI) é de 5 mg/L. Esta solução foi obtida a partir da diluição de 1 mL de SPC em 99 mL de água destilada. Foram pipetadas alíquotas de 2,5, 8, 12, 16 e 20 mL de SPC para seis balões de 250 mL, que foram completados com água destilada. Aproximadamente 20 mL foram retirados de cada balão, ajustou-se o pH das amostras entre 1,5 a 2,5 com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0,2 N e estas foram colocadas para reagir com 2 mL de solução de 1,5-difenilcarbazida (250 mL de difenilcarbazida em 50 mL de acetona). Estas amostras permaneceram em repouso por 5 minutos, até o surgimento de uma coloração violeta característica da difenilcarbazida complexada com o cromo em valores baixos de pH. Posteriormente foram feitas as leituras de absorbância das amostras para um comprimento de onda de 540 nm. As análises das amostras obtidas nos diferentes experimentos seguiram procedimento semelhante ao utilizado na realização da curva de calibração.

**Cromo total:** A concentração de cromo total foi determinada pela conversão de todo cromo hexavalente a cromo trivalente pela adição de ácido nítrico e sulfúrico, seguido de digestão das amostras para a eliminação da matéria orgânica presente no meio. Posteriormente a digestão realizou-se a oxidação do cromo trivalente a hexavalente com permanganato de potássio, conforme descrito no APHA (1998).

## RESULTADOS

### ÁCIDO CLORÍDRICO

Os resultados obtidos pela utilização da serragem tratada com ácido clorídrico no tratamento de efluente contendo cromo e utilizando como condição inicial, concentração inicial de cromo de 200mg/L, 5g biomassa/250mL e pH de 1,5 estão apresentados nas Figura 2 e 3.

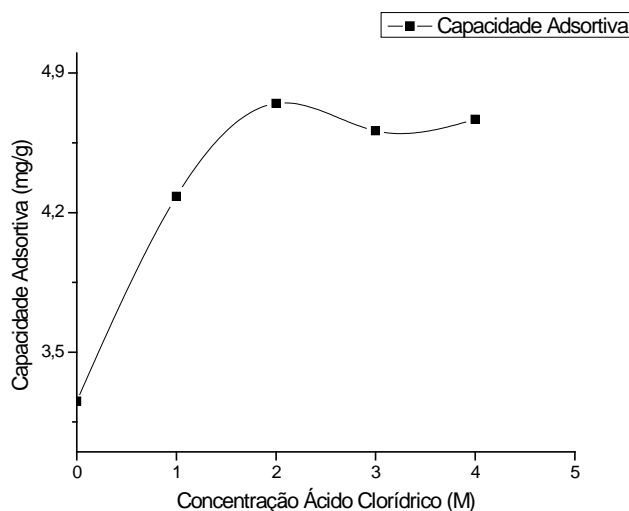
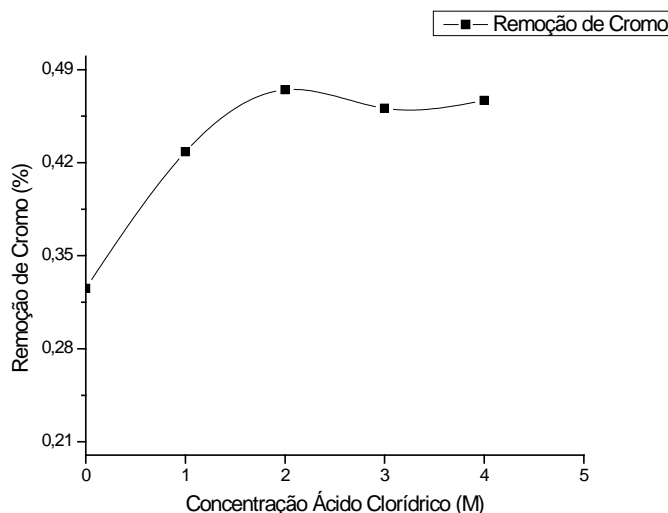


Figura 2 – Relação Capacidade Adsorptiva versus Conc. Ácido Clorídrico



**Figura 3 – Relação Remoção de cromo versus Conc. Ácido Clorídrico**

Observa-se nas Figuras 2 e 3 que a capacidade adsorptiva da serragem a partir da concentração 2M de ácido clorídrico se mantém praticamente constante, o que denota que mesmo aumentando a concentração do ácido para valores superiores não se tem um ganho na capacidade de adsorção. Nota-se também que a porcentagem de remoção de cromo a partir desta concentração de ácido não apresenta mudanças significativas, que justificaria um aumento na concentração de ácido no tratamento da serragem, pois isso geraria um gasto adicional de reagente.

Partindo-se desses resultados, no qual a solução de ácido clorídrico 2M, apresentou os melhores resultados e o melhor custo/benefício, fez-se o mesmo procedimento com o ácido nítrico e ácido sulfúrico.

### COMPARAÇÕES ENTRE OS ÁCIDOS CLORÍDRICO, NÍTRICO E SULFÚRICO NAS CONCENTRAÇÕES DE CROMO INICIAL DE 140 mg/L E 200 mg/L

A Tabela 1 apresenta os resultados da comparação dos ácidos sulfúrico, nítrico e clorídrico na concentração inicial de cromo de 140 mg/L e a Tabela 2 os resultados da comparação destes ácidos na concentração de 200 mg/L.

**Tabela 1 – Resultados de remoção de cromo e capacidade adsorptiva de serragem tratada com diferentes ácidos, com conc. inicial de cromo de 140mg/L.**

	Concentração final de cromo (mg/L)	Remoção Cromo (%)	Capacidade Adsorptiva (mg/g)
Serragem sem tratamento	136,598	0,317	3,170
Ácido Sulfúrico (2M)	29,814	0,787	5,509
Ácido Nítrico (2M)	29,093	0,792	5,545
Ácido Clorídrico (2M)	55,924	0,601	4,204

**Tabela 2 – Resultados de remoção de cromo e capacidade adsorptiva de serragem tratada com diferentes ácidos, com conc. inicial de cromo de 200mg/L.**

	Concentração final de cromo (mg/L)	Remoção Cromo (%)	Capacidade Adsorptiva (mg/g)
Serragem sem tratamento	136,598	0,317	3,170
Ácido Sulfúrico (2M)	168,938	0,155	1,553
Ácido Nítrico (2M)	171,046	0,145	3,619
Ácido Clorídrico (2M)	105,037	0,475	4,748

Nas Tabelas 1 e 2 apresentadas acima, observa-se que quando se trabalha com uma concentração inicial de cromo menor e mantém-se as outras condições os ácidos sulfúrico e nítrico apresentam praticamente os mesmos resultados, que podem ser considerados bons, pois vê-se que a capacidade adsortiva deles é quase o dobro daquela apresentada pela serragem sem nenhum tipo de tratamento. Entretanto, ao aumentar a concentração inicial de cromo, estes dois ácidos apresentam resultados não satisfatórios, ficando até mesmo com valores de remoção de cromo e de capacidade adsortiva abaixo das obtidas pela serragem sem tratamento. Assim na maior concentração de cromo inicial destaca-se o ácido clorídrico com os melhores resultados apresentando até 3 vezes mais a porcentagem de cromo removida comparando-se com os outros ácidos em estudo.

## PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Nestes experimentos utilizou-se concentração de cromo inicial de 140 mg/L e na Tabela 3, verifica-se que na menor concentração de peróxido de hidrogênio estudada (2,94 M), obteve-se a maior remoção de cromo e consequentemente a maior capacidade adsortiva.

**Tabela 3 - Resultados de remoção de cromo e capacidade adsortiva de serragem tratada com peróxido de hidrogênio.**

	Concentração final de cromo (mg/L)	Remoção Cromo (%)	Capacidade Adsorvida (mg/g)
Serragem sem tratamento	136,598	0,317	3,170
Peróxido de Hidrogênio (2,94 M)	43,554	0,689	4,822
Peróxido de Hidrogênio (5,88 M)	58,391	0,583	4,080
Peróxido de Hidrogênio (8,82 M)	50,512	0,639	4,474

## CONCLUSÕES

Na concentração de 140 mg/L de cromo inicial os ácidos sulfúrico e nítrico apresentaram as melhores remoções e capacidades adsorvidas enquanto na concentração de 200 mg/L de cromo inicial os melhores resultados de capacidade adsorvida e de remoção de cromo foram para o ácido clorídrico na concentração de 2 M.

Os resultados para a utilização de peróxido de hidrogênio indicaram remoções e consequentemente capacidades adsorvidas próximas às obtidas pelos ácidos principalmente na concentração de 2,94 M. O aumento da concentração do peróxido de hidrogênio não levou a melhores remoções de cromo e de capacidades adsorvidas.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio Financeiro da FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais) e do CNPq - Brasil.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Apha, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, , 21ª edição, 1998.
2. Baral, A. And Engelken, R.D., Chromium-based regulations and greening in metal finishing industries in the USA, Environ. Sci. Policy 5 (2) 121–133, 2002.
3. Carmona, M.E.R.; da Silva, M.A.P.; Leite, S.G.F. Biosorption of chromium using factorial experimental design. Process Biochemistry, v. 40, n. 2, p. 779-788, 2005.
4. Dermou, E., Velissariou, A., Xenos, D. Vayenas, D.V., Biological chromium(VI) reduction using a trickling filter, Journal of Hazardous Materials B126, 78–85, 2005.
5. GARG, U.K.; KAUR, M.P.; GARG, V.K; SUD D. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass. Journal of Hazardous Materials, v. 140, n. 1, p. 60-68, 2007.

6. Garg, U.K.; Kaur, M.P.; Sud, D.; Garg, V.K. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by adsorption on treated sugarcane bagasse using response surface methodological approach. *Desalination*, v. 249, n. 2, p. 475-479, 2009.
7. Smith, Van Ness e Abott, *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*, 7ª edição, 2005.
8. WARTELLE L.H.; MARSHALL W.E. Chromate ion adsorption by agricultural by-products modified with dimethyloldihydro xyethylene urea and choline chloride. *Water Research*, v. 39, n. 13, p. 2869-2876, 2005.
9. <http://www.promapmadeiras.com.br/angvermelho.htm>