



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
FACULDADE DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**DESEMPENHO E CONFORMIDADE DE BIOSORVENTES
PRODUZIDOS A PARTIR DE RESÍDUOS FLORESTAIS E SUA
APLICAÇÃO NO TRATAMENTO DE CROMO DE EFLUENTE
INDUSTRIAL DE GALVANOPLASTIA**

FERNANDA ABREU DOS SANTOS

LICENCIADA EM QUÍMICA

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**TESE PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

Agosto, 2013



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
FACULDADE DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**DESEMPENHO E CONFORMIDADE DE BIOSSORVENTES
PRODUZIDOS A PARTIR DE RESÍDUOS FLORESTAIS E SUA
APLICAÇÃO NO TRATAMENTO DE CROMO DE EFLUENTE
INDUSTRIAL DE GALVANOPLASTIA**

FERNANDA ABREU DOS SANTOS

LICENCIADA EM QUÍMICA

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

ORIENTADOR: PROF. DR. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. CLAUDIO LUIS CRESCENTE FRANKENBERG

Tese realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Trabalho vinculado ao Projeto: Desempenho de biossorventes produzidos a partir de resíduos florestais frente ao carvão ativado e sua aplicação no tratamento de efluentes industriais - Edital MCT/CNPq 14/2008 - Universal

**Porto Alegre
Agosto, 2013**

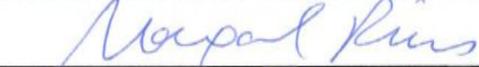


Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
FACULDADE DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

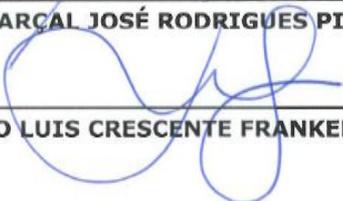
**DESEMPENHO E CONFORMIDADE DE BIODISSOLVÍVEIS
PRODUZIDOS A PARTIR DE RESÍDUOS FLORESTAIS E SUA
APLICAÇÃO NO TRATAMENTO DE EFLUENTE INDUSTRIAL
DE GALVANIZAÇÃO**

CANDIDATA: FERNANDA ABREU DOS SANTOS

Esta Tese de Doutorado foi julgada para obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.



DR. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES - ORIENTADOR



DR. CLAUDIO LUIS CRESCENTE FRANKENBERG - CO-ORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA



DR. HAIDI DÁLIDA LENTZ FIEDLER NOME - DO CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS - UFSC



DR. IVO ANDRÉ HOMRICH SCHNEIDER - DA ESCOLA DE ENGENHARIA - UFRGS



DRA. CARLA MARIA NUNES AZEVEDO - DA FACULDADE DE QUÍMICA - PUCRS



DRA. BERENICE A. DEDAUID - DO PGETEMA/FENG - PUCRS

PUCRS

Campus Central
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Sala 103 - CEP: 90619-900
Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625
E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br
www.pucrs.br/feng

AGRADECIMENTOS

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

Ao meu orientador Professor Marçal Pires pelo apoio, disponibilidade e exemplo de profissionalismo.

Ao meu co-orientador Professor Cláudio Frankenberg pelas importantes contribuições.

Aos colegas do LAPA - Laboratório de Processos Ambientais da Faculdade de Engenharia pelo apoio e um agradecimento especial à Professora Marlize Cantelli por nossas conversas sobre o andamento da tese.

Aos colegas do LQAmb – Laboratório de Química Analítica e Ambiental da Faculdade de Química pelo auxílio nos testes e análises.

Aos bolsistas de iniciação científica Gabriela, Pedro Henrique e Luisa, muito obrigada pela dedicação.

Aos 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.

Aos professores e colegas do PGETEMA pelo incentivo e colaboração.

À minha família, aos meus amigos e em especial ao Leandro pelo grande amor, total apoio e muita compreensão.

SUMÁRIO

Agradecimentos	4
Sumário	5
Lista de Figuras	9
Lista de Tabelas	14
Lista de Símbolos, Siglas e Abreviaturas	18
RESUMO	19
ABSTRACT	20
1. INTRODUÇÃO	21
2. OBJETIVOS	24
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1. O problema ambiental dos efluentes industriais	25
3.1.1. Efluentes de galvanoplastia	25
3.1.1.1. Cromo	26
3.1.2. Tratamentos convencionais	30
3.2. Biossorção: uma tecnologia alternativa	33
3.2.1. Definição e uso	34
3.2.2. Mecanismos de biossorção	37
3.2.3. Modelos teóricos cinéticos e de equilíbrio	38
3.2.3.1. Modelos cinéticos	38
3.2.3.2. Modelos de equilíbrio	41
3.2.4. Testes de biossorção	46
3.2.5. Efeitos das principais variáveis no processo de biossorção	49
3.2.6. Materiais biossorventes	53
3.2.6.1. Caracterização	54
3.2.6.2. Características desejáveis	54
3.2.7. Gerenciamento de resíduos sólidos do processo de biossorção	57

3.2.7.1. Regeneração do bioissorvente por dessorção	58
3.2.7.2. Recuperação dos metais por incineração.....	60
3.2.7.3. Disposição final.....	60
3.3. Os resíduos florestais e seus usos como bioissorventes	61
3.3.1. A araucária.....	61
3.3.2. O eucalipto.....	66
3.3.3. O pinus.....	71
4. MATERIAIS E MÉTODOS	76
4.1. Preparo dos materiais bioissorventes	76
4.2. Caracterização dos bioissorventes	79
4.3. Reagentes, soluções e efluentes industriais	83
4.4. Experimentos de bioissorção	86
4.4.1. Bioissorção em bateladas.....	88
4.4.2. Bioissorção em fluxo contínuo.....	89
4.4.3. Bioissorção em sistema misto	91
4.4.3.1. Testes em sistema misto com soluções de cromo	92
4.4.3.2. Testes em sistema misto com efluente industrial	93
4.5. Destinação final do cromo adsorvido.....	93
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	95
5.1. Caracterização dos bioissorventes	95
5.1.1. Parâmetros gerais.....	95
5.1.2. Caracterização morfológica e composição elementar qualitativa	99
5.1.3. Análise de grupamentos orgânicos.....	102
5.1.4. Análise de grupos funcionais superficiais	105
5.1.5. Análise da energia de ligação	107
5.2. Caracterização dos extratos aquosos dos bioissorventes.....	109

5.2.1. Parâmetros gerais.....	109
5.2.2. Compostos iônicos.....	118
5.2.3. Reatividade dos extratos.....	120
5.3. Conformidades para materiais biossorventes	122
5.4. Testes de remoção de cromo em batelada.....	127
5.4.1. Cinética de biossorção de cromo.....	127
5.4.2. Isoterma de biossorção de cromo.....	131
5.4.3. Desempenho dos biossorventes e carvão ativado comercial na remoção de cromo total de soluções sintéticas e efluente industrial	138
5.4.3.1. Remoção de cromo em soluções sintéticas.....	138
5.4.3.2. Remoção de cromo em efluente industrial	142
5.4.4. Teste de toxicidade.....	152
5.5. Testes de remoção de cromo em fluxo contínuo.....	155
5.5.1. Testes de otimização do fluxo contínuo.....	155
5.5.2. Teste dos biossorventes em coluna de fluxo contínuo	157
5.6. Testes de remoção de cromo com uso de sistema misto.....	159
5.6.1. Testes com soluções sintéticas	159
5.6.2. Teste com efluente industrial	163
5.7. Destinação dos resíduos com cromo adsorvido	165
5.7.1. Classificação dos resíduos com cromo.....	165
5.7.2. Regeneração dos resíduos com cromo	166
5.7.3. Recuperação dos resíduos com cromo	168
5.8. Proposta de uso dos biossorventes na remoção de cromo total de efluente industrial de galvanoplastia	184
5.8.1. Mecanismo de biossorção do cromo total.....	185
5.8.2. Produção dos Biossorventes	187

5.8.3. Utilização dos biossorventes para remoção de cromo total.....	188
5.8.4. Destinação dos biossorventes após o uso.....	190
6. CONCLUSÕES.....	192
7. REFERÊNCIAS	196
ANEXOS.....	215

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Diagrama esquemático de um processo de bioissorção..	35
Figura 3.2. Mecanismos de bioissorção.....	37
Figura 3.3. Formas comuns de uma isoterma de adsorção.....	42
Figura 3.4. Expressão gráfica da isoterma de adsorção de Cr(III) pela biomassa do pó da casca de coco verde <i>Cocos nucifera</i> ..	43
Figura 3.5. Esquema de teste de bioissorção em batelada.....	47
Figura 3.6. Esquema de teste de bioissorção em coluna de leito fixo.	47
Figura 3.7. Diagramas da distribuição das espécies de Cr(VI) (a) e Cr(III) (b) em função do pH $[Cr(VI)]_i = 194 \text{ mg L}^{-1}$...	51
Figura 3.8. Remoção de cromo(VI) com escamas da pinha da araucária em três diferentes tamanhos de partículas.....	52
Figura 3.9. Árvore <i>Araucaria angustifolia</i> adulta (a) e pinha da araucária (b).....	62
Figura 3.10. Distribuição dos componentes da pinha da <i>Araucaria angustifolia</i>	63
Figura 3.11. Árvore <i>Eucalyptus sp.</i> adulta (a) e tronco com cascas (b).....	67
Figura 3.12. Cascas de eucalipto após o descascamento das árvores.....	69
Figura 3.13. Árvore <i>Pinus sp.</i> adulta (a) e pinha (b).....	72
Figura 4.1. Fotos do processo de bioissorção de cromo em sistema misto (a) batelada (b) fluxo contínuo.....	91
Figura 4.2. Esquema do processo de bioissorção de cromo em sistema misto	92
Figura 4.3. Esquema do estudo de destinação do cromo adsorvido	94
Figura 5.1. (A-B) Imagens MEV da araucária (TP<250 μm) e (C) espectro EDS da imagem em detalhe (B).....	100
Figura 5.2. (D-E) Imagens MEV do pinus (TP<250 μm) e (F) espectro EDS da imagem em detalhe (E).....	100

- Figura 5.3. (G-H) Imagens MEV do eucalipto (TP<250 μm) e (I) espectro EDS da imagem em detalhe (H)..... 101
- Figura 5.4. (J-K) Imagens MEV do carvão ativado comercial - CVS (TP<250 μm) e (L) espectro EDS da imagem em detalhe (K). 102
- Figura 5.5. Espectro FTIR comparativo da araucária não lavada, após lavagem neutra e após bioissorção de cromo ($q = 28,3 \text{ mg Cr g}^{-1}$); (TP<250 μm). 104
- Figura 5.6. Espectro FTIR comparativo do pinus não lavado, após lavagem neutra e após bioissorção de cromo ($q = 17,8 \text{ mg Cr g}^{-1}$); (TP<250 μm). 104
- Figura 5.7. Espectro FTIR comparativo do eucalipto não lavado, após lavagem neutra e após bioissorção de cromo ($q = 23,7 \text{ mg Cr g}^{-1}$); (TP<250 μm). 105
- Figura 5.8. Espectro obtido por XPS da araucária antes e após contato com solução sintética contendo cromo(VI). Condições: tempo de contato de 24 h; pH 2; dosagem $1,5 \text{ g L}^{-1}$; solução sintética contendo 1.000 mg L^{-1} de cromo(VI); TP < 250 μm 108
- Figura 5.9. Correlações entre os valores de absorção $\text{UV}_{254\text{nm}}$ e de DQO medidos em extratos aquosos obtidos de lavagens dos bioissorventes com água deionizada (pH 6). 112
- Figura 5.10. Comparação dos valores de absorbância (absoluto e percentual) obtidos nos quatro ciclos de lavagem para os bioissorventes em estudo. 117
- Figura 5.11. Perfis de concentração de Cr(VI) em contato com extratos dos sorventes. $[\text{Cr(VI)}]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, pH 2. 122
- Figura 5.12. Cinética de bioissorção do cromo trivalente pela araucária não lavada com medidas de concentração de Cr(III) em seis tempos de contato. Condições: pH 5; dosagem 1 g L^{-1} ; TP < 250 μm e agitação mecânica..... 128
- Figura 5.13. Cinética de bioissorção do cromo trivalente pela araucária lavada em meio natural com medidas de concentração de Cr(III) em seis tempos de contato. Condições: pH 5; dosagem 1 g L^{-1} ; TP < 250 μm e agitação mecânica.. 128

- Figura 5.14. Cinética de bioadsorção do cromo trivalente pelo pinus não lavado com medidas de concentração de Cr(III) em seis tempos de contato. Condições: pH 5; dosagem 1 g L^{-1} ; TP < $250 \mu\text{m}$ e agitação mecânica..... 129
- Figura 5.15. Cinética de bioadsorção do cromo trivalente pelo eucalipto não lavado com medidas de concentração de Cr(III) em seis tempos de contato. Condições: pH 5; dosagem 1 g L^{-1} ; TP < $250 \mu\text{m}$ e agitação mecânica..... 129
- Figura 5.16. Cinética de bioadsorção do cromo trivalente pelos sorventes da araucária não lavada e lavada em meio natural, eucalipto, pinus e carvão CVB com medidas de concentração de Cr(III) em seis tempos de contato. Condições: Conc. inicial de Cr(III) 460 mg L^{-1} ; pH 5; dosagem 1 g L^{-1} ; TP < $250 \mu\text{m}$ e agitação mecânica..... 131
- Figura 5.17. Isotermas de bioadsorção do cromo trivalente pelos bioadsorventes da araucária, eucalipto e pinus (não lavados). Condições: pH 5; dosagem 1 g L^{-1} ; TP < $250 \mu\text{m}$ e agitação mecânica. 132
- Figura 5.18. Simulação das espécies de Cr(III) presentes em solução com a variação do pH do meio e da concentração 134
- Figura 5.19. Simulação das espécies de Cr(III) presentes em solução 1 mM (52 mg L^{-1}) após adição de tampão ácido acético/acetato $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ 135
- Figura 5.20. Isotermas de bioadsorção do cromo trivalente pela araucária não lavada linearizada pelo modelo teórico de Langmuir. Condições: pH 5; dosagem 1 g L^{-1} ; TP < $250 \mu\text{m}$ e agitação mecânica..... 136
- Figura 5.21. Isotermas de bioadsorção do cromo trivalente pela araucária não lavada linearizada pelo modelo teórico de Freundlich. Condições: pH 5; dosagem 1 g L^{-1} ; TP < $250 \mu\text{m}$ e agitação mecânica..... 136
- Figura 5.22. Perfis temporais da absorção $UV_{254\text{nm}}$ do efluente tratado com sorventes não lavados. Condições adsorção: 10 g L^{-1} ; TP < $250 \mu\text{m}$; pH 2 0-15 min, pH 5 15 min-24 h; T $23 \pm 3^\circ\text{C}$; agitação de 120 rpm. 146
- Figura 5.23. Perfis de concentração de Cr(III) durante os experimentos em sistema de fluxo contínuo com araucária, eucalipto e pinus. Condições: Vazão – 4 mL min^{-1} ; Massa de bioadsorvente – 20 g; Conc. inicial de sol. de Cr(III) – 17 mg L^{-1} e pH 5; TP < $250 \mu\text{m}$; Temp. $23 \pm 3^\circ\text{C}$ 158

- Figura 5.24. Esquema do sistema misto utilizado para remoção de cromo total (rodada 2). Condições: Biossorventes não lavados, TP <250 μm 160
- Figura 5.25. Concentração de Cr(III) durante o experimento de remoção de cromo total de efluente industrial em sistema misto. Condições: dosagem na batelada – 3 g L⁻¹; massa de sorventes nas colunas – 20 g; vazão – 4 mL min⁻¹; Conc. inicial de Cr(VI) – 50 mg L⁻¹; Conc. inicial de Cr(III) – 24 mg L⁻¹; pH 2 na batelada e pH 5 no fluxo contínuo; TP < 250 μm ; Temp. 23 \pm 3°C 164
- Figura 5.26. Araucária (A), eucalipto (B) e pinus (C) carregados com cromo e queimados a 550°C e (D) óxido de cromo III comercial 168
- Figura 5.27. Termograma da araucária não lavada e da araucária carregada com cromo - q = 17,5 mg Cr(III) g⁻¹; TP<250 μm 170
- Figura 5.28. Termograma do eucalipto não lavado e do eucalipto carregado com cromo - q = 22,0 mg Cr(III) g⁻¹; TP<250 μm 170
- Figura 5.29. Termograma do pinus não lavado e do pinus carregado com cromo - q = 14,7 mg Cr(III) g⁻¹; TP<250 μm 171
- Figura 5.30. Espectro FTIR da araucária, carregada com cromo e após queima em mufla a 550°C e o composto óxido de cromo III comercial - q = 28,3 mg Cr(III) g⁻¹; TP<250 μm 173
- Figura 5.31. Espectro FTIR do eucalipto, carregado com cromo e após queima em mufla a 550°C e o composto óxido de cromo III comercial - q = 23,7 mg Cr(III) g⁻¹; TP<250 μm 173
- Figura 5.32. Espectro FTIR do pinus, carregado com cromo e após queima em mufla a 550°C e o composto óxido de cromo III comercial - q = 17,8 mg Cr(III) g⁻¹; TP<250 μm 174
- Figura 5.33. Espectros EDS dos produtos da queima dos biossorventes, carregados com cromo e um espectro do óxido de cromo III comercial 175
- Figura 5.34. Espectros EDS dos produtos da queima dos biossorventes, carregados com cromo do efluente industrial e um espectro do óxido de cromo III comercial 176
- Figura 5.35. Difrátograma da araucária, carregada com cromo e após queima em mufla a 550°C. 178

Figura 5.36. Difratoograma do eucalipto, carregado com cromo e após queima em mufla a 550°C.	179
Figura 5.37. Difratoograma do pinus, carregado com cromo e após queima em mufla a 550°C	180
Figura 5.38. Difratoograma do composto óxido de cromo III comercial	181
Figura 5.39. Esquema do mecanismo de bioissorção de cromo total pelos bioissorventes	186
Figura 5.40. Esquema do mecanismo de bioissorção de cromo hexavalente pelos extratos aquosos dos bioissorventes	187
Figura 5.41. Esquema geral do processo de tratamento de efluente industrial de galvanoplastia com o uso de bioissorventes de resíduos florestais da araucária, eucalipto e pinus	191

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Setores industriais com maior presença de metais e metalóides nos efluentes.....	26
Tabela 3.2. Resumo das vantagens e desvantagens dos métodos tradicionais de tratamento de efluentes contendo metais.....	33
Tabela 3.3. Características gerais dos métodos de bioissorção em bateladas e em coluna.....	48
Tabela 3.4. Métodos de modificações da biomassa “in natura”	52
Tabela 3.5. Caracterização de materiais adsorventes no sólido e no extrato.....	55
Tabela 3.6. Guia de questões a serem considerados para aplicação comercial da bioissorção.....	58
Tabela 3.7. Método de dessorção para regeneração de bioissorventes.. ..	59
Tabela 3.8. Período de amadurecimento ao longo de um ano das diferentes variedades de <i>Araucaria angustifolia</i>	63
Tabela 3.9. Dados de produção da extração de pinhão em toneladas	64
Tabela 3.10. Variação das áreas de florestamentos (hectares) de espécies exóticas no Brasil entre 2007 a 2009.....	75
Tabela 4.1. Disposição da araucária quanto à forma de preparo e armazenamento.....	78
Tabela 4.2. Códigos dos materiais bioissorventes e carvões ativados comerciais utilizados	79
Tabela 4.3. Ensaio e análises de caracterização dos bioissorventes e dos carvões ativados comerciais.....	80
Tabela 4.4. Equipamentos e métodos analíticos utilizados para caracterização dos bioissorventes e dos carvões ativados comerciais.....	82
Tabela 4.5. Equipamentos e métodos analíticos utilizados para avaliação dos critérios de conformidades dos bioissorventes e dos carvões ativados comerciais	84

Tabela 4.6. Caracterização do efluente industrial de galvanoplastia utilizado nos testes de bioissorção de cromo	86
Tabela 4.7. Métodos analíticos empregados nas análises físico-químicas de caracterização dos efluentes e das soluções sintéticas de cromo.....	87
Tabela 4.8. Condições utilizadas nos ensaios de redução de cromo(VI) e remoção de cromo(III) em soluções sintéticas e efluente industrial em batelada.....	88
Tabela 4.9. Definição dos níveis das variáveis controláveis nos testes de remoção de cromo(III) com carvão ativado granulado (CAG) em fluxo contínuo.....	90
Tabela 5.1. Caracterização dos bioissorventes e do carvão ativado comercial – (CVS).....	96
Tabela 5.2. Quantificação de sítios ácidos nos bioissorventes testados e valores da literatura para carvões ativados comerciais.....	106
Tabela 5.3. Caracterização dos extratos aquosos (pH natural) dos bioissorventes e do carvão ativado comercial (CVS) obtidos por lavagens sucessivas com água deionizada.....	110
Tabela 5.4. Caracterização dos extratos aquosos (pH ácido) dos bioissorventes obtidos por lavagens sucessivas com solução H_2SO_4 ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$).....	114
Tabela 5.5. Caracterização dos extratos aquosos (pH básico) dos bioissorventes obtidos por lavagens sucessivas com solução KOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).....	115
Tabela 5.6. Concentração de ânions e cátions identificados nos extratos aquosos (pH natural) dos bioissorventes e do carvão ativado comercial (CVS) obtidos por lavagens sucessivas com água deionizada.....	119
Tabela 5.7. Caracterização dos extratos aquosos dos bioissorventes e carvão ativado comercial (CVS).....	121
Tabela 5.8. Comparativo de características entre os materiais sorventes.....	124
Tabela 5.9. Carregamentos máximos obtidos do contato de soluções sintéticas de Cr(III) com os bioissorventes e o carvão ativado comercial (CVB).....	137

Tabela 5.10. Testes de redução/remoção de Cr(VI) e Cr(III) presentes em solução sintética utilizando biossorventes não lavados e carvões ativados.....	139
Tabela 5.11. Testes de redução/remoção de Cr(VI) e Cr(III) presentes em solução sintética utilizando biossorventes lavados em meio natural.....	140
Tabela 5.12. Testes de redução/remoção de Cr(VI) e Cr(III) presentes em solução sintética utilizando biossorventes lavados em meio ácido.....	142
Tabela 5.13. Testes em bateladas para redução/remoção de Cr(VI) e Cr(III) presentes em efluente industrial utilizando biossorventes não lavados e carvões ativados.....	144
Tabela 5.14. Testes em bateladas para redução/remoção de Cr(VI) e Cr(III) presentes em efluente industrial utilizando biossorventes lavados em meio natural.....	148
Tabela 5.15. Testes em bateladas para redução/remoção de Cr(VI) e Cr(III) presentes em efluente industrial utilizando biossorventes previamente lavados em meio ácido.....	150
Tabela 5.16. Caracterização do efluente industrial após a remoção de cromo por biossorventes e dois tipos de carvões ativados comerciais.....	151
Tabela 5.17. Resultados de toxicidade aguda (48h) do extrato do pinus (amostra A) e do efluente industrial tratado com pinus (amostra B), utilizando microcrustáceos (<i>Daphnia similis</i>).....	153
Tabela 5.18. Otimização de remoção de Cr(III) em coluna de fluxo contínuo com carvão ativado granulado (CAG - TP 0,6 a 2,5mm).....	156
Tabela 5.19. Remoção de cromo total por biossorventes em sistema misto.....	161
Tabela 5.20. Caracterização da solução sintética tratada em sistema misto de remoção de cromo total por biossorventes.....	162
Tabela 5.21. Resultados da aplicação dos testes de lixiviação nos biossorventes após o processo de remoção de cromo total.....	166
Tabela 5.22. Percentual de cromo total recuperado por dessorção em meio ácido dos adsorventes utilizados no tratamento do efluente industrial.....	167

- Tabela 5.23. Percentual de perda de massa e temperatura de decomposição térmica na análise termogravimétrica (TGA) dos biossorventes não lavados e biossorventes carregados com cromo..... 169
- Tabela 5.24. Poder calorífico medido nos biossorventes não lavados e biossorventes carregados com cromo e outros tipos de combustíveis..172
- Tabela 5.25. Valores (%) dos óxidos dos elementos encontrados por fluorescência de RX (FRX) nos compostos obtidos após queima dos biossorventes antes e após contato com cromo de solução sintética de Cr(III) e efluente industrial e também o composto óxido de cromo III comercial..... 182
- Tabela 5.26. Comparativo de valores de biossorção de cromo trivalente por diversos biossorventes..... 185

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

BET – Isoterma de Brunauer, Emmett, Teller

BSE – Detector de Elétrons Retroespalhados do inglês *Back Scattered Electrons*

CI – 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

EAA – Espectrômetro de Absorção Atômica

EDS – Espectrometria de Energia Dispersiva por Raios X do inglês *Energy Dispersion Spectrometry*

FAAS – Espectrometria de Absorção Atômica com Chama do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NBR – Norma Brasileira

nd – não detectado

nm – não medido

q – carregamento máximo

rpm – rotações por minuto

RX – Raios X

SE – Elétrons Secundários do inglês *Secondary Electrons*

TP – tamanho de partículas

UV – VIS – Espectroscopia Molecular Eletrônica no Ultravioleta – Visível

XPS – Espectroscopia de Fotoelétron por Raios X do inglês *X ray Photoelectron Spectroscopy*

RESUMO

SANTOS, Fernanda. **Desempenho e Conformidade de Biossorventes Produzidos a partir de Resíduos Florestais e sua Aplicação no Tratamento de Cromo de Efluente Industrial de Galvanoplastia**. Porto Alegre. 2013. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A remoção de cromo de efluentes geralmente é feita através da precipitação química. Embora seja relativamente simples e econômico, esse processo gera grande volume de lodo, e em alguns casos, é necessária a aplicação de um polimento final do efluente para atingir os limites de emissão. No processo de tratamento por adsorção, para a remoção de metais, convencionalmente é utilizado o carvão ativado, entretanto é de alto custo e pode inviabilizar seu uso. Desta forma, o objetivo principal deste trabalho é desenvolver um método apropriado para uso dos resíduos florestais oriundos da araucária, pinus e eucalipto como biossorventes de cromo de efluente industrial de galvanoplastia. Os biossorventes usados nos testes foram preparados e caracterizados sob forma de pó não lavado, pó submetido à lavagem e seus extratos aquosos. As concentrações de Cr(VI) e Cr(III), bem como parâmetros de conformidade, foram analisados antes e após o tratamento. Os testes de biossorção foram realizados em batelada, fluxo contínuo e sistema misto (batelada seguido de fluxo contínuo), com soluções diluídas contendo Cr(VI) e Cr(III) e também com o efluente industrial. Também foi estudada a destinação final do cromo adsorvido nos sólidos. Os resultados apontam que o método de biossorção, empregado neste estudo, tem capacidade de remover cromo das soluções/efluente, atendendo os limites ambientais. O pinus destaca-se como o melhor biossorvente de cromo total e o eucalipto produz o melhor extrato para a redução do Cr(VI). A incineração é a alternativa mais viável para recuperação do cromo adsorvido nos biossorventes. O baixo custo, a quantidade e a facilidade de preparação dos biossorventes atendendo as conformidades de uso, devem ser levados em conta na comparação de viabilidade de aplicação.

Palavras-Chaves: cromo, biossorção, resíduos florestais.

ABSTRACT

SANTOS, Fernanda. **Performance and Conformity Biosorbents Produced from Forest Residues and its Application in Chromium Treatment of Electroplating Industrial Effluent.** Porto Alegre. 2013. Thesis. Pos-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The removal of chromium from effluents is usually done by chemical precipitation. Although relatively simple and economical, this process produces a large amount of sludge and furthermore, it may be necessary to apply a final polishing of the effluent to attain the emission limits. The treatment process by adsorption is an alternative method for removing metals, which conventionally is used the activated carbon, however this method is costly and can be unfeasible for your use. Thus, the main objective of this study is to develop a method suitable for use of forest residues from araucaria, pine and eucalyptus as biosorbents chromium from electroplating industrial effluent. The biosorbents used in the tests were prepared and characterized in powder form unwashed, powder subjected to washing and its aqueous extracts. The concentrations of Cr(VI) and Cr(III), as well as parameters of conformity were analyzed before and after treatment. The biosorption tests were performed in batch, continuous and mixed system (batch followed by mixed system), with dilute solutions containing Cr(VI) and Cr(III) and also with the effluent. The final destination of chromium adsorbed on solids was also studied. The results show that the method of biosorption, employed in this study, has the ability to remove chromium solutions / effluent, attain environmental limits. The pine is distinguished as the best biosorbent total chromium and eucalyptus produces the best extracts to reduce Cr(VI). Incineration is the most viable alternative for recovery of chromium adsorbed on biosorbents. The low cost, quantity and ease of preparation of biosorbents attending the conformities of use, should be taken into account when comparing feasibility of application.

Key-words: chromium, biosorption, forest residues.

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/tóxicos acima do estabelecido pela legislação vigente. Quando essa concentração excede o valor máximo permitido, podem ocorrer vários danos ao meio aquático e aos seres vivos. Sendo assim, é muito importante a utilização de processos que minimizem esses danos (Arief et al, 2008).

Diversos métodos podem ser empregados no tratamento de efluentes contendo metais, 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 (Park et al, 2010).

A precipitação química utilizada para a remoção de metais impossibilita que os efluentes tratados por este método sejam recirculados nos processos e sendo assim são descartados. O uso de carvão ativado comercial resulta em tratamentos de alto custo, muitas vezes inviabilizando sua utilização. Neste contexto, o processo de adsorção com o uso de materiais de mais baixo custo como, por exemplo, os biossorventes têm sido amplamente estudados (Volesky, 2003; Mohan e Pittman, 2006; Garg et al, 2007; Sud et al, 2008; Park et al, 2010).

Em relação às vantagens da utilização de biossorventes, destaca-se: (i) possuem inexpressivo valor comercial decorrente de serem resíduos de processos produtivos ou por estarem disponíveis na natureza em quantidades

apreciáveis; (ii) normalmente o bioissorvente utilizado tem origem regionalizada, podendo ser aproveitado por indústrias situadas na mesma região, resultando na minimização dos custos com transporte; (iii) oriundos de fontes renováveis, sem o risco de exaustão deste material, o que garante o reabastecimento; (iv) alta eficiência para o tratamento de efluentes contendo íons metálicos; (v) após seu uso podem ser transformados para recuperação de compostos de interesse (Volesky, 2001; Park et al, 2008; Vaghetti, 2009).

Diversos materiais de origem biológica, incluindo microorganismos, algas e resíduos vegetais, são descritos na literatura como capazes de remover metais do meio aquoso (Sud et al, 2008; Park et al, 2010). Neste grupo, os resíduos florestais têm sido estudados, se tornando objeto de considerável interesse.

A utilização de bioissorventes oriundos de resíduos florestais se justifica na necessidade de destinação desses resíduos, produzidos em grandes quantidades nas florestas plantadas, principalmente de eucaliptos e pinus. Do eucalipto há o problema das cascas que caem dos troncos e necessitam ser recolhidas e destinadas. Do pinus há a produção de pinhas que podem ser aproveitadas como fonte de matéria-prima. Em relação à araucária trata-se de árvore nativa da região sul do Brasil, seu fruto, a pinha, contém 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.

O efetivo aproveitamento dos resíduos florestais, estudados neste trabalho, poderá contribuir para aumentar a rentabilidade através do melhor aproveitamento dos subprodutos das florestas plantadas e nativas e ainda contribuir com a manutenção de um ciclo sustentável. A principal hipótese é de que os bioissorventes preparados a partir destes resíduos podem, como um

material de baixo custo, remover cromo(VI) e cromo(III) de efluente industrial. O motivo para a escolha de três diferentes tipos de resíduos florestais é a garantia do abastecimento ao longo de todo o ano. A água de lavagem dos biossorventes, como forma de adequação, seria utilizada no próprio processo de remoção do cromo. Os biossorventes após o uso seriam transformados, permitindo recuperação do cromo e sua utilização em outros processos.

2 OBJETIVOS

O objetivo do presente estudo é desenvolver um método apropriado para uso dos resíduos florestais oriundos da araucária, pinus e eucalipto como bioissorventes de cromo de efluente industrial de galvanoplastia.

Para alcançar o objetivo geral, foram estabelecidos objetivos específicos:

- Caracterizar os resíduos florestais da araucária, do eucalipto e do pinus como materiais bioissorventes em meio líquido;
- Estabelecer critérios de conformidade que os bioissorventes devem atender para a remoção de cromo sem comprometimento da qualidade do efluente final;
- Estudar a remoção de cromo(VI) e cromo(III), nos sistemas de batelada, fluxo contínuo e misto, em soluções sintéticas e efluente industrial, com vistas à determinação do desempenho dos bioissorventes para atendimento à legislação ambiental;
- Propor um método de recuperação do cromo adsorvido nos bioissorventes que possibilite o uso desse composto em outros processos industriais;
- Apresentar uma proposta tecnológica, em escala de bancada, para utilização dos resíduos florestais no tratamento de cromo, em efluente industrial de galvanoplastia.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O problema ambiental dos efluentes industriais

De acordo com Blázquez et al (2009) o aumento das atividades industriais, além de intensificar o problema da poluição ambiental, ocasiona a deterioração de diversos ecossistemas com a acumulação de muitos poluentes, especialmente os metais.

A proliferação mal planejada das indústrias de galvanoplastia, mineração, fertilizantes, taninos, de baterias, de papel, de pesticidas, etc, muitas vezes ocasiona o descarte de efluentes com metais diretamente ou indiretamente no ambiente, principalmente nos países em desenvolvimento. Esses efluentes, ao contrário da maioria dos contaminantes orgânicos, não são biodegradáveis e tendem a se acumular nos organismos vivos (Fu e Wang, 2011). Quando a concentração dos metais excede o valor máximo permitido, podem ocorrer vários danos ao meio aquático e aos seres vivos. Sendo assim, é muito importante a utilização de processos que minimizem esses danos.

Os metais e metalóides associados com áreas de desenvolvimento industrial incluem: arsênio, cádmio, cromo, ferro, níquel, chumbo, zinco, cobre e mercúrio. A Tabela 3.1 apresenta os setores industriais que têm uma maior descarga de metais em seus efluentes.

3.1.1 Efluentes de galvanoplastia

A indústria de galvanoplastia se apresenta como potencial fonte geradora de efluentes contendo metais contaminantes (cromo, cobre, zinco, níquel, cádmio e chumbo), uma vez que emprega, em seus processos de eletrodeposição, uma variedade de soluções metálicas e um volume considerável de águas de lavagem (Veit et al, 2009).

Tabela 3.1 – Setores industriais com maior presença de metais e metalóides nos efluentes. Adaptado de Volesky (2001).

Indústria	Metal
Operações de mineração	Cu, Zn, Pb, Mn, U, Cr, As, Se, V
Operações de eletrodeposição	Cr, Ni, Cd, Zn
Processamento do metal	Cu, Zn, Mn
Geração de energia	Cu, Cd, Mn, Zn
Indústria nuclear	U, Th, Ra, Sr, Eu, Am

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). Os métodos convencionais de remoção de metais em efluentes incluem troca iônica, osmose reversa, oxidação, que em alguns casos, são altamente caros e ineficientes para baixas concentrações (1 a 100 mg L⁻¹ segundo Hanif et al, 2007; Ceribasi e Yetis, 2001 apud Blázquez, 2010) de íons metálicos (Volesky, 1990 e Zinkus et al, 1998 apud Blázquez et al, 2009).

3.1.1.1 Cromo

O uso industrial do cromo tem aumentado por causa de sua extensiva utilização na galvanoplastia, no curtimento, em acabamento de metais, plantas nucleares e indústrias têxteis (Barnhart, 1997 apud Park et al, 2011).

As indústrias automotivas e de curtimento de couro são importantes exemplos de setores industriais que utilizam grandes quantidades de cromo. No setor automotivo, cromo hexavalente é usado em tratamento de superfície ou chapeamento, a fim de assegurar a proteção anti-corrosão de componentes metálicos em aço ou alumínio. A substituição de cromo hexavalente pelo cromo trivalente, muito menos tóxico, no setor industrial não parece ser uma solução para o problema, pois o uso do cromo trivalente fornece menor proteção contra a corrosão e menor resistência à água, o tratamento de superfície ocorre em temperatura mais elevada, que deve ser cuidadosamente controlada, resultando em maiores custos de produção (Negre, 2004 apud Remoundaki et al, 2007).

O curtimento de couro consome cerca de 30% do total de compostos de cromo do comércio mundial (Covington, 1985; Walsh e O'Halloran, 1996; apud Remoundaki et al, 2007). No processo, Cr(III) forma ligações cruzadas entre o colágeno e as fibras que dão a este produto a sua durabilidade. Este produto estabilizado passa a ser transformado em produtos de couro. Grandes volumes de efluentes contendo cromo, juntamente com matéria orgânica, são gerados (Cabeza et al, 1998; Macchi et al, 1991; Sengul e Gurel, 1993 apud Remoundaki et al, 2007).

Na galvanoplastia o cromo é aplicado na cromagem de peças como forma de acabamento. O processo de cromatização é a deposição de cromatos. Nas linhas de galvanoplastia, a concentração usualmente utilizada encontra-se na faixa de 100 a 400 g L⁻¹ de cromo, na forma de ácido crômico, dissolvido em água e ácido sulfúrico (2,5 a 3 g L⁻¹) para banhos de cromo ácido (Rossini, 2006 e Vaz, 2009).

O cromo é um dos poucos metais que pode ser depositado eletroliticamente, com alta dureza, a partir de eletrólitos aquosos, dividindo-se em duas classes principais de deposição de cromo: decorativo e cromo duro. Na

cromagem decorativa uma fina camada de cromo é aplicada sobre uma camada de níquel ou cobre-níquel com a finalidade de evitar manchas na superfície, conferindo um visual com um brilho duradouro à peça que sofreu o depósito. No cromo duro, uma camada espessa é aplicada, geralmente com o objetivo de fornecer propriedades especiais do cromo, incluindo resistência ao calor, desgaste, corrosão, erosão e baixo coeficiente de fricção, sendo feita, de maneira geral, diretamente sobre o substrato, sem camadas intermediárias (CPRH, 2001).

Entre os diversos estados de oxidação as espécies trivalente (Cr^{3+} e CrOH^{2+}) e hexavalente (HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) de cromo são as principais encontradas em efluentes industriais (Park et al, 2006). As espécies químicas do cromo trivalente e hexavalente comportam-se de maneiras completamente diferentes. Cr(VI) ocorre sob forte condições oxidantes, na forma de dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) e hidrogeno cromato (HCrO_4^-) em soluções ácidas com $\text{pH} < 5,8$ e cromato (CrO_4^{2-}) em soluções neutras e alcalinas. As espécies de Cr(VI) apresentam alta mobilidade nos cursos d'água e são tóxicos, carcinogênicos e mutagênicos. As espécies de Cr(III) são muito menos móveis, com o mínimo de solubilidade em pH acima de 5,5 e muito menos tóxicas do que o Cr(VI) (Remoundaki et al, 2007).

O Cr(VI) é conhecido por ser muito tóxico para plantas e animais, porque é um forte agente oxidante e com potencial carcinogênico (Costa, 2003 apud Park et al, 2006). Entretanto, o Cr(III) é um nutriente essencial para plantas e para o metabolismo animal (Anderson, 1997 apud Park et al, 2006). Embora o Cr(III) seja menos tóxico que o Cr(VI), o longo tempo de exposição a alta concentração pode causar sintomas de envenenamento, como reações alérgicas na pele (Rudolf e Cervinka, 2005 apud Park et al, 2011).

De acordo com o Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA Nº 430 (2011), os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direto ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde

que obedecem às condições, padrões e exigências dispostos nesta resolução e em outras normas aplicáveis. De acordo com esta resolução, o valor máximo permitido para o cromo trivalente é de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ e para cromo hexavalente é $0,1 \text{ mg L}^{-1}$.

A legislação ambiental do Conselho Estadual do Meio Ambiente, CONSEMA N^o 128 (2006), estabelece entre outros parâmetros, como limite para cromo total¹ o valor de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ e para cromo hexavalente o valor de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. Sendo então os limites no estado do Rio Grande do Sul mais restritivos que os limites nacionais para lançamento de efluentes contendo esses metais. De acordo com esta legislação, se a vazão do efluente for maior ou igual a $100 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$, os parâmetros devem ser multiplicados por 0,8, tornando-se ainda mais rígidos.

Muitos métodos têm sido usados para a remoção de cromo dos efluentes industriais, incluindo precipitação química após redução, adsorção com resinas trocadoras de íons ou carvão ativado, e concentração usando osmose reversa ou eletrodíálises (Baral e Engelken, 2005 apud Park et al, 2006). Entretanto, estes métodos não são completamente satisfatórios e tem as seguintes desvantagens: (i) geração de grande quantidade de resíduos secundários, por causa de vários reagentes usados em uma série de tratamentos como a redução do cromo(VI), neutralização da solução ácida e precipitação; (ii) utilização conjunta de resinas catiônicas e aniônicas; (iii) a instabilidade de resinas; e (iv) altos custos das resinas, carvão ativado e membranas (Park et al, 2006).

O alto custo dos materiais encontrados comercialmente para adsorção tem impulsionado o desenvolvimento de novos materiais mais eficientes e/ou de menor custo. O interesse na preparação e aplicação de biossorventes a partir de resíduos florestais se justifica devido a diversos fatores, dentre os quais cabe destacar: as

¹ Cromo total = cromo hexavalente + cromo trivalente

grandes quantidades disponíveis desses materiais a baixo custo (ou até custo zero); a estrutura desejável para adsorção por complexação e/ou troca iônica; e a produção de materiais de alto valor agregado que contribuem com práticas de manejo sustentável de florestas e conservação da biodiversidade de matas nativas.

3.1.2 Tratamentos convencionais

Diante de regulamentações cada vez mais severas, os metais são os poluentes ambientais prioritários e tem se tornado um dos mais graves problemas ambientais. Assim, estes metais tóxicos devem ser removidos das águas residuais para proteger as pessoas e o meio ambiente. Os métodos convencionais usados para remover íons de metais incluem precipitação química, troca iônica com membranas ou zeólitas, adsorção, etc.

O processo mais popular para a remoção de metais de efluentes industriais é o processo de precipitação. Este processo gera grandes volumes de lodo que contem hidróxidos de metais. Ou seja, os íons de metais contidos nos efluentes são concentrados no lodo que deve ser tratado ou adequadamente disposto (Gaballah e Kilbertus, 1998).

Embora amplamente utilizada, a precipitação de hidróxido também tem algumas limitações. Em primeiro lugar, a precipitação de hidróxido gera grandes volumes de lodo de densidade relativamente baixa, que pode apresentar desidratação e problemas de escoamento (Kongsricharoern e Polprasert, 1995 apud Fu e Wang, 2011). Em segundo lugar, alguns hidróxidos metálicos são anfotéricos, e os metais misturados podem criar um problema com a precipitação, uma vez que o pH ideal para um metal pode colocar um outro metal na solução. Em terceiro lugar, quando os agentes complexantes estão no efluente, podem inibir a precipitação de hidróxido do metal (Fu e Wang, 2011).

Quanto à precipitação usando sulfetos, uma das principais vantagens é que a solubilidade dos sulfetos metálicos precipitados é bem menor e, portanto, a precipitação de sulfeto pode alcançar um alto grau de remoção de metal ao longo de uma ampla faixa de pH em comparação com a precipitação de hidróxido. O lodo do metal apresenta melhor espessamento e desidratação, mas tende a formar precipitados coloidais que causam alguns problemas de separação em ambos os processos de sedimentação e filtração. Há também perigos potenciais do uso do processo de precipitação por sulfeto, pois em condições ácidas pode resultar em geração de vapores de H_2S , sendo essencial que essa precipitação seja realizada em meio neutro ou básico (Fu e Wang, 2011).

Os processos de troca iônica têm sido amplamente utilizados para remover metais de efluentes devido às suas muitas vantagens, como extração seletiva de íons metálicos, rápida cinética e fácil regeneração da resina (Gaballah e Kilbertus, 1998). A maior limitação deste tipo de processo de tratamento é em relação às resinas de troca iônica que são consideradas de alto custo.

As zeólitas de troca iônica para remoção metais estão sendo utilizadas na indústria de galvanoplastia como método de polimento do efluente final tratado. De acordo com Paprocki (2009), as zeólitas sintetizadas e testadas em seu estudo apresentam valores de capacidade de troca catiônica de 1,9 a 3,9 meq g^{-1} . Estes valores indicam que este material também pode ser uma alternativa eficaz para a remoção de metais.

As tecnologias de filtração por membranas, com diferentes tipos de membranas, mostram-se promissoras para a remoção de metais, com alta eficiência, facilidade de operação e economia de espaço. Os processos por membrana utilizados para remover os metais das águas residuais são ultrafiltração, osmose reversa, nanofiltração e eletrodialise. A ultrafiltração tem uma série de publicações sobre o tema, mas ainda não aplicáveis para a indústria. A principal desvantagem da osmose reversa é o alto consumo de

energia, devido às pressões de bombeamento, e a restauração das membranas (Fu e Wang, 2011).

O tratamento eletroquímico baseia-se em desestabilizar os contaminantes presentes num meio aquoso, mediante a passagem de uma corrente elétrica através do mesmo. Esta corrente provoca reações químicas que conduzem os contaminantes a um estado estável visando sua precipitação e posterior remoção por eletroflotação (Huamán Pino, 2005).

O tratamento biológico é um eficiente método de polimento de efluentes tratados por outros métodos (Gaballah e Kilbertus, 1998). Entretanto, é sensível ao clima, podendo resultar em taxas de conversão muito lentas (Volesky, 2001 e Zouboulis et al., 2004).

A adsorção é um método efetivo de eliminação de baixos níveis de íons metálicos. O processo oferece flexibilidade no desenho e operação e, em muitos casos, irá produzir alta qualidade do efluente tratado. A viabilidade econômica deste processo depende da existência de um meio eficaz de regeneração do sólido adsorvente uma vez esgotada sua capacidade de adsorção (Lara, 2008).

Na Tabela 3.2 é apresentado o resumo de algumas vantagens e desvantagens dos processos tradicionais para a remoção de metais.

Devido às limitações dos tratamentos convencionais, como por exemplo, a precipitação química onde os efluentes tratados por este método não podem ser recirculados devido ao teor de sais dissolvidos, principalmente sódio, o processo de adsorção tem sido uma das opções estudadas para a remoção de metais no tratamento de efluentes. Materiais alternativos têm sido testados, tais como, escamas da pinha da araucária, pinha do pinus e casca de eucalipto (Santos et al, 2010); caroço de azeitona (Blázquez et al, 2009; Blázquez et al, 2010); quitosana (Chauhan e Sankararamakrishnan, 2011); fungo *Neurospora crassa* (Hsu et al,

2010); alga marrom (Zheng et al, 2011; Davis et al, 2003; Park et al, 2006); palha de trigo (Muhamad et al., 2010); serragem de madeira (Sciban e Klasnja, 2004); alga marinha (Veit et al, 2009); folhas secas do pinus (Park et al, 2011), entre outras biomassas diversas.

Tabela 3.2 – Resumo das vantagens e desvantagens dos métodos tradicionais de tratamento de efluentes contendo metais. Adaptado de Volesky (2001) e Zouboulis et al. (2004).

Método	Vantagem	Desvantagem
Precipitação química	Simples Baixo custo	Para concentrações altas Separação difícil Produz grande quantidade de lodo
Troca iônica	Possível recuperação do metal	Sensível à presença de partículas Resinas de custo elevado
Osmose reversa ou inversa	Efluente puro	Altas pressões Custo elevado
Tratamento eletroquímico	Possibilita a recuperação dos metais	Para altas concentrações Custo elevado
Oxidação e redução biológica	Complementar a outros métodos de tratamento, pois possibilita a mineralização	Taxas de conversão lenta Sensível ao clima
Adsorção	Sorventes convencionais disponíveis comercialmente (carvão ativado)	Seletiva para alguns metais Custo elevado do carvão ativado

3.2 Biossorção: uma tecnologia alternativa

O uso de sistemas biológicos para a eliminação de metais de soluções diluídas tem potencial de obter melhores resultados a baixo custo (Blázquez et al, 2009). Vieira e Volesky (2000) citam que algas, cascas, fibras, serragens de madeira, fungos e bactérias são exemplos de biomassas que estão sendo testadas para a remoção de metais. Este procedimento pode representar parte da solução

para resolver o problema da poluição das águas pela contaminação através de metais tóxicos oriundos das atividades humanas.

A sorção aparece como um método simples e com um grande potencial tornando-se uma alternativa real para os métodos convencionais, superando os problemas de baixa eficiência e difícil tratamento de resíduos provenientes do método de precipitação. Dentre os vários adsorventes, o carvão ativado (granulado ou em pó) é amplamente utilizado, entretanto ainda é necessário o desenvolvimento de adsorventes de baixo custo e facilmente disponíveis para a remoção de íons de metais do meio aquoso (Chauhan e Sankararamakrishnan, 2011).

3.2.1 Definição e uso

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.

A bio-sorção tem sido definida como a propriedade de certas biomoléculas (ou tipos de biomassas) para se ligar e concentrar os íons selecionados ou outras moléculas de soluções aquosas. Como oposição a um fenômeno muito mais complexo de bioacumulação baseado em ativos transportes metabólicos, a bio-sorção pela biomassa morta (ou por algumas moléculas e/ou seus ativos grupos) é passiva e baseada principalmente na afinidade entre os (bio-)sorventes e sorbatos (Volesky, 2007).

O processo de biossorção em fase líquida ocorre em diferentes etapas, que são: a adsorção, uma separação sólido-líquido e uma possível regeneração da biomassa carregada com o metal, como pode ser observado no diagrama apresentado na Figura 3.1.

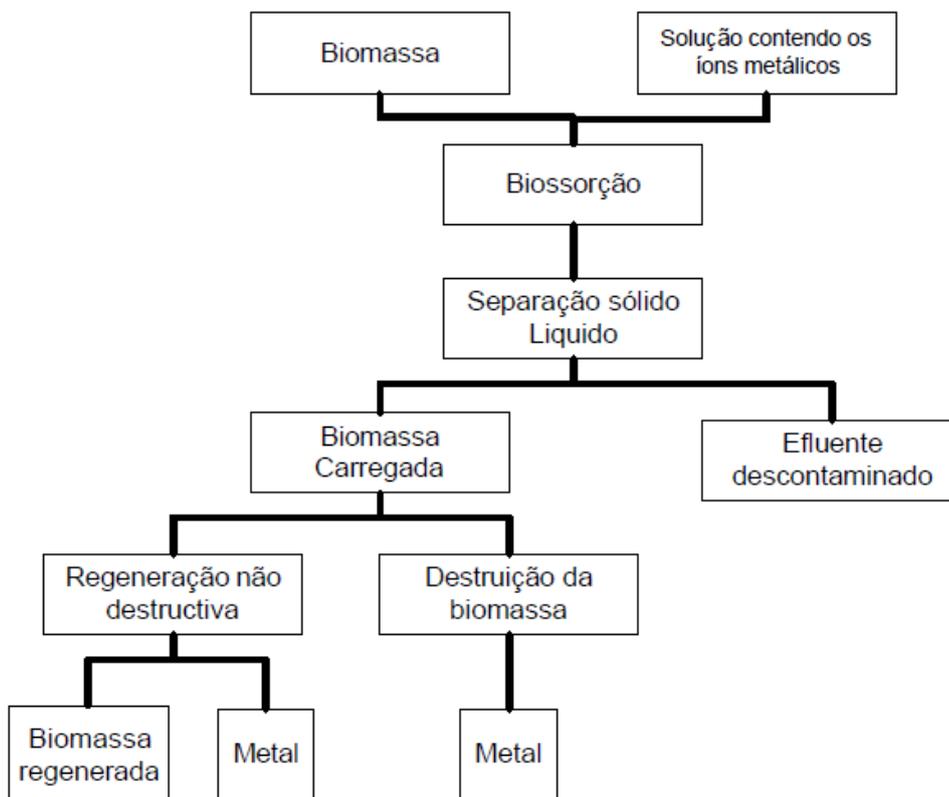


Figura 3.1: Diagrama esquemático de um processo de biossorção. Fonte: Benvindo da Luz (2002) apud Huamán Pino (2005).

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 ativa é formada por células vivas, que tem como vantagem a grande variedade de mecanismos para acúmulo de metais. Já a biomassa inativa tem como vantagem as condições de operação que podem ser adversas ao organismo vivo, como por exemplo, o pH e também não apresentar problemas relacionados à toxicidade dos metais dissolvidos.

Uma grande variedade de biomassas inativas tem sido apresentada como materiais biossorventes alternativos para remoção de metais de efluentes industriais.

Namasivayam e Sureshkumar (2008) testaram a utilização do miolo de côco modificado quimicamente para a remoção de Cr(VI). Este estudo fez um comparativo com testes anteriores onde esta biomassa foi utilizada "in natura". Também foram avaliados efeitos como tempo de contato, dose do adsorvente, pH e temperatura. Após a modificação química o carregamento máximo (q) encontrado nos testes foi de $76,3 \text{ mg g}^{-1}$.

Garg et al. (2007) testaram a remoção de Cr(VI) de soluções aquosas pelos resíduos da agricultura: bagasso da cana de açúcar, sabugo de milho e borra oleosa. Os testes foram realizados avaliando dose dos adsorventes, concentração de Cr(VI), pH e tempo de contato. Os resultados encontrados neste estudo foram expressos em termos de eficiência de remoção, onde o sabugo de milho apresentou 62 %, o bagasso de cana 92 % e a borra oleosa 97 %.

Park et al. (2008) compararam a remoção de Cr(VI) de soluções aquosas com a utilização de oito biossorventes: casca de banana, resíduos de chá verde, folha de carvalho, casca de noz, casca de amendoim, casca de arroz e dois tipos de algas. Os testes avaliaram a dinâmica de remoção em pH 2, com 5 g L^{-1} de cada biossorvente e 50 mg L^{-1} de Cr(VI) inicial. Nestas condições a casca de banana atingiu a total remoção de Cr(VI) em 0,5 h, sendo o material de melhor desempenho.

Uma revisão mais detalhada sobre biossorventes lignocelulósicos utilizados na remoção de cromo(VI) e cromo(III) será apresentada no item 3.3.

3.2.2 Mecanismos de biossorção

O processo de biossorção envolve uma fase sólida (sorvente) e a fase líquida (solvente) contendo uma espécie dissolvida para ser sorvida. Devido à alta afinidade das biomassas para as espécies de íons metálicos, o último é atraído e ligado por um processo bastante complexo que pode envolver um ou mais mecanismos como adsorção em superfície através de poros, complexação e quelatação, troca iônica, difusão, entre outros. A Figura 3.2 apresenta os possíveis mecanismos de sorção que podem ocorrer.

Os grupos funcionais considerados responsáveis pela biossorção são acetamidas, alcoóis, carbonilas, grupamentos fenólicos, amidas, aminoácidos, etc. Estes grupamentos apresentam grande afinidade com íons metálicos para formar quelatos ou complexos (Basso et al., 2002; Sarkanen and Ludwig, 1971; Qaiser et al., 2007 apud Sud et al.2008).

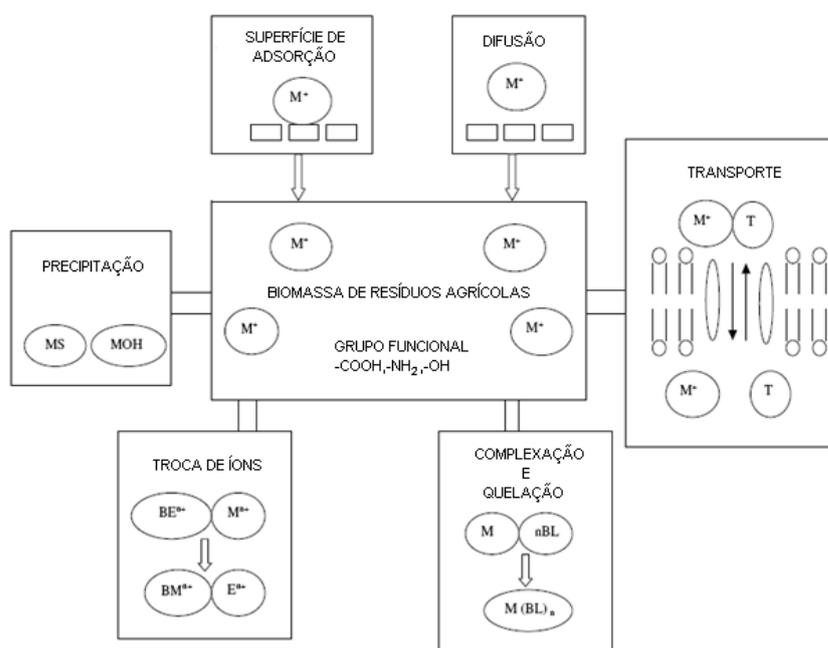


Figura 3.2: Mecanismos de biossorção. Fonte: Adaptado de Sud et al. (2008).

BE^{n+} - biomoléculas com íons trocáveis; nBL – sítios ligantes da biomassa

3.2.3 Modelos teóricos cinéticos e de equilíbrio

A escolha de um modelo para descrever o comportamento real da adsorção, tanto no aspecto cinético, como no de equilíbrio, necessita de ferramentas matemáticas que revelem o quanto os resultados obtidos por esses modelos estão próximos dos valores obtidos experimentalmente. Os sistemas de biossorção que possuem modelos bem ajustados podem ser empregados em larga escala, proporcionando facilidades ao controle desses processos. Assim, torna-se possível, utilizando esses modelos, estipular os tempos requeridos para a adsorção máxima, prevendo o tempo de esgotamento do biossorvente e desta forma, o melhor momento para reposição dos biossorventes nos processos de biorremediação (Vaghetti, 2009).

3.2.3.1 Modelos cinéticos

As cinéticas de adsorção de íons metálicos tradicionalmente são descritas por modelos cinéticos apresentados a seguir.

Modelo da pseudoprimeira ordem

O modelo da pseudoprimeira ordem (Lagergren, 1898 apud Vaghetti, 2009) pode ser descrito pela equação 1:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_f (q_e - q_t) \quad (1)$$

Onde:

q_t = quantidade de adsorbato removido em um dado tempo t

q_e = capacidade de adsorção no equilíbrio

k_f = constante da taxa de pseudoprimeira ordem

t = tempo de contato

Este modelo é considerado o mais tradicional para descrever processos de adsorção. É utilizado para descrever processos reversíveis (adsorção física). Normalmente é aplicado em paralelo ao modelo de pseudosegunda ordem.

Modelo da pseudosegunda ordem

O modelo da pseudosegunda ordem (Lagergren, 1898 apud Vaghetti, 2009) pode ser descrito pela equação 2:

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

Onde:

q_t = quantidade de adsorbato removido em um dado tempo t

q_e = capacidade de adsorção no equilíbrio

k_s = constante da taxa de pseudosegunda ordem

t = tempo de contato

Este modelo é utilizado para descrever processos de adsorção de íons metálicos de soluções aquosas. É aplicado para adsorção química.

Modelo de Elovich

O modelo de Elovich ou da quimiossorção (Peres-Marin, 2007) pode ser descrito pela equação 3:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (3)$$

Onde:

α = taxa inicial de adsorção

β = fator relacionado com a extensão de superfície coberta e a energia de ativação envolvida na quimiossorção

q_t = quantidade de adsorbato removido em um dado tempo t

t = tempo de contato

Este modelo é bastante utilizado para sistemas com taxas lentas de adsorção e também para adsorções em superfícies heterogêneas. Utilizado para cinéticas de quimiossorção.

Modelo de Avrami

O modelo de Avrami ou da cinética fracionária (Lopes, 2003 e Cestari, 2004) pode ser descrito pela equação 4:

$$Z = 1 - \exp [- (k_{AV}t)^n] \quad (4)$$

Onde:

Z = fração de adsorção no tempo t

K_{AV} = constante cinética de Avrami

n = ordem fracionária de reação relacionada ao mecanismo de adsorção

t = tempo de contato

Este modelo é utilizado para determinação de parâmetros cinéticos em sistemas que apresentam modificações nas taxas de adsorção em função da concentração inicial, tempo de adsorção, bem como cinéticas contendo ordens de adsorção fracionárias.

Modelo da difusão intrapartícula

O modelo da difusão intrapartícula (Sahmoune e Louhab, 2010) pode ser descrito pela equação 5:

$$q_t = K_p t^{0,5} \quad (5)$$

Onde:

K_p = constante da difusão intrapartícula

t = tempo de contato

q_t = quantidade de adsorbato removido em um dado tempo t

Este modelo descreve que, se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo. Neste tipo de modelo a primeira etapa é a adsorção instantânea ou adsorção na superfície externa. A segunda etapa é o estágio de adsorção gradual onde a difusão dentro da partícula é a etapa limitante. A terceira etapa é o estágio de equilíbrio final, onde a difusão dentro da partícula começa a diminuir, devido a concentrações extremamente baixas do adsorbato na solução (Chen et al., 2003).

3.2.3.2 Modelos de equilíbrio

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 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.

Em um experimento de adsorção pode-se obter a concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1}) e a quantidade de material adsorvido (q ou W em g g^{-1} ou mg g^{-1}). As isotermas podem apresentar-se de várias formas, como pode ser observado na Figura 3.3, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre as concentrações na fase fluida e as concentrações nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura (Dornellas de Barros, 2000 apud Huamán Pino, 2005).

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).

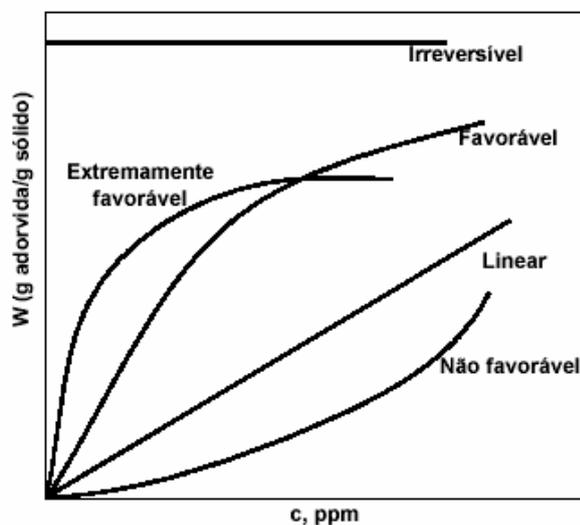


Figura 3.3: Formas comuns de uma isoterma de adsorção. Fonte: Dornellas de Barros (2000) apud Huamán Pino (2005).

A Figura 3.4 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 côco 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).

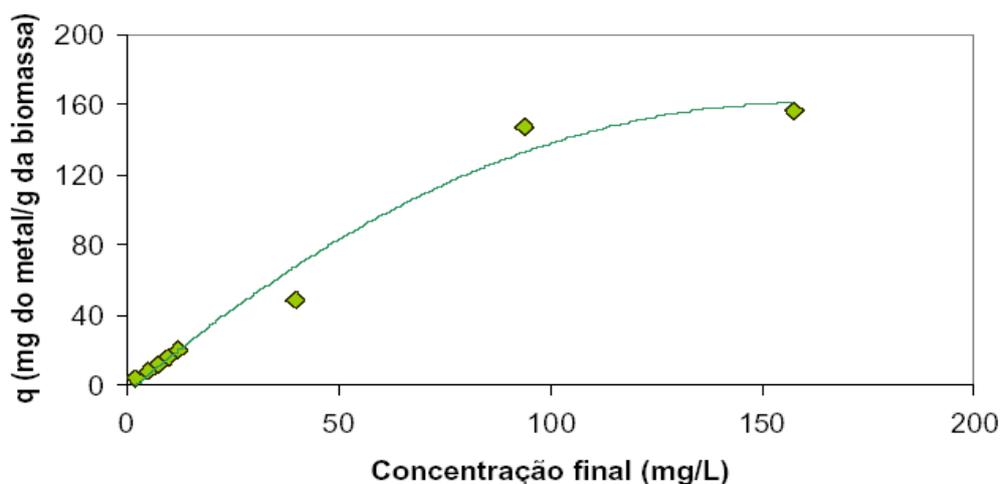


Figura 3.4 – Expressão gráfica da isoterma de adsorção de Cr(III) pela biomassa pó da casca de côco verde *Cocos nucifera*. Fonte: Huamán Pino (2005).

A forma gráfica da isoterma da Figura 3.4 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. Entretanto, o pH selecionado para a confecção das isotermas deve ser avaliado com cautela quanto à possibilidade de precipitação do íon em estudo, pois nas isotermas deseja-se que ocorra adsorção/biossorção e não precipitação.

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

Isoterma de Langmuir

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

De acordo com Mohan e Pittman Jr. (2006) a isoterma de Langmuir pode ser descrita conforme a equação 6.

$$q_e = \frac{Q^0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (\text{forma não linear}) \quad (6)$$

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)

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 a equação 7.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{forma não linear}) \quad (7)$$

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)

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 a equação 8.

$$q_e = \frac{B C Q^0}{(C_s - C) [1 + (B - 1) (C / C_s)]} \quad (\text{forma não linear}) \quad (8)$$

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})

Isoterma de Sips

É um modelo também chamado Langmuir-Freundlich por apresentar um comportamento semelhante aos modelos precursores, ou seja, em baixas concentrações iniciais de adsorbato a concentração de equilíbrio é igual a zero tornando esse modelo idêntico ao modelo de Freundlich, já em concentrações elevadas assume forma semelhante à Langmuir (Sips, 1906 apud Vaghetti, 2009). A equação 9 descreve a isoterma de Sips.

$$q = \frac{Q_{\max} K_s C_e^{1/n}}{1 + K_s \cdot C_e^{1/n}} \quad (9)$$

Onde:

K_s = constante de afinidade de Sips

Isoterma de Redlich-Peterson

O modelo de Redlich-Peterson (Redlich, 1959 apud Vaghetti, 2009) é descrito pela equação 10.

$$q = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} \cdot C_e^g} \quad (10)$$

Onde:

K_{RP} e a_{RP} = constante de Redlich-Peterson

g = número adimensional nomeado por expoente de Redlich-Peterson, cujo valor deve ser entre zero e um

Esta equação é reduzida para uma forma linear de isoterma, caso ocorra baixa área de cobertura ($g=0$) ou à isoterma de Langmuir quando se aproxima de 1.

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.

3.2.4 Testes de Bioissorção

A bioissorção em fase líquida, através do contato sólido-líquido, consiste em um ciclo de acumulação, um ciclo de separação e um ciclo de recuperação do metal e podem ser realizados em sistemas agitados em batelada ou em coluna de leito fixo (Schneider, 1995).

As Figuras 3.5 e 3.6 apresentam os esquemas dos testes de bioissorção por batelada e por coluna, respectivamente.

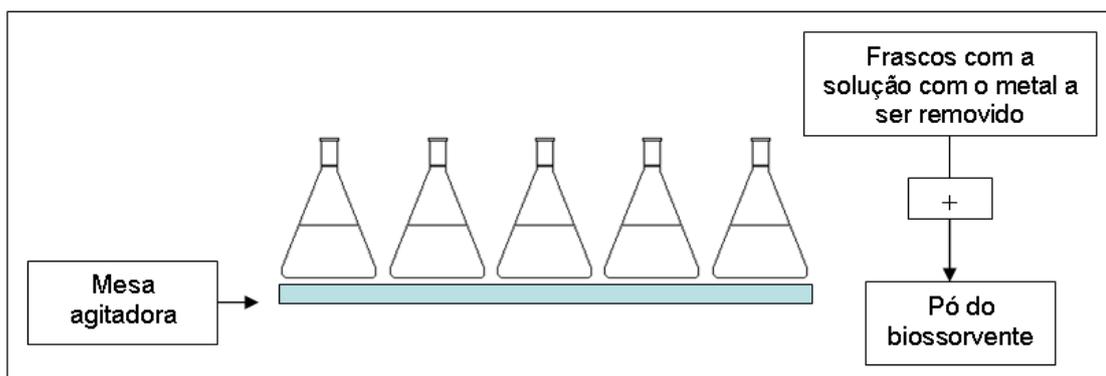


Figura 3.5 – Esquema de teste de bioadsorção em batelada.

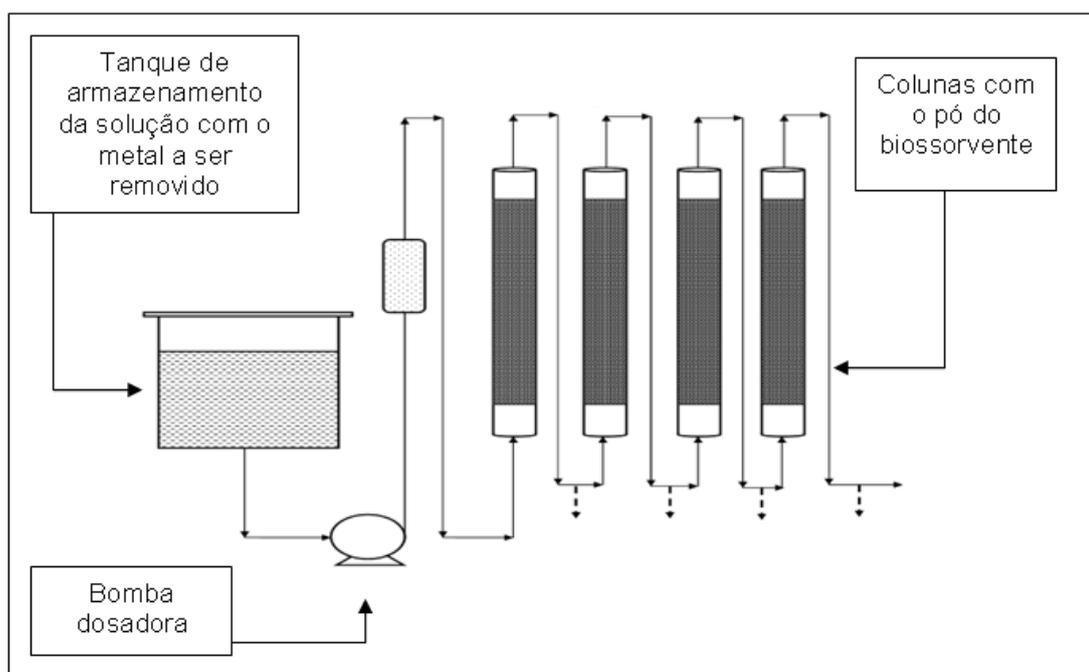


Figura 3.6 – Esquema de teste de bioadsorção em coluna de leito fixo. Fonte: Adaptado de Muhamad et al. (2010).

Apesar de ainda não estabelecido industrialmente, equipamentos e circuitos que seriam utilizados no tratamento de efluentes com materiais bioadsorventes

seriam similares aos utilizados para carvões ativados e resinas trocadoras de íons. A Tabela 3.3 resume características de cada método.

Tabela 3.3 – Características gerais dos métodos de bioissorção em bateladas e em coluna.

Teste de bioissorção em batelada	Teste de bioissorção em coluna
Utiliza sistema de agitação	Utiliza coluna de forma cilíndrica
Bioissorvente em pó é colocado em contato com a solução contendo o metal a ser removido	Bioissorvente em pó ou granulado é colocado na coluna de forma a não se mover
Frascos agitados por tempo determinado	A solução contendo o metal escoava através do leito com vazão determinada
Pausa e filtração	Coleta de alíquotas na saída da coluna
Alíquota para análise do metal em solução	
Por diferença – a quantidade do metal que foi adsorvido	

A bioissorção pelo método de sistemas agitados em batelada é indicado para uso nos seguintes casos: quando a concentração inicial do metal no efluente varia bastante, o bioissorvente está na forma de pó e quando é possível associar uma etapa de separação sólido/líquido. A principal vantagem no uso deste tipo de método é a possibilidade de manuseio das suspensões, como por exemplo, o controle do pH. E como principal desvantagem a baixa saturação do bioissorvente no equilíbrio (Volesky, 2003).

A bioissorção pelo método de coluna de leito fixo pode ser usada nos mais variados desenhos a fim de atender uma ampla faixa de vazões e processos. As principais vantagens são: configurações de uso mais efetivas, operação em fluxo contínuo, escala praticamente ilimitada, não necessita de etapa de separação sólido/líquido e regeneração e enxágüe do bioissorvente “in situ”. Como desvantagens: o método não permite o manuseio da suspensão, requer alternância de colunas e é sensível a queda de pressão (Volesky, 2003).

É importante indicar que na modelização desses processos há diferenças entre a batelada e o fluxo contínuo, sendo o processo em coluna mais complexo. Esta complexidade nos testes em coluna se dá principalmente em relação ao “breakthrough point” (ruptura) que é um parâmetro que indica a saturação da coluna.

3.2.5 Efeitos das principais variáveis no processo de bioissorção

Para a aplicação industrial da tecnologia de bioissorção para a remoção de poluentes, é importante investigar a eficiência de remoção de um determinado poluente por um bioissorvente. A remoção de poluentes pode envolver diferentes tipos de processos de bioissorção que serão afetados por diferentes fatores físicos e químicos. Estes fatores irão determinar o desempenho global de um dado bioissorvente, ou seja, sua acumulação, sua especificidade para o alvo, e a quantidade de metal removido. Por esta razão, o primeiro passo de quase todas as pesquisas é analisar individual e/ou simultaneamente os efeitos de vários fatores na bioissorção (Modak e Natarajan, 1995; Gupta e Mohapatra, 2003; Lodeiro et al, 2006; Mehta e Gaur, 2005; Crini e Badot, 2008; Chandana Lakshmi et al, 2007 apud Park et al, 2010).

No caso de processos de bioissorção em batelada para remoção adsorptiva de poluentes como metais iônicos ou corantes, os fatores importantes incluem pH da solução, tamanho das partículas do bioissorvente, concentração inicial de poluentes, dosagem do bioissorvente, temperatura, força iônica, velocidade de agitação, e também a coexistência de outros poluentes. Desses fatores, o pH parece ser o mais importante regulador do processo bioissorptivo. O pH afeta a especiação dos compostos poluentes em solução, a atividade de grupos funcionais nos bioissorventes e a competição coexistindo com íons em solução (Vijayaraghavan e Yun, 2008 apud Park et al, 2010).

Os estudos de Zheng et al. (2011) demonstraram que o efeito do pH na biossorção de Cr(VI) pode estar associado com a protonação de grupos funcionais, que contem oxigênio, e o potencial redox do Cr(VI)/Cr(III). Resultados obtidos em estudos de Santos (2007) mostraram que a biossorção de Cr(VI) é fortemente dependente do pH, e o pH ótimo é 2. Nos estudos de Idrees et al. (2010) o pH ótimo de biossorção de Cr(III) foi 5.

A Figura 3.7 apresenta a distribuição das espécies de Cr(VI) e Cr(III) em função do pH. De acordo com a Figura 3.7 (a) na faixa de pH de 1 a 6, a espécie dominante é HCrO_4^- . Na Figura 3.7 (b) o pH 5 é o limite entre a fase aquosa e a fase sólida, onde inicia a precipitação do Cr(III). Cabe destacar que as concentrações de cromo influenciam nestes limites.

Em relação ao tamanho das partículas, Santos (2007) observou que, para o biossorvente oriundo das escamas da pinha da araucária, a eficiência é maior quanto menor é esse tamanho. Entretanto nas três granulometrias testadas (Figura 3.8) houve redução de cromo(VI). O teste foi feito com solução de cromo(VI) de 5 mg L^{-1} , dosagem de 1 g L^{-1} , pH 2 e tempo de contato de 1 hora.

Ao contrário de condições controladas de laboratório, efluentes industriais contem diversos poluentes, incluindo o alvo. Assim, há necessidade de investigação dos efeitos inibitórios da força iônica e de íons concorrentes. Estes fatores influenciam na remoção biossortiva de um poluente alvo por concorrentes com o adsorvato por sítios de ligação, mudando sua atividade, ou com formação de complexos (Vijayaraghavan e Yun, 2008 apud Park et al, 2010). Como exemplo, cita-se o trabalho de Bueno et al. (2008) que estudaram o efeito competitivo de chumbo, cobre e cromo no processo biossortivo por microorganismos. Neste estudo foram avaliados sistemas binários e ternários, onde foi observado que entre estes três metais o chumbo é o metal que sofre maior redução na sua capacidade de sorção quando há presença dos outros dois metais testados.

Outras variáveis podem afetar o efeito do processo de remoção biossorbitiva de poluentes, como por exemplo, o pré-tratamento dos biossorbentes através de modificações física, químicas e celulares. Os principais métodos de modificações da biomassa estão resumidos na Tabela 3.4.

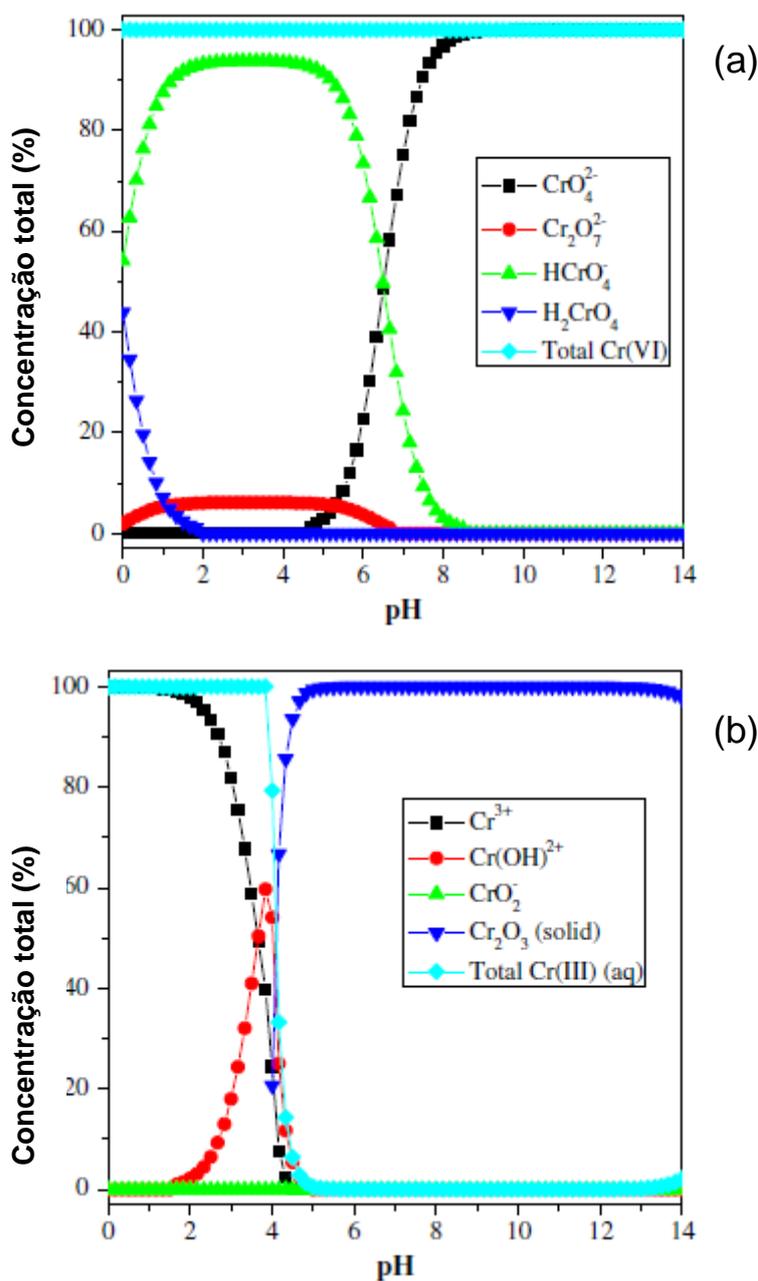


Figura 3.7 – Diagramas da distribuição das espécies de Cr(VI) (a) e Cr(III) (b) em função do pH. $[\text{Cr(VI)}]_i = 194 \text{ mg L}^{-1}$. Fonte: Adaptado de Zheng et al. (2011).

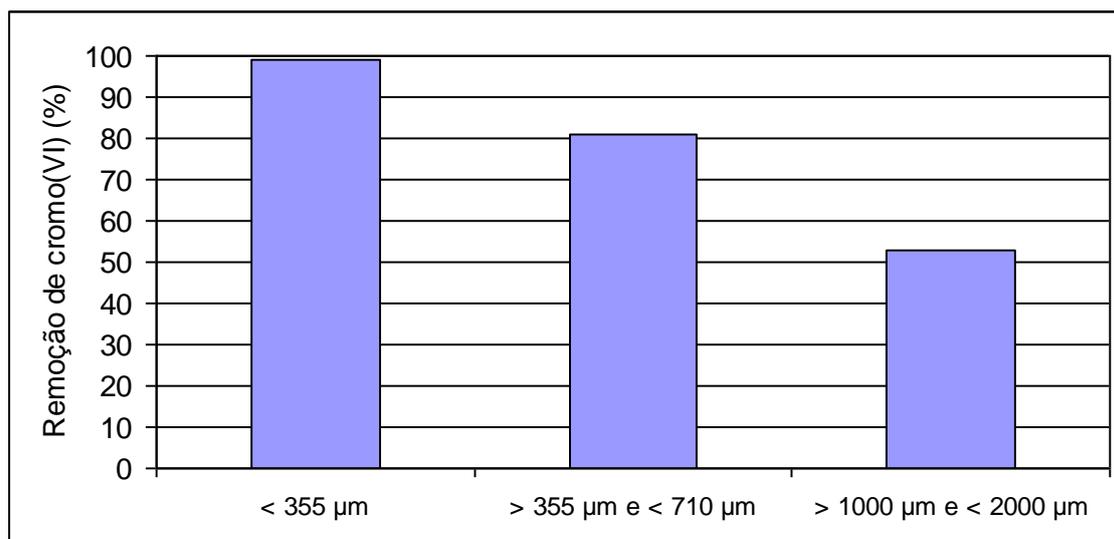


Figura 3.8 – Remoção de cromo(VI) com escamas da pinha da araucária em três diferentes tamanhos de partículas. Fonte: Adaptado de Santos (2007) e Santos et al. (2011).

Tabela 3.4 – Métodos de modificações da biomassa “in natura”. Fonte: Adaptado de Park et al. (2010).

Categoria		Detalhamento do método
Modificação física		Autoclavagem, vapor, secagem térmica, liofilização, corte, moagem
Modificação química	Lavagem	Ácidos (HCl, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , H ₃ PO ₄ , ácido cítrico) Bases (NaOH, KOH, NH ₄ OH, Ca(OH) ₂) Solventes orgânicos (metanol, etanol, acetona, tolueno, formaldeído) Outros produtos químicos (NaCl, CaCl ₂ , ZnCl ₂ , Na ₂ CO ₃ , NaHCO ₃ , K ₂ CO ₃ , (NH ₄) ₂ SO ₄ , H ₂ O ₂ , NH ₄ CH ₃ COO)
	Melhoria dos grupos de ligação	Aminação, carboxilação e fosforilação do grupo hidroxil Carboxilação do grupo amino Aminação do grupo carboxil Saponificação do grupo éster Sulfonação, halogenação, oxidação
	Eliminação de grupos inibidores	Eliminação do grupo carboxil e grupo amino
Modificação celular	Otimização de cultura	Otimização das condições de cultura celular para melhorar a capacidade das células biossorbitivas
	Engenharia genética	Proteínas híbridas na superfície das células

Ainda em relação aos efeitos é necessário avaliar a influência do bioissorvente ao ser colocado em contato com o efluente com o metal a ser removido, pois o processo adsorptivo não deve influenciar na qualidade final do efluente tratado. De acordo com Altundogan (2005), em processos de tratamento de efluentes com adsorventes orgânicos, alguns compostos podem ser solubilizados da fase sólida e ocasionar influência negativa como, por exemplo, aumento na carga orgânica do efluente.

Hsu et al. (2010) verificaram que os extratos aquosos obtidos da biomassa do fungo *Neurospora crassa* apresentam teores de matéria orgânica que podem afetar a qualidade dos efluentes tratados. Entretanto, esses extratos, em meio ácido, possuem capacidade de reduzir cromo hexavalente a cromo trivalente (Díaz et al., 2012).

A solubilização de carga orgânica dos bioissorventes pode estar relacionada à presença dos taninos vegetais, que pertencem a um grupo de compostos fenólicos provenientes do metabolismo secundário das plantas (Battestin et al., 2004). De acordo com Silva (1999), os compostos fenólicos tem ação para a formação de quelatos e segundo Carneiro (2001), uma alternativa de uso dos extratos ricos em polifenóis seria a utilização dessas propriedades quelantes. Vázquez et al. (2008) estudaram a atividade antioxidante e o conteúdo fenólico dos extratos vegetais da castanha e da casca de eucalipto.

Os efeitos podem ser melhor avaliados através de testes de caracterização e da análise das características desejáveis dos materiais bioissorventes.

3.2.6 Materiais bioissorventes

Verificam-se poucos estudos de reuso tanto do efluente tratado como do bioissorvente utilizado após o processo de sorção. Considerando a vantagem de

que os efluentes tratados por bioissorção não apresentam teores de sais dissolvidos tão elevados quanto os efluentes tratados por precipitação química, este tratamento possibilita a prática do reuso da água.

Para auxiliar nos estudos dos materiais bioissorventes é possível contar com os recursos dos testes de caracterização.

3.2.6.1 Caracterização

No estudo dos materiais bioissorventes, a caracterização das propriedades físicas e químicas e a quantificação dos possíveis grupos superficiais responsáveis pelo fenômeno de sorção são de grande importância (Tsai, 2006). Verifica-se grande carência de análises de compostos inorgânicos, principalmente cátions e ânions, mesmo em trabalhos específicos de caracterização de bioissorventes. Também há poucos estudos de avaliação de compostos orgânicos individuais tais como acetato, oxalato, formiato, entre outros.

Diversos são os recursos disponíveis para a caracterização de materiais adsorventes. A Tabela 3.5 mostra algumas destas técnicas e parâmetros de caracterização. Também há possibilidades de caracterizar um material adsorvente através das soluções colocadas em contato com este material. Sendo nesse caso, realizada a análise do material extraível (extrato).

3.2.6.2 Características desejáveis

Um aspecto raramente abordado em estudos de bioissorventes é em relação às características desejáveis dos mesmos, principalmente no que concerne a disponibilidade, armazenamento e conformidades. Tais requisitos podem fornecer informações quanto ao desempenho geral da bioissorção.

Tabela 3.5 – Caracterização de materiais adsorventes no sólido e no extrato.

	Ensaio / Análise	Finalidade
Sólido	Área superficial (BET)	Capacidade adsorviva
	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
	Distribuição granulométrica	Distribuição dos tamanhos das partículas
	Análise imediata – umidade (Um), teor de cinzas (Cz); carbono fixo (CF); matérias voláteis (MV)	Composição – matéria orgânica (por diferença)
	Análise elementar (CHNSO)	Composição e seus teores
Extrato	Absorção por espectroscopia molecular eletrônica Ultravioleta – Visível (UV – VIS)	Grupos cromóforos e estimativa de matéria orgânica
	Cromatografia iônica (CI)	Cátions inorgânicos e ânions orgânicos e inorgânicos
	Demanda Química de Oxigênio (DQO)	Carga orgânica degradável quimicamente
	Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)	Carga orgânica degradável biologicamente
	Carbono orgânico e inorgânico (COT e Ci)	Balanco de carga carbonácea
	Cor	Interferências após adsorção
	Fenol total	Presença de grupos fenólicos
	pH	Trocas de espécies iônicas
	Condutividade elétrica	na solução
	Titulação potenciométrica	Identificação dos pKas
Titulação de Boehm	Adaptação do Método de Boehm (1994) que identifica os grupos funcionais ácidos presentes na superfície de carvões ativados.	

* entre parênteses abreviaturas

Para carvões ativados utilizados em adsorção, as normas NBR 14234 (1998), MB 3413 (1991), NBR 12073 (1991) e MB 15 (1940) da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) descrevem métodos de caracterização física e química. O método de Boehm (1994) padronizado por Goertzen (2010) e Oickle (2010) descreve o método de caracterização de grupos superficiais ácidos em carvões. Outros ensaios que fornecem características aos carvões e auxiliam na determinação de seu desempenho para uma determinada indicação de uso são área superficial, adsorção de azul de metileno e de iodo, umidade, cinzas, pH e teor de compostos solúveis em água.

Madeira (2003) realizou testes de caracterização física, química e textural em diversos carvões que estavam sendo desenvolvidos para uso como adsorvente de ferro em águas naturais. Os testes de caracterização serviram para determinar a conformidade dos carvões preparados e assim ter critérios de seleção do carvão mais adequado para a aplicação requerida.

Em relação aos bioadsorventes este tipo de avaliação das características desejáveis não é realizado, pois há grande carência em relação aos estudos de conformidades.

O primeiro aspecto que deve ser analisado é o inexpressivo valor comercial do bioadsorvente, seguido da origem regionalizada e ser oriundo de fontes renováveis. De acordo com Volesky (2003), o custo para tratamento de efluente industrial com bioadsorventes é de quatro a sete dólares por kg, enquanto que a troca iônica o custo é de trinta a cinquenta dólares por kg em função do alto custo das resinas trocadoras de íons.

A possibilidade de armazenamento é outro importante aspecto a ser estudado, pois os bioadsorventes constituem-se de origem biológica e por isso é facilmente degradável. O tempo de armazenagem deve atender no mínimo as entre safras, caso a produção do bioadsorvente seja sazonal.

A faixa de granulometria deve ser adequada de maneira a atender o melhor desempenho com o menor processamento possível de trituração e peneiramento.

Em relação ao teor de extraíveis é importante conhecer e quantificar o material extraível dos biossorventes quando em contato com um meio aquoso, seja este meio neutro, ácido ou básico. O material extraível pode apresentar propriedades reativas e ser útil em outros processos (Hsu et al, 2010). Porém, pode ocorrer a presença de compostos danosos que poderão influenciar negativamente na qualidade final do efluente tratado por biossorção, como por exemplo, cascas oriundas de lavouras com agrotóxicos.

Ainda em relação às características desejáveis, a alta eficiência para o tratamento de efluentes contendo íons metálicos é item desejável fundamental para a medida do desempenho de biossorventes.

Recentemente, alguns pesquisadores têm destacado questões que devem ser consideradas quando se avalia a viabilidade de um biossorvente potencial para a remoção de metais ou de corantes de efluentes industriais (Park et al, 2010). Estes incluem características do efluente, características do biossorvente, o processo de biossorção em si, e os investimentos financeiros necessários (Tabela 3.6). Mais informações sobre o trabalho de pesquisa e desenvolvimento no campo da biossorção estão disponíveis em um volume especial publicado por Volesky (2003).

3.2.7 Gerenciamento de resíduos sólidos do processo de biossorção

Após a utilização de um biossorvente em um processo de biossorção de metais é conveniente a investigação das características desse material com vistas

à sua destinação, seja através de regeneração do bioissorvente, recuperação dos metais ou disposição final deste resíduo.

Tabela 3.6 - Guia de questões a serem consideradas para aplicação comercial da bioissorção. Fonte: Adaptado de Park et al (2010).

Categorias	Observações
Efluente	Volume de efluente, tipos de poluente e outros contaminantes, especificações, pH, temperatura, etc
Bioissorvente	Disponibilidade, custo de produção, regenerabilidade e reusabilidade, especificidade do poluente, capacidade e taxa bioissorativa, estabilidade mecânica, etc
Processo	Tipos de processos, conexão com outros processos, habilidade do operador, etc
Capital	Espaço, custo de construção, custo de operação, etc
Outros	Disposição do bioissorvente utilizado, recuperação/reuso dos metais eluídos, etc

A utilidade de uma determinada biomassa como bioissorvente não depende apenas de sua capacidade bioissorativa, mas também sobre a facilidade de sua regeneração ou recuperação (Bishnoi e Garima, 2005 apud Park et al, 2010). No entanto, a maioria dos pesquisadores tende a se concentrar apenas sobre o desempenho, sem consideração dos estudos de destinação do bioissorvente utilizado (Vijayaraghavan e Yun, 2008 apud Park et al, 2010).

3.2.7.1 Regeneração do bioissorvente por dessorção

O adsorbato vinculado à superfície de um bioissorvente (adsorção física) pode ser facilmente dessorvido por simples método físico-químico não destrutivo utilizando eluentes químicos. Vaghetti (2009) obteve aproximadamente 80 % de

dessorção de Cr(III), da araucária (casca de pinhão) testada em seu estudo, com HCl 0,8 mol L⁻¹.

Mais pesquisas têm sido feitas, até este momento, centrado na dessorção não destrutiva do bioissorvente carregado (Vijayaraghavan e Yun, 2008; Modak e Natarajan, 1995 apud Park et al, 2010). Por esta razão, a escolha do tipo de biomassa é importante devido à implicação para posterior destinação final do bioissorvente (Gadd, 1990 apud Park et al, 2010).

Como mostrado na Tabela 3.7, vários eluentes químicos foram testados para a dessorção de metais em materiais bioissorventes. Em muitos casos, ácidos ou bases minerais diluídos permitem dessorção eficiente do bioissorvente, mas eles também podem causar danos estruturais graves para o bioissorvente, resultando em uma queda na capacidade bioissorvente (Vijayaraghavan e Yun, 2008 apud Park et al, 2010). Solventes orgânicos como o etanol pode ser usado também para dessorver poluentes orgânicos, tais como corantes (Binupriya et al, 2007 apud Park et al, 2010). Às vezes, aquecimento ou sonicação podem ajudar na dessorção com eluente ou mistura de soluções (Kuyucak e Volesky, 1989 apud Park et al, 2010). O pH da solução terá uma forte influência na bioissorção de um poluente alvo, assim a simples manipulação de pH da solução de dessorção teoricamente deveria ser um bom método para a regeneração do bioissorvente (Park et al, 2010).

Tabela 3.7 – Método de dessorção para regeneração de bioissorventes. Fonte: Park et al. (2010).

<i>Categoria</i>		<i>Detalhamento do método</i>
Não destrutiva	Física	Sonicação, aquecimento
	Química	Ácidos (HCl, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , H ₃ PO ₄ , CH ₃ COOH) Bases (NaOH, NH ₄ OH) Solventes orgânicos (metanol, etanol, acetona) Outros (CaCl ₂ , KSCN, Na ₂ CO ₃ , KHCO ₃ , EDTA)
Destrutiva		Incineração, dissolução com ácidos ou bases fortes

3.2.7.2 Recuperação dos metais por incineração

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, os processos destrutivos de recuperação como a incineração ou a dissolução ácida / alcalina podem ser economicamente praticáveis. A calcinação dos biossorventes saturados com metais pesados permite obter concentrados de interesse metalúrgico (Gadd, 1990; Schneider, 2005; Santos, 2007; Gadd, 1993 e McHale e McHale, 1994 apud Park et al, 2010).

Dettmer et al. (2010) indicam que as cinzas geradas no tratamento térmico, com queima controlada, de resíduos do processamento do couro, apresentam entre 50 % a 60 % em massa de óxido de cromo. Sendo então esses resíduos com potencial de serem utilizados como fonte de cromo para processos industriais.

3.2.7.3 Disposição final

Os resíduos sólidos também devem obedecer à legislação ambiental vigente a fim de serem classificados e destinados corretamente. De acordo com a norma NBR 10004 (2004), a classificação de resíduos envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem e a comparação dos constituintes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido.

Os resíduos sólidos gerados no processo de biossorção podem conter substâncias que lhe conferem periculosidade. Essas substâncias estão listadas no anexo C da norma NBR 10004 (2004).

O gerador de resíduos listados pode demonstrar por meio de laudo de classificação que seu resíduo, em particular, não apresenta nenhuma das

características de periculosidade especificadas na norma. A classificação dos resíduos sólidos pode ser feita através dos ensaios de lixiviação (NBR 10005, 2004) e solubilização (NBR 10006, 2004). 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.

3.3 Os resíduos florestais e seus usos como bioissorventes

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 araucária, do pinus e do eucalipto que podem tornar-se úteis ao serem empregados na remoção de metais em efluentes líquidos.

Os bioissorventes preparados a partir de resíduos florestais são do tipo lignocelulósicos, devido a sua composição ser constituída de aproximadamente 60 % de celulose e hemicelulose e aproximadamente 20 % de lignina (Moraes et al, 2005).

3.3.1 A araucária

A *Araucaria angustifolia* (Figura 3.9a) é uma árvore nativa da região sul do Brasil. Seu fruto, a pinha (Figura 3.9b), contém sementes – os conhecidos pinhões – que são muito nutritivas, 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.



Figura 3.9 – Árvore *Araucaria angustifolia* adulta (a) e pinha da araucária (b).

Fonte: Lorenzi (2002).

A pinha (Figura 3.10) é formada por componentes, que por questões de distribuição e espaço interno geram aproximadamente 50 % em massa de pinhões, que contém as sementes da planta, os outros 50% são falhas, ou seja, apenas escamas onde não houve a formação da semente (Lorenzi, 2002).

De acordo com Coutinho (2007), em função da grande amplitude de distribuição da *Araucaria angustifolia*, trabalhos visando determinar a variação intra e interpopulacional têm sido realizados. Estes estudos apontam a existência de raças geográficas: pinhões com comprimento e largura diferentes, em função da procedência. A Tabela 3.8 apresenta os períodos de amadurecimento dos pinhões, ao longo do ano, de três diferentes variedades de *Araucaria angustifolia*.

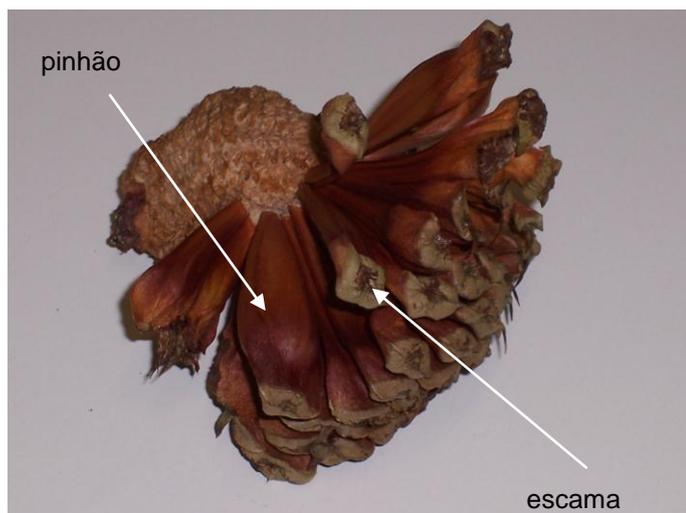


Figura 3.10 – Distribuição dos componentes da pinha da *Araucaria angustifolia*.

Fonte: Santos (2007).

Tabela 3.8 – Período de amadurecimento ao longo de um ano das diferentes variedades de *Araucaria angustifolia*. Fonte: Adaptado de Coutinho (2007).

Variedade		Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
<i>Araucaria angustifolia</i> var. <i>angustifolia</i>	Pinhões vermelhos		X	X							
<i>Araucaria angustifolia</i> var. <i>caiova</i>	Pinheiro- caiová				X	X					
<i>Araucaria angustifolia</i> var. <i>indehiscens</i>	Pinheiro- macaco	X						X	X	X	X

De acordo com Guerra et al. (2002) apud BRDE (2005), é inquestionável a importância alimentar do pinhão 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. A Tabela 3.9 mostra dados da produção de pinhão.

Tabela 3.9 – Dados de produção da extração de pinhão em toneladas. Fonte: IBGE (2012).

Ano	Brasil	Região Sul	RS
1990	2.771	2.645	573
1995	5.319	4.150	555
2000	4.702	4.021	550
2005	4.609	4.396	632
2006	5.203	5.008	671
2007	4.887	4.615	686
2008	4.768	4.491	696
2009	5.066	4.761	719
2010	5.439	5.084	749

Esses dados apontam para 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 específicos, pode-se supor que sejam produzidos aproximadamente 5.000 ton ano⁻¹ de escamas. A essa quantidade soma-se ainda a casca dos pinhões consumidos.

O uso dos resíduos da araucária como biossorvente é recente. Estudos de Brasil et al. (2006) indicaram eficiência de remoção de Cr(VI) em soluções sintéticas. Estes estudos foram pioneiros no uso da *Araucaria angustifolia* demonstrando resultados de carregamento (q) de 125 mg g⁻¹, entretanto a remoção de Cr(III) não foi avaliada.

Santos (2007) e Santos et al. (2008) utilizaram a biossorção 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 das escamas da pinha da árvore *Araucaria angustifolia*. Os testes em efluente sintético demonstraram que o adsorvente testado tem potencial para

remoção dos metais cromo(VI), cromo(III) e ferro total, sendo que as variáveis testadas mostraram 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 Cr(VI) e também atendendo os limites estabelecidos pela legislação ambiental para estes metais.

Vaghetti et al. (2008) utilizaram as cascas do pinhão, fruto da *Araucaria angustifolia*, para testar remoção de Cr(VI). Os testes em bateladas, nas condições otimizadas, demonstraram carregamento (q) de 240 mg g⁻¹. O mecanismo indicado neste estudo é a redução a Cr(III) promovida por compostos orgânicos presentes no bioissorvente. Entretanto, neste estudo não foi avaliada a concentração de Cr(III) nas soluções após a redução do Cr(VI) e nem a contribuição da carga orgânica do bioissorvente na solução final tratada.

Santos et al. (2010) fizeram um comparativo entre os resíduos da araucária, da casca do eucalipto e da pinha do pinus com o carvão ativado comercial. Neste estudo foi testada a remoção de Cr(VI) e Cr(III) em soluções sintéticas. Os resultados permitiram concluir que os resíduos testados possuem boa eficiência no processo de remoção dos metais podendo substituir o carvão ativado, em processos de controle ambiental. Sendo ainda necessário considerar que se trata de materiais abundantes e de baixo custo, pois são descartados. Podem ser utilizados ao natural, não necessitando de prévio tratamento químico de ativação, sendo rápidos na conversão do Cr(VI) a Cr(III) e com capacidade de remoção do Cr(III). A necessidade de tempo de contato é compatível aos demais bioissorventes referenciados e causa poucos efeitos ao ser utilizado em dosagens mais elevadas.

Shukla e Vankar (2012) testaram a folha da araucária para a remoção de Cr(VI) e consideraram este bioissorvente eficiente e barato na remoção de cromo hexavalente em águas naturais e efluentes. Neste estudo também não foi avaliada a concentração de Cr(III).

De acordo com CREA-RS (2012) o programa de educação ambiental Gralha Azul da Secretaria do Meio Ambiente do Rio Grande do Sul está realizando a semeadura da *Araucaria angustifolia* através de avião. O programa chamado “chuva de pinhões”, neste ano de 2012, utilizou 1.600 kg de pinhões e para o ano de 2013 pretende ampliar a semeadura para 20.000 kg de pinhões. Através de ações deste tipo, que incentivam a manutenção da biodiversidade, ainda é possível associar a utilização das falhas ou escamas secas da araucária em processos de tratamento de efluentes.

No entanto, ainda pouco se conhece sobre os resíduos da araucária e como sua composição e características influenciam no desempenho de remoção de metais.

3.3.2 O eucalipto

O *Eucalyptus sp.*² (Figura 3.11a) é um gênero arbóreo exótico utilizado na silvicultura, caracterizado não apenas pela fácil adaptação a diferentes climas, mas também pela tendência ao crescimento acelerado. Sua importância no setor madeireiro vem crescendo a cada ano (Hack, 2009). É uma árvore bastante versátil e com inúmeras aplicações industriais. Algumas espécies são utilizadas para a produção de celulose; de outras, são extraídos óleos essenciais com os quais são fabricados produtos de limpeza, alimentícios, perfumes e remédios.

No Brasil existem extensas áreas plantadas, sendo que algumas das espécies têm ganhado uma importância econômica relevante, devido ao fato de crescerem rapidamente e serem muito utilizada para produzir pasta de celulose, usada na fabricação de papel, carvão vegetal e madeira (Embrapa, 2003). O

² O termo *sp.* indica que trata-se de todas as espécies do gênero *Eucalyptus*.

cultivo de florestas exóticas é imprescindível à preservação das matas, pois atualmente o país ainda consome maior quantidade de madeiras provenientes de árvores nativas, com um consumo relativamente pequeno de matéria-prima resultante das florestas plantadas (Hack, 2009).



Figura 3.11 – Árvore *Eucalyptus sp.* adulta (a) e tronco com cascas (b).

Fonte: Embrapa (2003).

As espécies mais cultivadas no Brasil são *Eucalyptus saligna*, *Eucalyptus urophila* e *Eucalyptus grandis*. De acordo com Vital (2007) apud Hack (2009), o *Eucalyptus grandis* é a espécie de eucalipto com o crescimento mais rápido, uniforme e por isso bastante utilizado na produção de postes de energia elétrica (Vidor et al, 2010) e na construção civil.

A casca (Figura 3.11b) do eucalipto é continuamente perdida. Nas árvores de casca lisa, praticamente toda a casca cai, deixando uma superfície de textura plana. Nas árvores de casca rugosa, o ritidoma (tecido morto que se esfolia por placas) persiste agarrado ao caule enquanto vai secando e se desprendendo lentamente (Aracruz Celulose, 2008). A casca na árvore tem funções de proteção e

de fisiologia, funciona como um manto protetor que cobre todo o tronco, os ramos e raízes. Devido a esses compostos de proteção à integridade da planta as cascas são compostos de baixa degradabilidade (Foelkel, 2010).

A forma de se encarar economicamente a casca das árvores dos eucaliptos tem variado com o tempo. Inicialmente, ela foi considerada como um resíduo ou como um fator de aborrecimento nos processos industriais. A seguir, durante os anos 1970, com a antevisão de possível falta de fibras para o setor papelero, foi colocada como uma provável matéria prima fibrosa, embora de segunda categoria. Até mesmo patentes foram requeridas para garantir a utilização da casca de uma forma ou de outra. Em um novo momento, com a crise energética intensificando-se, a casca foi considerada como um combustível barato e oportuno. Além de se resolver o problema de “acúmulo do resíduo” nas fábricas, permitia-se obter energia a partir de um combustível barato, embora também de segunda categoria. O momento atual privilegia a ecologia e a sustentabilidade florestal (Foelkel, 2010).

A colheita da madeira é realizada em etapas abrindo espaço para que as últimas árvores derrubadas adquiram um maior porte, estas primeiras retiradas de madeira no meio florestal são denominadas desbastes. Os desbastes ocorrem em três etapas, a primeira com 4 anos, onde são retiradas lenhas ou escoras, a segunda em 8 anos, com a retirada de lenhas, postes e toretes e a terceira em 12 anos de desenvolvimento retirando lenha, postes, toretes e toras. O corte final é realizado com 16 – 17 anos para a retirada de lenhas, toretes e toras (Hack, 2009).

As espécies comerciais de eucaliptos de reflorestamento possuem entre 10 a 18 % de seu tronco comercial como sendo de casca. As árvores clonais melhoradas geneticamente para alto incremento volumétrico mostram entre 9 a 12 % de casca em volume (Foelkel, 2010).

Quantidades significativas de cascas do eucalipto são deixadas nos locais, tanto durante os anos de crescimento das árvores, como na colheita o que torna necessários estudos sobre o reuso destes resíduos.

O descascamento implica em algumas vantagens, por exemplo, qualidade da matéria-prima, e também em desvantagens. A principal das desvantagens é responder à pergunta “o que se fazer com a casca removida?” Essa quantidade de casca removida é fenomenal. Em uma fábrica produzindo 2000 toneladas de celulose por dia, o volume de “casca sólida” que entra na mesma é de quase $1000 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$ (ou mais de 300 toneladas secas dia^{-1}). Só que essa casca se fragmenta e aumenta enormemente em volume, devido aos pedaços gerados. Esse volume de “cavacos de casca” ou casca fragmentada atinge então cerca de 2000 a 2500 metros cúbicos na forma de pilha de casca e cavacos das perdas de madeira (Figura 3.12), e isso diariamente. Ao mesmo tempo, desde que a casca se umedece devido a lavagem das toras, o peso de casca úmida também aumenta significativamente (Foelkel, 2010).



Figura 3.12 – Cascas de eucalipto após o descascamento das árvores. Fonte: Foelkel (2010).

Entre as propostas de uso das cascas de eucalipto destaca-se o estudo de Stappe e Balloni (1988), que testaram a lama de cal, a cinza e a casca de

eucalipto, três possíveis resíduos das indústrias de celulose, como corretivos e/ou fonte de nutrientes em um solo arenoso de baixa fertilidade com *Eucalyptus grandis*. Aos 37 meses, a lama de cal nas dosagens de 2, 4 e 6 t ha⁻¹ proporcionou incrementos, expressos em termos de volume cilíndrico, da ordem de 18, 36 e 49%, respectivamente em relação à testemunha. A cinza, nas mesmas dosagens, aumentou a produção em 15, 22 e 17% respectivamente. A casca, nas dosagens de 10, 20 e 30 t/ha, causou um efeito depressivo aos 13 meses, igualando-se à testemunha aos 37 meses. O estudo concorda com dados de caracterização da casca de eucalipto de Santos et al. (2011) que demonstraram que os extratos aquosos oriundos dessa biomassa são bastante ácidos.

Ghodbane et al. (2008) testaram a eficiência da casca do eucalipto para a remoção de cádmio de soluções aquosas. O estudo mostrou que em diferentes condições experimentais em testes de bateladas o carregamento máximo foi de 14,53 mg g⁻¹ à 20°C e de 16,47 mg g⁻¹ à 50°C.

Um estudo com dez anos de observações numa microbacia de 286 hectares (189 ha de eucalipto e 89 ha de floresta nativa) demonstrou a ocorrência de 204 espécies de aves. Destas, 85 usavam os recursos da floresta de eucalipto e os da mata nativa, existindo indivíduos que incluíam os talhões de eucalipto nos seus territórios. Mais importante ainda é o fato de que a curva de acumulação de espécies é igualável a de outras áreas de florestas tropicais da América do Sul e Central. O número de espécies encontradas nas redes foi de 75 por cada 550 capturas. Isto é mais do que se constata nas florestas naturais ao redor de Manaus. Evidentemente, a colheita da madeira ocasiona transtornos na população que, nesse lapso, retorna ao mato original ou a talhões de eucalipto em crescimento, ainda que o espaço aberto abrigue outro grupo de espécies. O que o estudo demonstra é que o cultivo de eucalipto, quando é bem feito e respeitando a legislação florestal, está muito longe de ser um esterilizador biológico. Outros estudos provam que, os plantios de eucalipto corretamente

manejados podem ser um bom aliado da conservação da natureza. Em floresta de eucalipto já foi encontrada uma família de pumas (suçuaranas), bem resguardada. É muito duvidoso que fatos como esse se constatem nos milhões de hectares cultivados com soja, cana ou algodão no Brasil, inclusive na perspectiva de que se respeite a legislação, o que não é o caso. Com efeito, unicamente os pesticidas utilizados nestes cultivos já envenenariam as aves e demais animais (Antas e Almeida, 2003).

Estudos revelam que no cultivo do eucalipto, o controle químico é usado somente em duas situações: no controle de plantas daninhas, durante a fase inicial de desenvolvimento dos plantios, até o 2º ano, e quando o ataque de pragas ou doenças causa perdas que se aproximam do nível de dano econômico (calculado de acordo com a relação entre o custo de controle e o prejuízo causado pelo agente de dano). Assim, no controle de pragas e doenças do eucalipto normalmente não se aplicam defensivos agrícolas de forma preventiva. Esse procedimento é bastante diferente do que é realizado para inúmeras outras culturas agrícolas no Brasil. Culturas como café, batata, morango e tomate, entre outras, fazem uso da aplicação preventiva de defensivos, em grandes quantidades (Aracruz, 2011).

3.3.3 O pinus

O *Pinus sp.*³ (Figura 3.13a), árvore nativa geralmente do hemisfério norte do planeta, são pinheiros que se desenvolvem com sucesso e se reproduzem em regiões que muitas plantas não conseguiriam e, ainda, de forma rápida e eficiente, adaptando-se perfeitamente às condições em que se encontram. No caso do Brasil, por serem tolerantes ao frio e pouco exigentes em fertilidade do solo, conseguem se adaptar a muitas condições ambientais adversas,

³ O termo *sp.* indica que trata-se de todas as espécies do gênero *Pinus*.

sobressaindo-se em termos competitivos. Isto, ainda sem contar com as qualidades físico-químicas e mecânicas da madeira, bastante apreciada para a serraria.

A produção brasileira de resina, quase toda de *Pinus elliottii*, teve início no fim dos anos 1970, tornando-se o maior produtor na América do Sul. Atualmente, estima-se uma produção anual de 65.000 t, consumida, em sua maioria, no mercado interno. Uma pequena parte já está sendo destinada à exportação. Esta variedade cresce mais do que *Pinus taeda* em regiões da baixa altitude como na planície costeira de toda a Região Sul, desenvolvendo-se bem, mesmo em solos com lençol freático próximo à superfície (solos de banhado). Isto permite o seu plantio e produção de madeira em áreas marginais onde outras espécies não têm condições de sobreviver, oferecendo, assim, oportunidade de otimizar a produtividade nas propriedades rurais (Shimizu, 2005).



Figura 3.13 – Árvore *Pinus sp.* adulta (a) e pinha (b). Fonte: Pinusletter (2008).

A demanda de madeira está crescendo mundialmente e o pinus, por todas suas vantagens, é cada vez mais plantado no Brasil para suprir essa necessidade (Pinusletter, 2008). A Figura 3.13b mostra a pinha do pinus.

Os cones (pinhas) ou estróbilos femininos são formados por numerosos macrosporófilos pequenos sustentados por escamas protetoras externas. Dentro desses cones estão as sementes do pinus que são de tamanho variável, de 2 a 15 mm de comprimento com 2 a 10 mm de largura (geralmente é mais ou menos do tamanho de um grão de arroz). A abertura dos frutos ou cones libera as sementes e, no caso dos cones de pinus, a abertura ocorre pela perda de umidade (Suassuna, 2011).

Os pinus, quando cortados, não rebrotam; o maciço é explorado, para madeira e lenha, uma vez só. Os desbastes (cortes periódicos) são realizados de maneira a dar às árvores não abatidas condições de desenvolvimento. Nos desbastes obtém-se matéria-prima para celulose, postes, estacas, etc e no final do ciclo, as árvores restantes constituem-se no material mais valioso, que se destinará às serrarias. O pinus permite um primeiro desbaste já aos 6 ou 7 anos, quando as árvores estão com mais ou menos 5 m de altura e uns 12 cm de diâmetro; aos 10 ou 15 anos pode ser usado na extração de resinas. As árvores usadas para extração de resinas podem ser usadas para outra finalidade também. Muitas vezes o pinus já permite o corte para madeira aos 15 anos (Suassuna, 2011).

Assim como outros cultivos, como por exemplo, o eucalipto, a silvicultura de pinus produz quantidades significativas de resíduos que são deixados nos locais, tanto durante os anos de crescimento das árvores, como na colheita o que torna necessários estudos sobre o reuso destes resíduos. No caso do pinus, o principal resíduo são as pinhas e as folhas secas (Park et al., 2011) que caem ao longo de todo o ano.

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 biossorvente de 1 g L⁻¹ e pH 1,0. Os testes foram realizados em batelada, com velocidade de agitação de 150 rpm e temperatura de 25°C. Para estas condições, o máximo de adsorção foi de 122 mg g⁻¹ e 81 % de eficiência de remoção. Testes com concentração inicial de Cr(VI) de 300 mg L⁻¹ o máximo de adsorção foi 202 mg g⁻¹ e 67 % de eficiência de remoção.

Em outros estudos Uzun et al. (2003) testaram a remoção de chumbo de soluções aquosas com a biomassa do *Pinus sylvestris*. Os resultados apontam que na dose de 4 g L⁻¹ de biossorvente, com solução de chumbo inicial de 100 mg L⁻¹, em pH 4, com agitação de 150 rpm, por 1 h de contato se obtêm um carregamento de 11,4 mg g⁻¹.

Can et al. (2006) testaram o uso do *Pinus sylvestris*, para remoção de níquel de soluções aquosas. As condições otimizadas foram pH 6,17; dose de biossorvente de 18,8 g L⁻¹ e concentração inicial de níquel na solução de 11,17 mg L⁻¹. Nestas condições, o estudo revelou que o pinus remove 99,91 % de níquel e apresenta carregamento de 3,1 mg g⁻¹.

Park et al. (2011) utilizaram folhas secas do pinus para testar a remoção de Cr(VI) e cromo total em soluções aquosas. Estes estudos avaliaram a influência do pH, temperatura e tempo de contato na eficiência de remoção do cromo. Nas condições otimizadas a remoção de Cr(VI) foi de 100 % e de cromo total foi de 95 %.

De acordo com a Tabela 3.10 observa-se que 93 % da área florestada de espécies exóticas no Brasil têm predominância do eucalipto e do pinus. Sendo ainda o eucalipto a espécie mais utilizada nos florestamentos e este apresenta aumento entre os anos de 2007 e 2009 (Pereira, 2003).

Tabela 3.10 – Variação das áreas de florestamentos (hectares) de espécies exóticas no Brasil entre 2007 a 2009. Fonte: ABRAF - Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas. Adaptação Anuário Estatístico 2008 e 2010.

Gêneros	2007		2009		Variação %
	Área (ha)		Área (ha)		
	Plantada	%	Plantada	%	
Pinus	1.808.336	30	1.794.720	26	-1
Eucalipto	3.751.867	63	4.515.730	67	17
Outras	425.194	7	472.050	7	10
Total	5.985.397	100	6.782.500	100	12

O emprego de produtos químicos para a eliminação de ervas daninha aumenta progressivamente. Isto se deve, principalmente, à falta e, conseqüentemente, o elevado custo da mão de obra no meio rural. Embora esse aumento de utilização de herbicidas no setor agrícola seja notório, no meio florestal é uma prática muito pouco usada (Suassuna, 2011).

Cabe ainda destacar que o efetivo aproveitamento de resíduos florestais poderá estimular a manutenção da biodiversidade e o manejo sustentável, pois a utilização de um material que é um resíduo, em atividades de controle ambiental, como por exemplo, na remoção de cromo em efluentes líquidos dá utilidade nobre a um material que seria descartado.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais foram desenvolvidos através de ensaios e análises de caracterização dos resíduos florestais da araucária, eucalipto e pinus utilizados como bioissorventes neste estudo. Os métodos utilizados para efetuar os testes de remoção do cromo foram feitos por batelada, fluxo contínuo e sistema misto, a fim de comparação com as técnicas industriais utilizadas atualmente. O sistema misto constitui-se de uma etapa inicial em batelada e posteriormente etapas sucessivas em colunas de fluxo contínuo. Os ensaios e análises de caracterização e os testes de remoção de cromo foram avaliados de forma comparativa com carvões ativados comerciais.

O tratamento dos dados foi feito através de comparação do desempenho dos bioissorventes em soluções sintéticas e efluente industrial utilizando sistemas em batelada, fluxo contínuo e misto. As informações de desempenho foram comparadas aos valores do CONAMA (2011) e CONSEMA (2006), que estabelecem limites para cromo hexavalente e trivalente, assim como outros parâmetros de qualidade do efluente final a ser descartado.

4.1 Preparo dos materiais bioissorventes

Os materiais bioissorventes utilizados no estudo são provenientes de resíduos florestais da araucária (*Araucaria angustifolia*), do pinus (*Pinus elliottii*) e do eucalipto (*Eucalyptus sp.*). Do eucalipto foi utilizada a casca do tronco, e da araucária e do pinus foram utilizadas as pinhas. As pinhas do pinus foram

utilizadas inteiras e das pinhas da araucária foram utilizadas apenas as falhas ou escamas secas, onde não houve formação do pinhão.

As pinhas da araucária foram obtidas em junho e julho/2009 no Pró-Mata (São Francisco de Paula-RS, coordenadas 29° S, 50° W). Em abril e agosto/2010 e maio/2012 foram compradas em Capela da Luz (Vacaria-RS, coordenadas 28° S, 50° W).

As pinhas do pinus foram coletadas em abril/2009 e agosto/2011 no Campus da PUCRS (Porto Alegre-RS, coordenadas 30° S, 51° W).

As cascas do eucalipto foram coletadas em março/2008 e abril/2012 em um horto florestal (Capivari do Sul-RS, coordenadas 30° S, 50° W). E em abril/2011 em outro horto florestal (Guaíba-RS, coordenadas 30° S, 51° W).

Todos os materiais bioSORVENTES foram submetidos à secagem na temperatura de 80°C por 24 h em estufa (Marca De Leo modelo MDH), triturados em um liquidificador industrial (Marca Visa modelo LO 4.0) e peneirados a fim de obter pó com tamanhos de partículas conhecidos. Após o preparo, o material foi estocado em frascos plásticos fechados e armazenado em local escuro, com temperatura ($23\pm 3^\circ\text{C}$) e umidade ($50\pm 10\%$) controladas.

Para a verificação da armazenabilidade da araucária, visto que este bioSORVENTE só está disponível em grandes quantidades nos meses de maio a julho, o material foi estocado pelo período de um ano e posteriormente avaliado seu desempenho como bioSORVENTE de cromo em soluções sintéticas. O material estocado foi submetido a outras três diferentes formas de preparo e armazenagem. Na Tabela 4.1 é apresentada a forma de preparo e armazenamento as quais foram submetidos os materiais. O ambiente controlado refere-se às condições do laboratório, com temperatura de $23\pm 3^\circ\text{C}$ e umidade $50\pm 10\%$. O ambiente não controlado refere-se às condições ambiente fora do

laboratório, onde as amostras ficaram sujeitas a variações de temperatura e umidade ao longo das quatro estações do ano.

Tabela 4.1 – Disposição da araucária quanto à forma de preparo e armazenamento.

<i>Material</i>	<i>Secagem</i>	<i>Armazenamento</i>
1	Sim	Ambiente controlado
2	Sim	Ambiente não controlado
3	Não	Ambiente controlado
4	Não	Ambiente não controlado

Como comparativo na caracterização e desempenho dos materiais bioSORVENTES desse estudo, foram utilizados quatro diferentes tipos de carvões ativados comerciais.

Nos ensaios e análises de caracterização, foi escolhido o carvão ativado granulado comercial CVS – ativado com vapor, marca Synth p.a. Este carvão foi utilizado após trituração, peneiramento (100% com partículas < 250 μm) e lavagem com água deionizada (10 g L⁻¹ e 4 ciclos de 5 h de agitação orbital de 120 rpm a temperatura ambiente de 23 \pm 3°C). A ficha de análise do CVS está apresentada no anexo A.

Nos testes de remoção de cromo, em batelada, das soluções sintéticas e do efluente industrial foram escolhidos os carvões ativados comerciais em pó CVB – ativado com vapor (Brascarbo CarboActiv V Plus; 99,73% com partículas < 44 μm) e CQC – ativado com ácido fosfórico (Clarimex 061 CAE Plus; 88,40% com partículas < 44 μm) ambos utilizados como recebidos. As fichas de análise dos carvões CVB e CQC estão apresentadas nos anexos B e C.

Nos testes de remoção de cromo, em fluxo contínuo, das soluções sintéticas e do efluente industrial foi escolhido o carvão ativado granulado – CAG ativado com vapor e com granulometria entre 0,6 e 2,5 mm, utilizado conforme recebido. A ficha de análise do CAG está apresentada no anexo D.

Na Tabela 4.2 são apresentadas as siglas utilizadas para os bioissorventes e carvões ativados comerciais, bem como seus tratamentos testados neste estudo.

Tabela 4.2 – Códigos dos materiais bioissorventes e carvões ativados comerciais utilizados.

Materiais	Não lavados	Lavagens		
		Meio ácido	Meio natural	Meio básico
Araucária	A	ALA	ALN	ALB
Eucalipto	E	ELA	ELN	ELB
Pinus	P	PLA	PLN	PLB
Carvão ativado Synth	CVS	-	CVSLN	-
Carvão ativado Brascarbo	CVB	-	-	-
Carvão ativado Clarimex	CQC	-	-	-
Carvão ativado granulado	CAG	-	-	-

Os bioissorventes foram testados sob forma de pó não lavado e pó submetido à lavagem com água deionizada (pH 6), solução de hidróxido de potássio 0,1 mol L⁻¹ (pH 12) ou solução de ácido sulfúrico 0,05 mol L⁻¹ (pH 2). A escolha da base se deve ao teste de quantificação dos sítios ácidos (Titulação de Boehm) que é feito com os extratos em KOH. Já a escolha do ácido se deve ao efluente industrial que possui H₂SO₄ em sua composição.

As lavagens foram feitas através do contato entre 2 g do bioissorvente com 200 mL do líquido de lavagem (dosagem de 10 g L⁻¹). As lavagens foram realizadas em ciclos de 5 h sob agitação orbital de 120 rpm em mesa agitadora (Marca Nova Ética modelo 109) a temperatura ambiente de 23±3°C. O material foi filtrado em papel de filtro quantitativo, seguido por reposições de 200 mL de extrator para obtenção dos extratos de 2°, 3° e 4° lavagens.

4.2 Caracterização dos bioissorventes

Os sólidos originais, os sólidos lavados com a água deionizada e com as soluções de KOH e H₂SO₄, os extratos obtidos das lavagens, os sólidos após bioissorção do cromo e também o produto da queima/incineração dos bioissorventes carregados com cromo, foram caracterizados conforme os ensaios e análises apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Ensaios e análises de caracterização dos bioissorventes e dos carvões ativados comerciais.

	Ensaio / Análise	Finalidade
Sólido	Área superficial (BET)	Capacidade adsortiva
	Análise imediata – umidade, cinzas, matéria volátil, carbono fixo	Composição – matéria orgânica (por diferença)
	Análise elementar – C, H, N	Composição
	Retenção de água	Área superficial em meio aquoso
	Inchamento	Avaliar expansão do leito
	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 orgânicos
	Titulação de Boehm	Identificação de grupos funcionais
	Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS)	Especiação dos metais ligados ao material
	Difração de Raios X (DRX)	Cristalinidade e mineralogia
	Fluorescência de Raios X (FRX)	Quantificação dos elementos
	Análise térmica (TGA)	Comportamento durante o processo de queima
	Extrato	pH
Condutividade elétrica		
Ponto de Carga Zero (PCZ)		Comportamento ácido-base
Cor		Interferências após adsorção
Absorção por espectroscopia molecular eletrônica Ultravioleta – Visível (UV – VIS)		Grupos cromóforos e estimativa de matéria orgânica
Polifenóis		Identificação de grupos antioxidantes
Demanda Química de Oxigênio (DQO)		Carga orgânica
Carbono orgânico e inorgânico (COT e Ci)		Balanço de carga carbonácea
Compostos por cromatografia iônica (CI)		Cátions inorgânicos e ânions orgânicos e inorgânicos

* entre parênteses abreviaturas

A caracterização dos materiais biossorventes foi feita na PUCRS nos laboratórios LAPA – Lab. De Processos Ambientais da Faculdade de Engenharia e LQAmb – Lab. de Química Analítica Ambiental da Faculdade de Química. Também foram feitos testes de caracterização e remoção de cromo trivalente em conjunto com o Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Catálise – INCT do Departamento de Química da UFSC.

As imagens obtidas por MEV e as análises por EDS foram realizadas no CEMM – Centro de Microscopia e Microanálises da PUCRS. As análises de TGA foram feitas no Lab. de Caracterização de Materiais da Faculdade de Química da PUCRS. A quantificação de metais por ICP-MS foi feita no INTOX – Instituto de Toxicologia da PUCRS.

As análises de área superficial BET e a quantificação de elementos por FRX foram feitas na UFRGS no Laboratório de Tecnologia Mineral Ambiental do PPGEMM. 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 biossorvente araucária foi feita por XPS no LASIS – Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas da UFRGS. As análises por DRX foram feitas na CIENTEC – Fundação de Ciência e Tecnologia.

Os equipamentos e métodos analíticos utilizados na caracterização dos biossorventes e dos carvões ativados estão apresentados na Tabela 4.4.

Os extratos obtidos das lavagens dos biossorventes e do carvão CVS foram testados como redutores de cromo(VI) a cromo(III) colocando-os em contato direto, sob agitação, com soluções aquosas de cromo(VI) em pH ajustado para 2. Em tempos pré-estabelecidos, alíquotas foram retiradas para análises de caracterização (Tabela 4.7).

Tabela 4.4 – Equipamentos e métodos analíticos utilizados para caracterização dos biossorventes e dos carvões ativados comerciais.

Caracterização	Equipamento	Método analítico
Análise imediata	Estufa De Leo MDH Mufla Lavoisier 440d	Gravimetria – 105°C e 550°C NBR 10664
Análise elementar	LECO TRUSpec CHN	ASTM D5373
Análise térmica (TGA)	SDT Q600 TA Instruments	T até 1000°C; 20°C min ⁻¹ ; atm oxidativa
BET	Quantachrome Autosorb Automated Gás Sorption System Report	Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ 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
DQO	-	NBR 10357 – Refluxo aberto – titulométrico
DRX	Bruker – modelo D8 Advance	Tubo de cobre (k_{α} 1,5406 Å)
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
FRX	Ominian PANalytical	Amostras em pó dispostas em porta-amostra
Inchamento	-	Variação de volume após contato por 24h com água deionizada em repouso
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
PCZ	Mesa agitadora Nova Ética – mod. 109	Método dos 11 pontos
Polifenóis	Espectrofotômetro Micronal B442	Método Folin-Ciocalteu
Retenção de água	Mesa agitadora Nova Ética – mod. 109	Variação de massa após contato com água deionizada e agitação por 16h
Titulação de Boehm	Bureta automática Brand	Goertzen et al. (2010)
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 APHA – método 3910B
XPS	Estação Omicron	Opera com uma câmara de análise em ultra-alto vácuo e fonte de raios X duplo ânodo (Al e Mg)

Para uma avaliação mais detalhada do tratamento com bioissorventes, testes de toxicidade foram realizados em duas amostras codificadas como A e B. A amostra A é o extrato do pinus após 24 h de contato da água deionizada com o pó do pinus com tamanho de partícula menor que 250 μm , na dosagem de 15 g L⁻¹ sem ajuste de pH e agitação de 120 rpm. A amostra B é o efluente industrial após tratamento para remoção do cromo total com o pó não lavado do pinus. O tratamento necessitou de 15 g L⁻¹ de pinus com tamanho de partículas menores que 250 μm , com ajuste de pH 2 (remoção de Cr(VI)) e pH 5 (remoção de Cr(III)) e agitação de 120 rpm por 24 h. Nessas condições, as concentrações de Cr(VI) e Cr(III) ficaram abaixo dos limites de detecção dos métodos de quantificação. O organismo teste utilizado foi a *Daphnia similis* e o objetivo foi de avaliar os efeitos tóxicos agudos das amostras sobre a imobilidade deste microcrustáceo. O pinus foi o escolhido para o teste de toxicidade, pois foi o bioissorvente que demonstrou o melhor desempenho nos testes de remoção de cromo total nos testes em batelada. Esses testes foram realizados pelo Laboratório Bioensaios (Viamão-RS) seguindo metodologia padrão (OECD *Method* 202). Para avaliação dos resultados de toxicidade foi utilizada a Resolução CONSEMA N° 129 (2006).

Os critérios de conformidade que os bioissorventes devem atender como requisitos de aplicação na remoção de cromo também foram avaliados utilizando ensaios e análises (Tabela 4.5).

4.3 Reagentes, soluções e efluentes industriais

Os testes de bioissorção foram realizados primeiramente com soluções de cromo(VI) e cromo(III) preparadas em laboratório e posteriormente com efluente industrial. As soluções contendo cromo(VI) e cromo(III) foram preparadas a partir dos sais de grau analítico K₂Cr₂O₇ (Reagen; 99 %) e CrCl₃ 6H₂O (Merck; 99 %). Soluções estoque de 1000 mg L⁻¹ de cromo(VI) e cromo(III) foram preparadas com

água deionizada (pH 6; condutividade $0,001 \text{ mS cm}^{-1}$) e diluídas para as diversas concentrações utilizadas nos testes de remoção de cromo e também para as diluições das soluções de calibração.

Tabela 4.5 – Equipamentos e métodos analíticos utilizados para avaliação dos critérios de conformidade dos biossorventes e dos carvões ativados comerciais.

Conformidade	Equipamento	Método analítico
Validade	-	Testes de desempenho após armazenamento em ambiente controlado e não controlado de temperatura e umidade
Tamanho de partículas	Agitador eletro-magnético com conjunto de peneiras de inox	Granulometria NBR 12075
Umidade e cinzas	Estufa De Leo MDH Mufla Lavoisier 440d	Gravimetria – 105°C e 550°C NBR 10664
pH	Medidor Novatécnica	Eletrometria ASTM D6851
Solúveis em água	Estufa De Leo MDH	Gravimetria – 105°C ASTM D5029
Adsorção de iodo	-	Titulometria NBR 12073
Adsorção de azul de metileno	Espectrofotômetro Micronal B442	Método Colorimétrico Uso de λ de 645 nm para quantificação do corante azul de metileno Caminho ótico de 1 cm
Poder calorífico	SDT Q600 TA Instruments	T até 1000°C ; $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$; atm oxidativa
UV 254nm	HP 8435 UV-VIS Spectroscopy System com lâmpadas de deutério e tungstênio	Uso de λ de 254 nm para quantificação de matéria orgânica Caminho ótico de 1 cm APHA – método 3910B

Todos os frascos e vidrarias utilizados neste trabalho foram previamente lavados com detergente neutro a 5% (EXTRAN[®]) e, em seguida, descontaminados com solução de HNO_3 10% v/v por 120 horas ou em solução de HNO_3 50% v/v por no mínimo 24 horas. Após, os frascos foram lavados e enxaguados várias vezes com água deionizada.

Neste estudo, foi utilizado efluente bruto de galvanoplastia, proveniente das lavagens das peças submetidas aos banhos de cromatização (deposição de cromatos). O efluente contém predominantemente cromo(VI), e em menores concentrações, cromo(III). As amostras de efluentes para os testes de remoção de cromo foram coletadas diretamente na entrada da estação de tratamento de efluentes da fábrica⁴, em frascos plásticos de 5 L, transportadas até o laboratório em caixas de isopor com gelo e mantidas sob refrigeração até a execução dos testes e análises.

A Tabela 4.6 apresenta a caracterização das amostras de efluente industrial utilizadas nos testes de biossorção de cromo. A caracterização das demais amostras coletadas está apresentada no anexo E.

Os efluentes industriais e as soluções de cromo(VI) e (III) foram caracterizados através de parâmetros físico-químicos. Os métodos analíticos empregados (Tabela 4.7) seguiram as normas da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas).

Tanto no efluente industrial como nas soluções preparadas de cromo foram monitorados, além das concentrações iniciais e finais de cromo(VI) e cromo(III), parâmetros que quantificam compostos solubilizados e carga orgânica, antes e após o processo de biossorção proposto neste estudo. Este monitoramento serviu como base para a otimização do processo de tratamento de cromo por biossorção com vistas ao atendimento aos limites ambientais.

⁴ A indústria metalúrgica que forneceu o efluente industrial 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.

Tabela 4.6 - Caracterização dos efluentes industriais de galvanoplastia utilizados nos testes de bioissorção de cromo.

Parâmetros	Coleta 1	Coleta 2	Coleta 3
pH	2,24	6,35	1,80
Oxigênio dissolvido (mg O ₂ L ⁻¹)	4,21	5,08	0,90
Condutividade (mS cm ⁻¹)	4,31	6,71	6,26
Cor (mg Pt-Co L ⁻¹)	200	160	40
Turbidez (NTU)	3,56	23,4	0,26
Absorção UV _{254nm} (cm ⁻¹)	1,106	1,41	5,15
DBO ₅ (mg O ₂ L ⁻¹)	< 1	nm	nm
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	74	1.078	220
Cromo(VI) (mg L ⁻¹)	21,05	34,0	50,0
Cromo(III) (mg L ⁻¹)	8,48	36,0	24,0
Cromo total (mg L ⁻¹)	29,53	70,0	74,0
Níquel (mg L ⁻¹)	< 0,1	0,18	0,42
Ferro total (mg L ⁻¹)	2,7	2,78	36,20
Sódio (mg L ⁻¹)	nm	582	16,45
Alumínio (mg L ⁻¹)	nm	7,90	5,71
Chumbo (mg L ⁻¹)	nm	1,38	0,51
Zinco (mg L ⁻¹)	nm	3,25	7,73
Cobre (mg L ⁻¹)	nm	0,62	3,39
Magnésio (mg L ⁻¹)	nm	1,12	3,23
Manganês (mg L ⁻¹)	nm	0,12	0,26
Potássio (mg L ⁻¹)	nm	nd	10,98
Cálcio (mg L ⁻¹)	nm	nd	12,29

nm – não medido; nd – não detectado

4.4 Experimentos de bioissorção

Os experimentos de bioissorção em batelada foram realizados com soluções contendo cromo(VI) e posteriormente com efluente industrial. Testes em batelada

também foram realizados com soluções de cromo(III) para os estudos cinéticos e de equilíbrio.

Tabela 4.7 – Métodos analíticos empregados nas análises físico-químicas de caracterização dos efluentes e das soluções sintéticas de cromo.

Parâmetro	Equipamento		Método analítico
Cromo total	EAA Varian AAS 55		FAAS - Espectrometria de Absorção Atômica com chama redutora de ar/acetileno (99,99% Air Products)
Cromo(VI)	Espectrofotômetro Micronal B442		Método colorimétrico da difenilcarbazida NBR 13738
Cromo(III)	-		Por diferença entre cromo total e cromo(VI)
Varredura de metais	ICP-MS Agilent 7770X		Geração do plasma com argônio comercial (99,999% (White Martins))
Absorção UV VIS	Espectrofotômetro Biospectro SP220		Intervalo de 200 à 1100 nm e uso de λ de 254 nm para quantificação de matéria orgânica; Caminho ótico de 1 cm APHA – Método 3910B
pH	Medidor Gehaka PG1800		Método potenciométrico NBR 9251
Condutividade elétrica	Medidor Quimis Q485M		Método da cela de condutividade NBR 10223
Demanda Química de Oxigênio-DQO	-		Refluxo aberto – titulométrico NBR 10357
Demanda Bioquímica de Oxigênio-DBO	Incubadora Temp TC500	Polilab Control	Método da incubação (20°C, cinco dias) NBR 12614
Oxigênio dissolvido	Oxímetro Q758P	Quimis	Eletrodo de membrana MB 3030
Cor	Colorímetro Nessler Quanti 200	Polilab	Comparação visual NBR 13798
Turbidez	Turbidímetro Digimed DM-C2		Método nefelométrico MB 3227

Os testes em fluxo contínuo foram otimizados com coluna de carvão ativado granulado – CAG e a melhor condição encontrada foi testada com os três biossorbentes separadamente. Os testes de fluxo contínuo foram realizados com soluções contendo cromo(III).

Os testes em sistema misto foram realizados com a combinação entre o método em batelada e o método de fluxo contínuo, os testes foram realizados com soluções contendo cromo(VI) e também com o efluente industrial.

4.4.1 Biossorção em batelada

Os testes foram realizados com o pó dos biossorventes araucária, eucalipto e pinus e também com os carvões CVB e CQC. Também foram realizados testes com o pó dos biossorventes após lavagem em meios neutro, ácido e básico. A avaliação da remoção de cromo(VI) e cromo(III) foi realizada utilizando soluções sintéticas e também efluente industrial. As condições dos testes estão apresentadas na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Condições utilizadas nos ensaios de redução de cromo(VI) e remoção de cromo(III) em soluções sintéticas e efluente industrial em batelada.

Parâmetros	Faixas
Dosagem de adsorvente (g L ⁻¹)	0,5 - 15
Tamanho da partícula do adsorvente (µm)	< 44 e < 250
Tempo de contato	15 minutos a 32 h
Velocidade de agitação (rpm)	120
pH nos testes de remoção de Cr(VI)	2,0
pH nos testes de remoção de Cr(III)	5,0
Temperatura (°C)	23 ± 3
Concentrações iniciais de cromo(VI) e cromo(III) (mg L ⁻¹)	<u>Soluções sintéticas</u> 10; 20; 30; 50 (faixa baixa) 100; 200 (faixa média) 400; 600; 800 (faixa alta) <u>Efluente industrial</u> 8 a 50

Foram utilizados 500 mL de soluções contendo o cromo(VI) ou cromo(III), colocados em contato com os bioissorventes ou carvões ativados e deixados em agitação de 120 rpm com agitador mecânico (Marca Fisaton modelo 711). Em tempos pré-estabelecidos, alíquotas foram retiradas para análises de caracterização (Tabela 4.7). O tempo de 15 minutos foi definido como o tempo mínimo necessário para a mistura do sólido (bioissorventes ou carvões) com o líquido (solução ou efluente) e mais o tempo de ajuste de pH.

As variações das condições para os testes de bioissorção em batelada foram definidas através de informações obtidas de estudos anteriores (Santos, 2007) e também conforme dados da literatura (Idrees et al, 2010). A fixação dos valores de pH foi feita através de testes preliminares de precipitação de cromo, em função do pH e da faixa de concentração das soluções utilizadas.

4.4.2 Bioissorção em fluxo contínuo

As colunas cilíndricas de vidro, com dimensões de 45 cm de altura e 3 cm de diâmetro, foram utilizadas nos testes de fluxo contínuo. Nas extremidades, essas colunas, possuem vidro sinterizado que permite somente a passagem de líquidos, ficando então o sólido aprisionado dentro da coluna em contato com o líquido que vai passando, em fluxo ascendente, em vazão controlada com bomba dosadora peristáltica (Marca Milan). Desta forma, o pó do bioissorvente ou carvão forma um leito.

A operação das colunas teve o início através da determinação da faixa das vazões mais adequadas para os testes de bioissorção, onde se verificou o tipo de leito mais adequado a este estudo.

Os testes de otimização (Tabela 4.9) em coluna de fluxo contínuo em leito fixo, foram realizados com o uso do carvão ativado granulado – CAG para remoção

de cromo(III). Os testes seguiram um planejamento fatorial que é baseado em princípios estatísticos, onde se pode 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 e Brasil, 2006).

Tabela 4.9 – Definição dos níveis das variáveis controláveis nos testes de remoção de cromo(III) com carvão ativado granulado (CAG) em fluxo contínuo.

<i>Variável</i>	<i>Níveis</i>	
	<i>Inferior (-)</i>	<i>Superior (+)</i>
Massa de adsorvente (g L ⁻¹)	10	20
Concentração inicial de Cr(III) (mg L ⁻¹)	17	34
Vazão (mL min ⁻¹)	4	8
pH	5	
Temperatura (°C)	23 ± 3	
Tamanho da partícula do sorvente (mm)	Faixa de 0,6 a 2,5	

As características de qualidade do experimento se referem à remoção do cromo que quanto maior for o carregamento melhor será o aproveitamento da coluna.

As variáveis controláveis no experimento foram massa de sorvente, concentração inicial de cromo(III) e vazão. Os parâmetros pH, tamanho de partículas e temperatura são variáveis fixas. Os níveis inferior (-) e superior (+), das variáveis controláveis estão especificados na Tabela 4.9. Para a determinação dos níveis das variáveis controláveis foram utilizados dados da literatura (Schneider, 2005 e Pereira et al, 2006) e também testes preliminares.

Após a definição dos níveis das variáveis controláveis e os valores das variáveis fixas, os experimentos foram definidos. Após o contato contínuo da solução com o CAG, em tempos pré-estabelecidos, alíquotas foram retiradas para análises de caracterização (Tabela 4.7). A melhor condição encontrada nos testes com CAG foi a escolhida para os testes com os bioissorventes.

4.4.3 Bioissorção em sistema misto

O sistema misto consiste em uma etapa inicial utilizando um bioissorvente em batelada e posteriormente etapas sucessivas em colunas de fluxo contínuo com os outros dois bioissorventes e por último o carvão ativado comercial. A Figura 4.1 apresenta fotos das etapas do sistema misto utilizado.

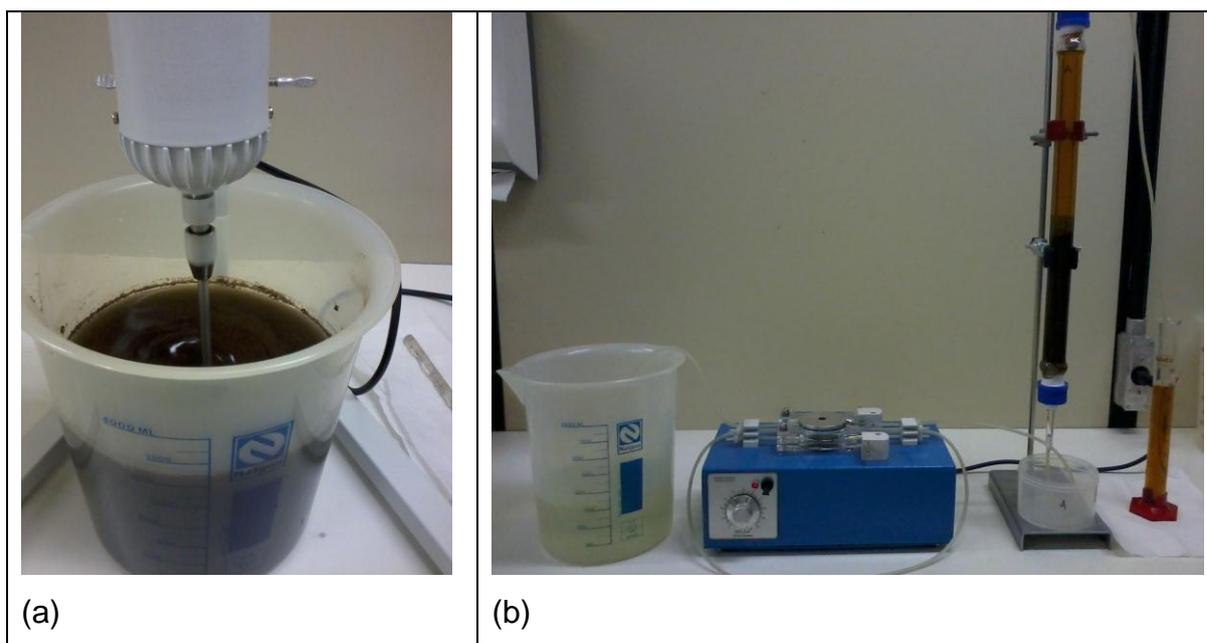


Figura 4.1: Fotos do processo de bioissorção de cromo em sistema misto (a) batelada (b) fluxo contínuo.

A Figura 4.2 apresenta o esquema completo do sistema misto.

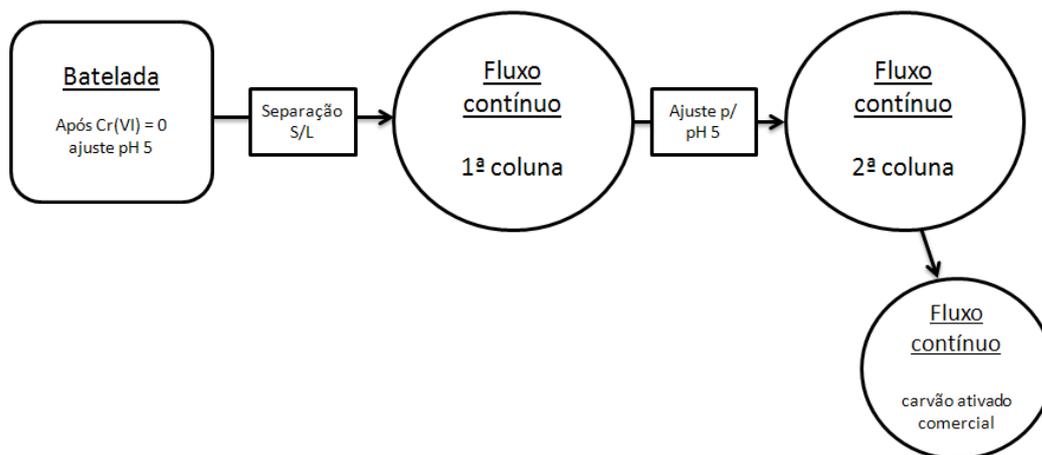


Figura 4.2: Esquema do processo de biossorção de cromo em sistema misto.

4.4.3.1 Testes em sistema misto com soluções de cromo

Os testes foram realizados com soluções de cromo(VI) de concentrações de 115 mg L^{-1} (rodada 1), 51 mg L^{-1} (rodada 2) e 24 mg L^{-1} (rodada 3). O eucalipto foi utilizado na batelada ($TP < 250 \text{ } \mu\text{m}$; dosagem 3 g L^{-1}) como biossorvente para remoção de cromo(VI) em pH 2. Após a completa remoção/redução do cromo(VI), o pH é ajustado para 5 e uma alíquota é retirada para caracterização (Tabela 4.7).

Na sequência, ocorre a etapa de separação sólido – líquido e a solução foi passada primeiramente por uma coluna de araucária ($TP < 250 \text{ } \mu\text{m}$; 10 g e vazão 10 mL min^{-1}) e posteriormente por uma coluna de pinus ($TP < 250 \text{ } \mu\text{m}$; 10 g e vazão 10 mL min^{-1}). Entre cada coluna o pH foi reajustado para 5 e alíquotas foram retiradas para caracterização (Tabela 4.7).

Finalizando o tratamento em sistema misto, a solução foi passada em uma coluna de carvão CVB ($TP < 44 \text{ } \mu\text{m}$; 10 g e vazão 10 mL min^{-1}) e alíquotas foram retiradas para caracterização (Tabela 4.7).

4.4.3.2 Testes em sistema misto com efluente industrial

O teste foi realizado com efluente industrial que continha 74 mg L^{-1} de cromo total, sendo 50 mg L^{-1} de Cr(VI) e 24 mg L^{-1} de Cr(III). Neste teste o pinus foi utilizado na batelada (TP < $250 \mu\text{m}$; dosagem 3 g L^{-1}) como biossorvente para remoção de cromo(VI) em pH 2. Após toda a remoção/redução do cromo(VI), o pH é ajustado para 5 e uma alíquota é retirada para caracterização (Tabela 4.6).

Na sequência, ocorre a etapa de separação sólido – líquido e a solução foi passada primeiramente por uma coluna de araucária (TP < $250 \mu\text{m}$; 20 g e vazão 4 mL min^{-1}) e posteriormente por uma coluna de eucalipto (TP < $250 \mu\text{m}$; 20 g e vazão 4 mL min^{-1}). Entre cada coluna o pH foi reajustado para 5 e alíquotas foram retiradas para caracterização (Tabela 4.6).

Finalizando o tratamento em sistema misto a solução foi passada em uma coluna de carvão ativado granulado - CAG (TP de 0,6 a 2,5 mm; 20 g e vazão 4 mL min^{-1}) e alíquotas foram retiradas para caracterização (Tabela 4.6).

4.5 Destinação final do cromo adsorvido

A destinação final do cromo adsorvido foi estudada através de etapas, conforme está apresentado na Figura 4.3.

Os sólidos obtidos nos testes de remoção de cromo em batelada, fluxo contínuo e do sistema misto foram secos (60°C até massa constante) e armazenados para os estudos de destinação.

Os testes de caracterização utilizados foram TGA, FTIR, MEV/EDS, DRX e FRX conforme descritos nas Tabelas 4.3 e 4.4. Estas análises também foram feitas nos compostos obtidos na incineração dos sólidos carregados com cromo.

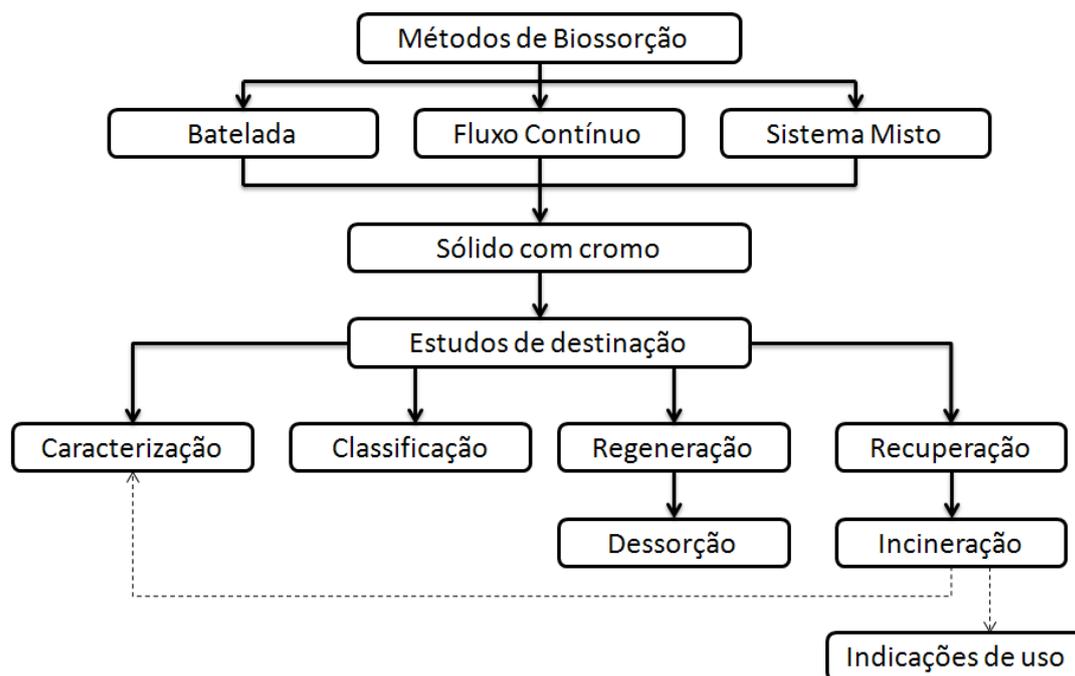


Figura 4.3: Esquema do estudo de destinação do cromo adsorvido.

A classificação do resíduo gerado no processo de biossorção de cromo foi feito através da norma NBR 10005 (2004) - Lixiviação de resíduos sólidos.

A regeneração dos biossorventes foi testada através da dessorção com o uso de ácido clorídrico 0,8 e 2,0 mol L⁻¹ com tempo de contato de 24 e 48 h. Para a definição das condições de dessorção foram utilizados dados da literatura (Vaghetti, 2009).

A recuperação por incineração foi testada em mufla (Marca Lavoisier – modelo 440d) à temperatura de 550°C por 4 h (Determinação de sólidos fixos - NBR 10664).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados a seguir apresentam a caracterização e aplicação dos bioissorventes produzidos a partir dos resíduos florestais da araucária, eucalipto e pinus. Neste capítulo também são apresentados resultados de destinação final dos resíduos da bioissorção.

Os bioissorventes escolhidos para este estudo foram caracterizados de duas maneiras: através do material sólido em pó (seção 5.1) e através dos seus extratos aquosos (seção 5.2).

5.1 Caracterização dos bioissorventes

5.1.1 Parâmetros gerais

Na Tabela 5.1 são mostrados parâmetros gerais de caracterização para os bioissorventes estudados englobando: área superficial, análise imediata (umidade, cinzas, matérias voláteis e carbono fixo) e elementar, ponto de carga zero, retenção de água e inchamento. Como comparativo, o carvão ativado comercial (CVS) também foi caracterizado.

Para conhecer a área superficial específica dos bioissorventes em estudo utilizou-se a técnica BET – Isoterma de Brunauer, Emmett, Teller. Pode-se observar que os bioissorventes apresentam baixos valores de área superficial em comparação ao CVS. A araucária, embora seja o bioissorvente com maior área

superficial ($3,76 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), ainda assim sua área é 190 vezes menor que a do carvão ativado comercial testado.

Esse resultado pode dar indicações de que os mecanismos de adsorção dos bioissorventes diferem ao do carvão ativado, pois mesmo sem apresentar grandes áreas superficiais os resultados apresentados na seção 5.4.3 demonstram melhor desempenho de remoção do cromo pelos bioissorventes. Embora a área superficial tenha influência no processo de sorção, outros parâmetros (pH do meio, tempo de contato, tamanho de partículas, etc) podem ser determinantes na eficiência da bioissorção de íons.

Tabela 5.1 - Caracterização dos bioissorventes e do carvão ativado comercial (CVS).

Parâmetro	Unidade	Araucária	Pinus	Eucalipto	CVS
Área superficial	($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	3,76	0,22	0,81	711
Umidade	(%)	11,37	11,55	11,06	10,85
Cinzas	(%) bs	3,85	3,11	17,31	9,47
Matérias Voláteis	(%) bs	64,54	63,32	71,00	5,97
Carbono Fixo	(%) bs	30,86	31,75	27,06	84,56
C	(%) bs	50,43	53,00	51,31	88,34
H	(%) bs	5,34	5,23	5,69	0,54
N	(%) bs	0,53	0,57	0,66	0,91
pH _{PCZ}		7,0	5,0	4,0	7,0
Retenção de água	($\text{g H}_2\text{O g mat}^{-1}$)	5,87	4,20	5,34	1,26
Inchamento	(%)	33	23	33	28

bs – base seca

pH_{PCZ} – pH no ponto de carga zero

De acordo com a Tabela 5.1 os três bioissorventes analisados apresentam teores de umidade semelhantes e comparáveis ao CVS (~11 %). Por outro lado, os bioissorventes apresentaram diferenciados percentuais de cinzas, variando de 3,11 % para o pinus até 17,31 % para o eucalipto, sendo a araucária e o pinus

inferiores ao CVS (9,47 %). Schneider (1995) apresentou valores entre 10,2 a 20,3 % em seus estudos com plantas aquáticas. O baixo teor de cinzas é um aspecto positivo caso seja necessário, por exemplo, a incineração do bioissorvente para a recuperação do metal adsorvido, como será visto na seção 5.7.3.

Todos os bioissorventes apresentaram altos níveis de matérias voláteis (63,32 a 71,0 %). Esse comportamento está relacionado com a forma de preparação dos bioissorventes, comparados com o CVS (6 %). O carvão ativado sofre uma série de tratamentos térmicos ou químicos que eliminam os compostos voláteis e/ou fracamente ligados a matriz da biomassa. Já os bioissorventes são utilizados in natura, geralmente sem nenhum tratamento físico ou químico. Esse aspecto tem grande influência na solubilização de compostos extraíveis na lavagem ou no uso dos bioissorventes, como será visto nas próximas seções. Em relação ao carbono fixo, como esperado, o CVS apresenta maior valor (84,56 %) que os bioissorventes (27,06 a 31,75 %).

De uma forma geral, a análise imediata de umidade, cinzas, matéria volátil e carbono fixo demonstram que os bioissorventes testados apresentam resultados compatíveis ao reportados na literatura (Sarin e Pant, 2006; Santos, 2007; Vaghetti et al., 2008), para biomassas similares.

A análise elementar indicou concentrações similares de carbono (50 a 53 %), hidrogênio (~5 %) e nitrogênio (~0,6 %) entre os bioissorventes testados. Estes valores são diferentes do CVS, com alto teor de carbono (88,34 %) e menor teor de hidrogênio (0,54 %). Os valores observados também são típicos de biomassas (lignocelulósicas) testadas em outros estudos (Sarin e Pant, 2006; Santos, 2007; Vaghetti et al., 2008; Namasivayam e Sureshkumar, 2008).

A determinação do pH no ponto de carga zero (PCZ) foi realizada como um estudo preliminar do comportamento ácido-básico das superfícies dos

biossorventes, caracterizando o efeito tampão dessas superfícies. O pH no PCZ dos biossorventes variou de 4,0 para o eucalipto à 7,0 para a araucária, com o pinus apresentando um valor intermediário (5,0). Já o carvão ativado avaliado (CVS) apresentou um PCZ em pH neutro (7,0) semelhante a araucária.

De acordo com Mimura et al. (2010) em soluções com pH abaixo do PCZ, os biossorventes apresentarão predominância de carga superficial positiva e em pH acima do PCZ, a carga superficial líquida será negativa. A adsorção das espécies metálicas presentes em solução na forma positiva será favorecida no pH em que espécies negativas predominem na superfície do biossorvente. Entretanto muitas espécies metálicas podem precipitar, tanto na solução como na superfície do adsorvente, e neste caso não se pode avaliar apenas a adsorção do íon metálico em relação à natureza da superfície do biossorvente, que é o principal interesse deste estudo. Sendo assim, baseado no pH no PCZ dos biossorventes estudados, além de informações da literatura e também em função do pH do efluente de galvanoplastia que é ácido, o pH 5 foi o escolhido para os testes de biossorção.

A retenção de água dos biossorventes variou de 4,20 a 5,87 g H₂O g material⁻¹, enquanto que o CVS apresentou um valor menor de 1,26 g H₂O g material⁻¹. Derbal (2012) apresenta valores de 6,87 e 8,78 g H₂O g material⁻¹ para resíduos de laranja e banana, respectivamente. Joseph (2009) encontrou o valor de 11 g H₂O g material⁻¹ em seus estudos com bagaço de cana. Schneider (1995) apresentou valores entre 3,1 e 4,2 g H₂O g material⁻¹ em seus estudos com plantas aquáticas. Este parâmetro, que avalia a área superficial em meio aquoso, apresenta uma faixa de variação significativa (3 a 11 g H₂O g material⁻¹). Com este parâmetro pode-se prever limitações na capacidade de adsorção.

Finalmente, o percentual de inchamento dos biossorventes variou de 23 a 33 %, enquanto que o CVS apresentou valor de 28 %. Os resultados de inchamento para os biossorventes estão superiores aos valores encontrados por

Derbal (2012) para resíduos de banana e laranja e que foram de 5 e 10 %, respectivamente. Entretanto, Joseph (2009) encontrou o valor de 25 % em seus estudos com bagaço de cana. Observa-se também uma variabilidade significativa de inchamento pela água de diferentes biomassas. Esse parâmetro é de especial interesse no uso desses materiais em colunas, uma vez que a expansão do leito deve ser prevista em projeto.

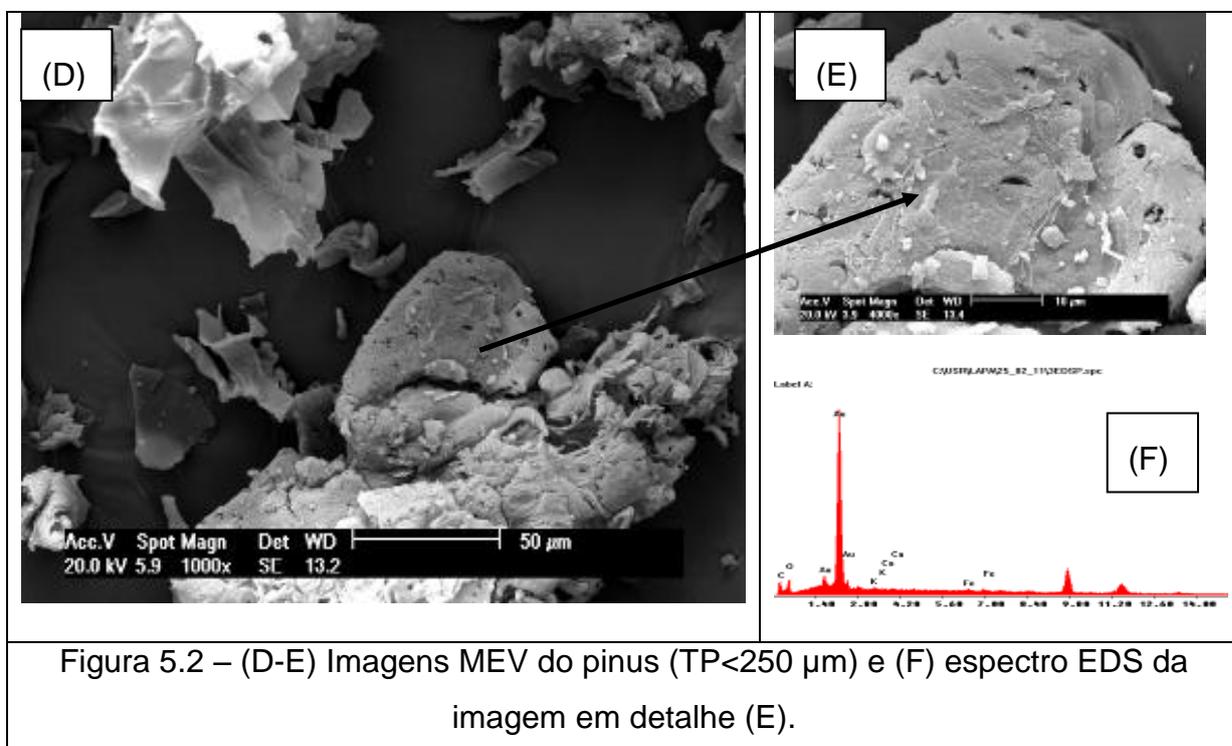
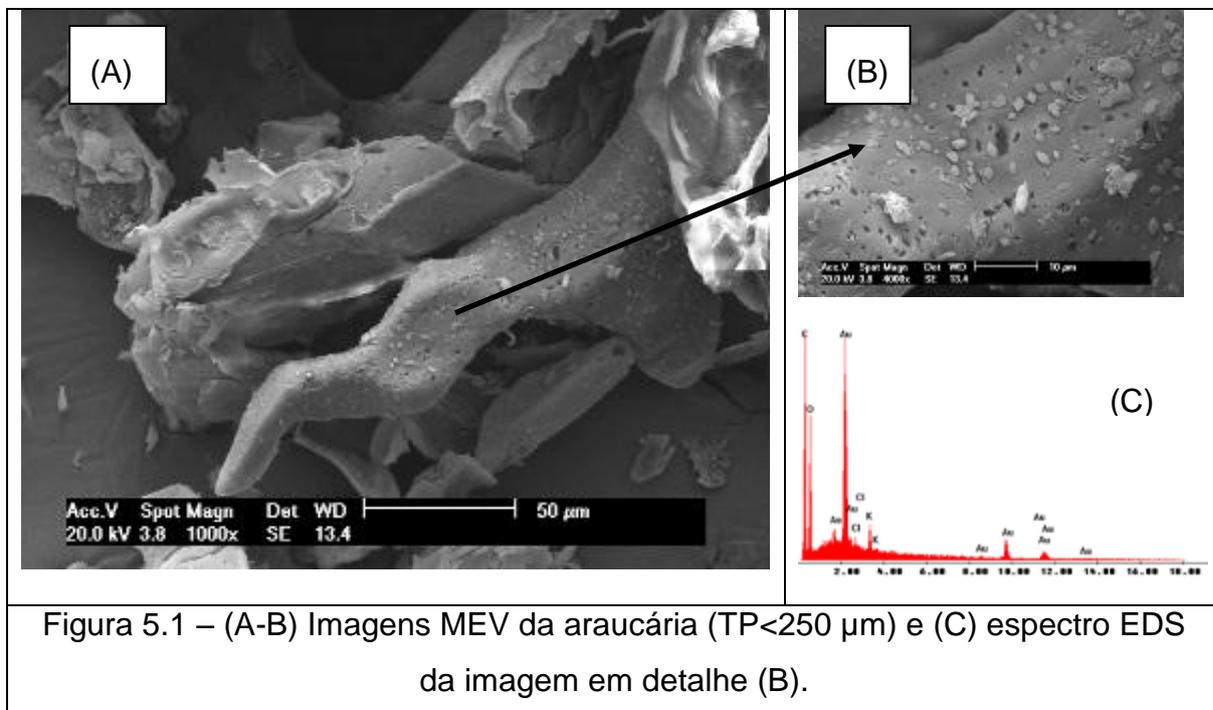
5.1.2 Caracterização morfológica e composição elementar qualitativa

Com o propósito de conhecer a morfologia dos bio sorventes através de contraste topográfico, utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura – MEV. As Figuras 5.1, 5.2 e 5.3 apresentam as imagens dos três tipos de bio sorventes estudados. São também apresentados os espectros EDS - espectroscopia por dispersão de energia das imagens de maior resolução que fornecem informações a respeito da composição da amostra, mesmo sendo de caráter qualitativo.

A Figura 5.1 (A-B) apresenta as imagens MEV do pó obtido das escamas das pinhas da araucária. Observa-se uma morfologia caracterizada por partículas heterogêneas, com diferentes formatos e tamanhos, além da presença de poros em algumas estruturas (Figura 5.1-B). Além dos elementos constituintes da matriz orgânica (carbono e oxigênio) e ouro resultante da metalização do material como método de preparo para o MEV, essa biomassa apresenta a presença dos elementos cloro e potássio, identificados no espectro EDS (Figura 5.1-C). Esses elementos foram também observados em concentrações significativas, nos extratos aquosos desse bio sorvente, discutidos na seção 5.2.2.

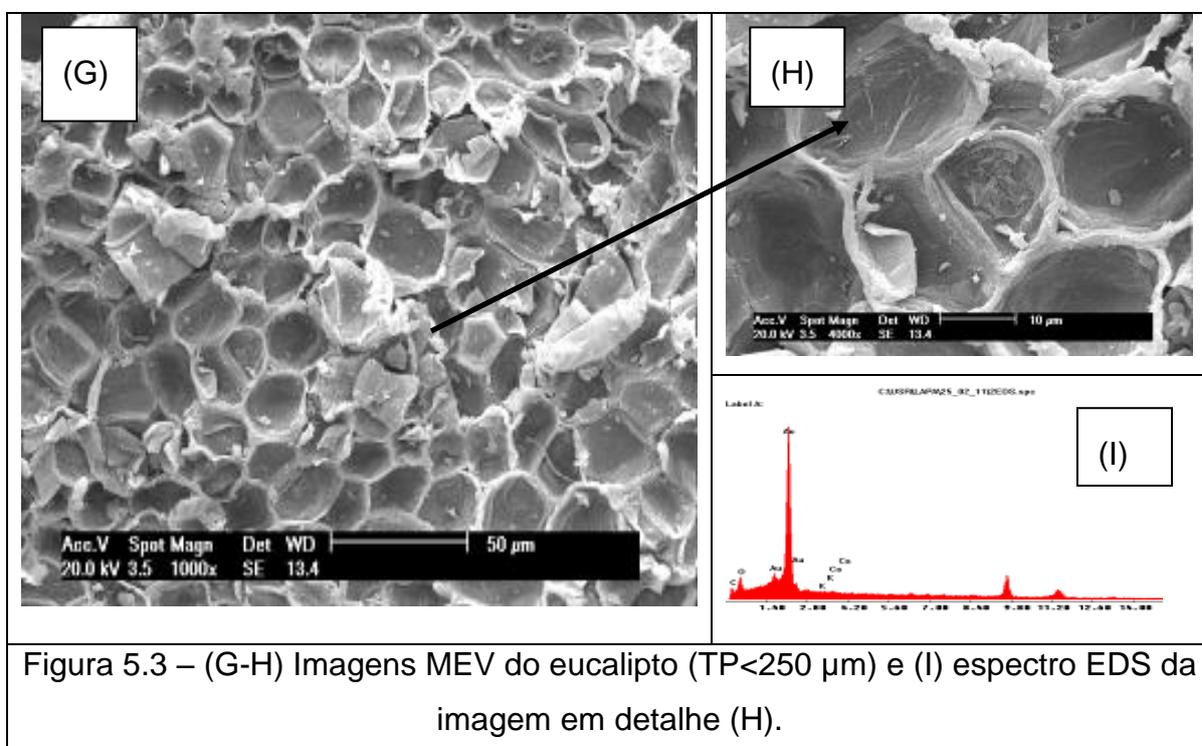
O pó das pinhas do pinus também apresenta partículas heterogêneas (Figura 5.2 D-E), porém com formas e tamanhos diferenciados da araucária. Cabe ainda destacar a presença de poros em algumas estruturas do pinus (Figura 5.2-E). A quantidade e o tamanho dos poros verificados no pinus também se diferem com os da araucária, uma vez que são menos numerosos e de maior tamanho.

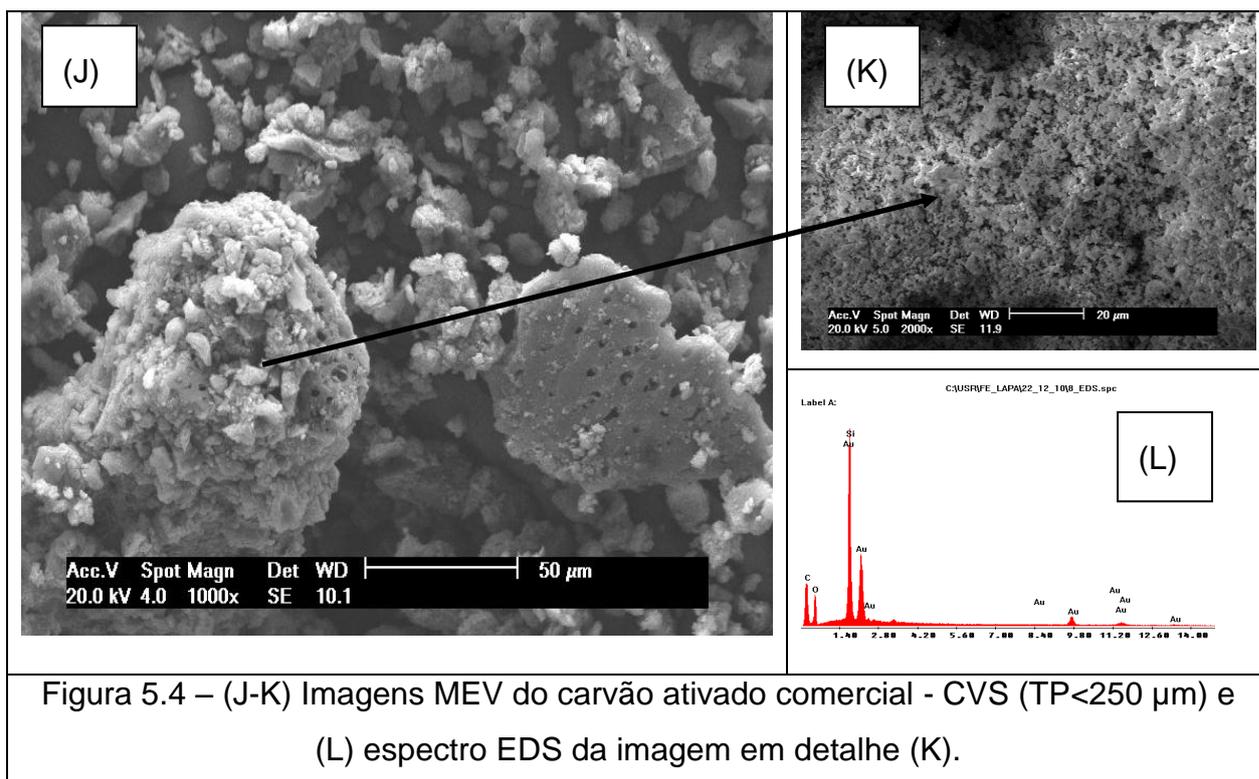
Para o pinus, além dos elementos da matriz orgânica e do potássio, o espectro EDS (Figura 5.2-F) indica a presença de cálcio e ferro. A presença de potássio e cálcio foi também observada na análise dos extratos desse bioissorvente.



A morfologia do pó obtido das cascas do eucalipto é bastante diferenciada dos demais bio-sorventes. Na Figura 5.3 (G-H) mostra estruturas na forma de células de diferentes tamanhos e formatos e sem a presença de poros. Essa morfologia diferenciada das cascas do eucalipto, comparada às pinhas da araucária e do pinus, está associada provavelmente as diferentes funções dessas estruturas na planta (casca e frutos). Já em relação ao EDS, o eucalipto apresenta potássio e cálcio como elementos associados à matriz orgânica, também identificada nos extratos aquosos desse bio-sorvente.

Para comparação com os bio-sorventes a Figura 5.4 (J-K) apresenta a morfologia e a Figura 5.4-L apresenta a análise elementar do carvão ativado comercial (CVS). O CVS apresenta de modo geral morfologia diferenciada em relação aos bio-sorventes. No entanto observa-se que semelhantemente à araucária e ao pinus possui estrutura porosa. Em relação ao EDS (Figura 5.4-L) observa-se além da presença dos constituintes da matriz orgânica, carbono e oxigênio, grande quantidade de silício.





5.1.3 Análise de grupamentos orgânicos

As Figuras 5.5, 5.6 e 5.7 apresentam os espectros obtidos por FTIR – Infravermelho por Transformada de Fourier da araucária, pinus e eucalipto, respectivamente. Os espectros dos bioissorventes foram plotados em conjunto com duas formas de tratamento: após lavagem em meio neutro e após testes de bioissorção com cromo trivalente.

A quantidade de bandas de absorção indica a natureza complexa das biomassas. A banda larga em torno de 3500 cm^{-1} referente ao estiramento do grupo -OH é fortemente presente. 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 torno de 1050 cm^{-1} referente ao estiramento -CO(O-

CH) ou -CN. As bandas de absorção em torno de 2900 cm^{-1} e em torno de 600 cm^{-1} são relativas ao estiramento -CH. 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 1260 cm^{-1} indicando presença de C-O (do grupo carboxila), respectivamente.

O comparativo entre os espectros demonstra haver grande semelhança de picos de absorção nas biomassas da araucária e do pinus, entretanto o eucalipto apresenta diferenças. Essa diferenciação das cascas do eucalipto, comparada às pinhas da araucária e do pinus, está associada provavelmente as diferentes funções dessas estruturas na planta (casca e frutos), conforme mencionado anteriormente. Estes dados apontam a necessidade de estudos mais específicos de caracterização destes materiais a fim de identificar e quantificar os grupamentos observados nos espectros de IR.

Através da análise por FTIR também é possível comparar os espectros obtidos após os diferentes tratamentos dados aos biossorventes a fim de identificar possíveis grupamentos característicos, grupamentos solubilizados e grupamentos envolvidos no processo de biossorção do cromo.

Após o processo de lavagem observam-se poucas mudanças significativas em relação ao material não lavado. Em relação aos espectros após o processo de sorção observa-se principalmente a modificação nas absorções em torno de 1515 e 1735 cm^{-1} . Segundo Park et al. (2005) esta variação pode estar relacionada ao envolvimento do grupo carboxila na biossorção do cromo. De acordo com Blázquez et al. (2009) os grupamentos carboxila são os principais grupos envolvidos na ligação de cromo por biomassas. O detalhamento dos picos destacados nas Figuras 5.5, 5.6 e 5.7 estão apresentados no anexo F.

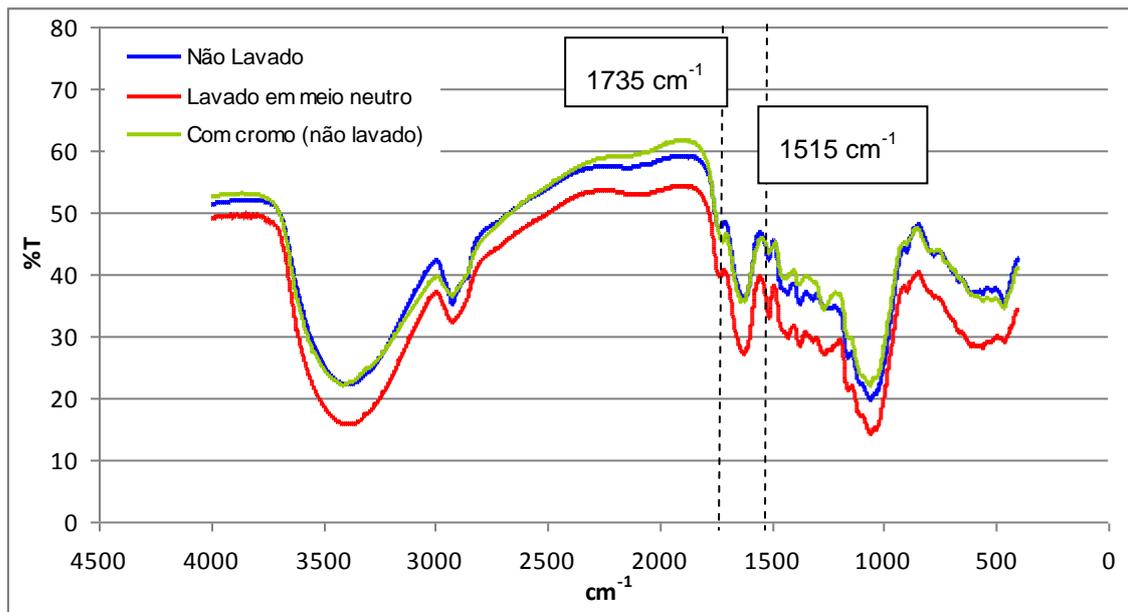


Figura 5.5 – Espectro FTIR comparativo da araucária não lavada, após lavagem neutra e após bioissorção de cromo ($q = 28,3 \text{ mg Cr(III) g}^{-1}$); ($\text{TP} < 250 \mu\text{m}$).

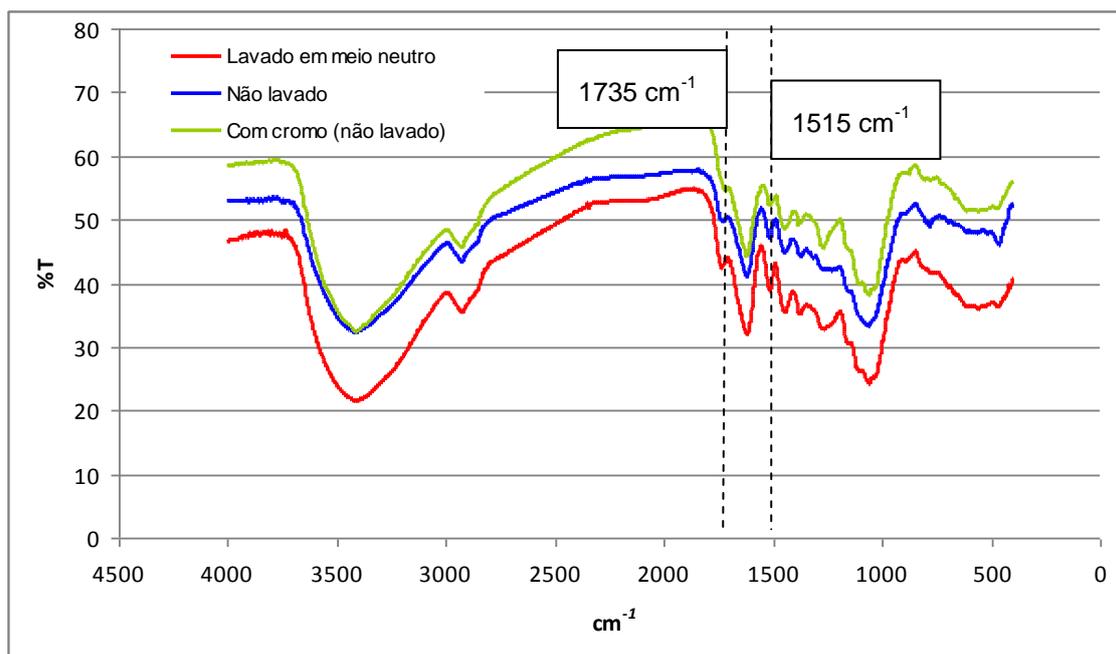


Figura 5.6 – Espectro FTIR comparativo do pinus não lavado, após lavagem neutra e após bioissorção de cromo ($q = 17,8 \text{ mg Cr(III) g}^{-1}$); ($\text{TP} < 250 \mu\text{m}$).

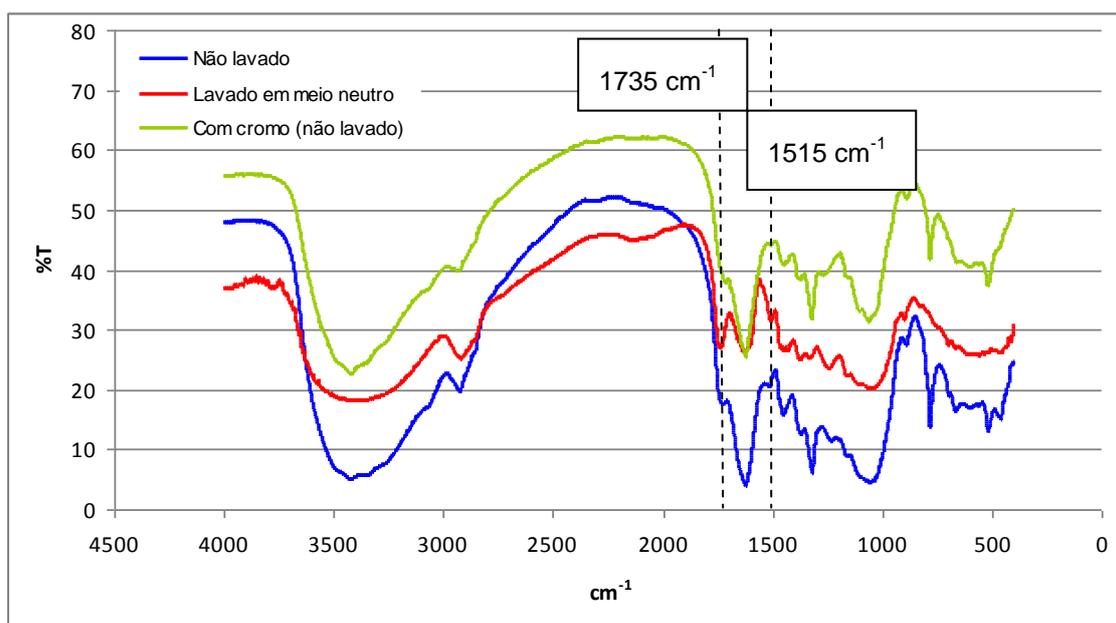


Figura 5.7 – Espectro FTIR comparativo do eucalipto não lavado, após lavagem neutra e após biossorção de cromo ($q = 23,7 \text{ mg Cr(III) g}^{-1}$); (TP < $250 \mu\text{m}$).

5.1.4 Análise de grupos funcionais superficiais

Os metais se ligam aos adsorventes lignocelulósicos, como os estudados nesse trabalho, através de grupos funcionais específicos, tais como grupos carboxílicos, aminos e fenólicos (Namasivayam e Sureshkumar, 2008). A caracterização dos grupos funcionais da superfície dos biossorventes foi realizada seguindo a metodologia de Boehm (1994), onde por titulação são identificados os grupos funcionais presentes na superfície das amostras. Neste método, considera-se que o KOH neutraliza os grupos carboxílicos, fenólicos e lactonas. O K_2CO_3 neutraliza grupos carboxílicos e lactonas e o KHCO_3 neutraliza apenas os ácidos carboxílicos. A Tabela 5.2 apresenta os resultados das titulações de Boehm para os três biossorventes testados neste estudo e também resultados de literatura para carvões ativados comerciais.

Tabela 5.2 - Quantificação de sítios ácidos nos bioissorventes testados e valores da literatura para carvões ativados comerciais.

	<i>Grupamentos</i>			Total
	Carboxílicos	Lactonas	Fenólicos	
Eucalipto (mmol g ⁻¹)	0,78	0,09	0,51	1,38
Eucalipto (%)	57	6	37	100
Araucária (mmol g ⁻¹)	0,45	0,10	0,51	1,06
Araucária (%)	42	9	48	100
Pinus (mmol g ⁻¹)	0,77	0,37	0,48	1,62
Pinus (%)	47	23	30	100
CVB* (mmol g ⁻¹)	0,36	0,02	0,11	0,49
CVB* (%)	73	4	22	100
CQC* (mmol g ⁻¹)	0,11	0,23	0,12	0,46
CQC* (%)	24	50	26	100
Outros carvões ativados comerciais** (mmol g ⁻¹)	0,11 – 2,12	0,01 – 0,23	0,10 – 6,19	-

* Bueno e Carvalho (2007).

** Zhao et al. (2005) e Souza et al. (2009).

Os resultados das titulações mostram que os bioissorventes possuem grupos carboxílicos, fenólicos e lactonas nas suas superfícies. A maior quantidade de sítios ácidos foi verificada para o pinus (1,62 mmol g⁻¹), seguido do eucalipto e araucária, que apresentam 35 % menos sítios ácidos que o pinus, mostrando características superficiais diferenciadas desses bioissorventes. Observa-se predominância, em termos percentuais, de grupos carboxílicos no eucalipto (57 %), e pinus (48 %), enquanto que os grupos fenólicos são predominantes na araucária (48 %). Cabe destacar a quantidade expressiva (23 %) de lactonas no pinus comparados com os outros bioissorventes (< 9 %).

Os resultados apresentados na Tabela 5.2 para os carvões ativados comerciais servem como comparativo para os resultados encontrados nos bioissorventes. Os valores para os grupamentos carboxílicos e fenólicos dos bioissorventes estão dentro da faixa encontrada para os carvões. Para as lactonas observa-se que o pinus apresenta valor maior ($0,37 \text{ mmol g}^{-1}$) do que os encontrados nos carvões (máx. $0,23 \text{ mmol g}^{-1}$).

Dentre os grupamentos superficiais ácidos, os grupos carboxílicos têm um papel importante no processo de adsorção de metais carregados positivamente, tais como o Cr(III). Para $\text{pH} > 4$, quando esses grupos estão desprotonados (carga negativa na superfície) é esperado que as espécies de cromo trivalente presentes em solução se liguem à biomassa através dos grupos carboxílicos (Bueno e Carvalho, 2007).

5.1.5 Análise da energia de ligação

A análise da energia de ligação foi realizada por espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X – XPS. Esta técnica de análise superficial mede o tipo de ligações presentes em uma amostra, através da medida da energia de ligação, possibilitando conhecer a especificação dos ligantes envolvidos. Neste estudo a técnica XPS foi empregada para determinar a valência do cromo ligado na biomassa e a araucária foi utilizada como bioissorvente modelo. A Figura 5.8 apresenta um espectro gerado a partir de resultados obtidos por XPS da escama da araucária em pó, com tamanho de partículas menores que $250 \mu\text{m}$, antes e após contato com solução sintética contendo 1.000 mg L^{-1} de cromo(VI). Também foram incluídos na análise por XPS dicromato de potássio p.a.⁵ como padrão de cromo(VI) e óxido de cromo(III) p.a. como padrão de cromo(III).

⁵ p.a. – significa “para análise”.

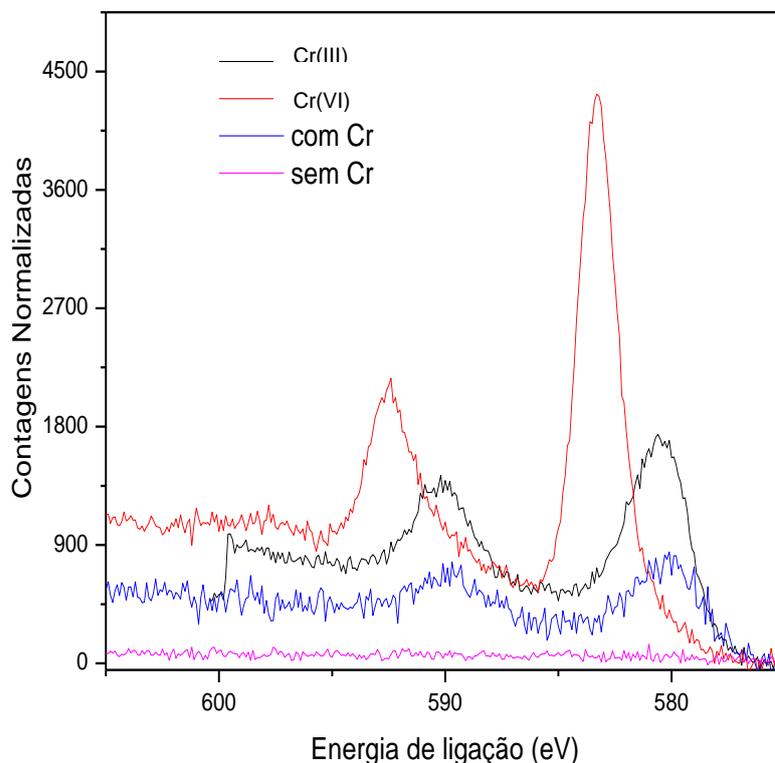


Figura 5.8 – Espectro obtido por XPS da araucária antes e após contato com solução sintética contendo cromo(VI). Condições: tempo de contato de 24 h; pH 2; dosagem $1,5 \text{ g L}^{-1}$; sol. sintética 1.000 mg L^{-1} de cromo(VI) e TP < $250 \text{ }\mu\text{m}$.

De acordo com o espectro de XPS apresentado, a araucária antes do contato com a solução sintética de cromo não apresenta contagens na faixa de energia de ligação analisada. Entretanto, a araucária 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. Esses grupos estão presentes em quantidades significativas nas escamas da araucária, conforme pode ser determinado na Titulação de Boehm apresentada na seção 5.1.4.

5.2. Caracterização dos extratos aquosos dos biossorventes

5.2.1 Parâmetros gerais

Os materiais biossorventes do estudo foram colocados em contato com água deionizada (pH natural), solução de KOH (pH básico) e solução de H₂SO₄ (pH ácido) para avaliação dos compostos denominados extraíveis. Foram feitas lavagens sucessivas com as soluções indicadas acima, até a extração completa dos compostos extraíveis. Esses compostos podem influenciar parâmetros de qualidade do efluente entre os quais pH, cor, condutividade elétrica, absorção UV (254nm), demanda química de oxigênio – DQO e carbono orgânico total - COT, que foram monitorados e estão apresentados nas Tabelas 5.3, 5.4 e 5.5. Na Tabela 5.3 são mostrados os resultados da caracterização dos extratos obtidos na lavagem com água deionizada (pH 6).

Como esperado, os maiores valores, para todos os parâmetros monitorados (exceto pH), foram observados nas 1^a lavagens dos sorventes. Os níveis diminuem de forma acentuada na 2^a lavagem, porém ainda apresentam valores elevados dos parâmetros indicadores da presença de matéria orgânica (UV_{254nm} e DQO), bem como de cor, principalmente para araucária e eucalipto. Os extratos da terceira lavagem apresentam redução menos acentuada dos parâmetros monitorados. Entretanto, somente na quarta lavagem ocorre uma diminuição mais acentuada dos parâmetros indicativos de material solúvel. Em função disso não foram feitos ciclos adicionais de lavagem.

Tabela 5.3 – Caracterização dos extratos aquosos (pH natural) dos biossorventes e do carvão ativado comercial (CVS) obtidos por lavagens sucessivas com água deionizada.

Sorventes	Ciclos	pH	Condut. (mS cm ⁻¹)	Cor (mg Pt-Co L ⁻¹)	Matéria Orgânica		
					UV _{254 nm} (cm ⁻¹)	DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	COT (mg L ⁻¹)
Água deionizada		6,00	0,02	0	0,00	0	0
Araucária	1°	5,64	0,41	1400	3,01	535	255
Araucária	2°	6,32	0,03	800	0,45	54	36
Araucária	3°	6,44	0,01	120	0,26	39	27
Araucária	4°	6,40	0,01	nm	0,12	19	21
Pinus	1°	4,92	0,06	800	1,43	189	75
Pinus	2°	5,22	0,01	160	0,45	76	38
Pinus	3°	5,51	0,00	140	0,28	47	31
Pinus	4°	5,32	0,00	nm	0,18	nm	nm
Eucalipto	1°	4,44	0,07	1600	7,23	409	166
Eucalipto	2°	4,65	0,01	140	1,42	61	36
Eucalipto	3°	4,98	0,01	130	0,70	15	26
Eucalipto	4°	5,14	0,00	nm	0,43	nm	nm
CVS	1°	8,95	0,14	20	0,00	0	nm
CVS	2°	7,90	0,04	30	0,00	0	nm
CVS	3°	7,34	0,02	30	0,01	0	nm
CVS	4°	nm	nm	nm	nm	nm	nm

Condições: dose 10 g L⁻¹, 5h contato por ciclo, 145 rpm, T 22°C. nm - não medido.

Os extratos da araucária apresentaram maior concentração de eletrólitos, com elevada condutividade, cinco vezes superior aos demais sorventes. Esse comportamento foi confirmado na análise de cátions e ânions (Tabela 5.6) onde se verificou as maiores concentrações de vários íons nos extratos da araucária. Esses resultados sugerem que o uso desses biossorventes sem pré-tratamento

pode, eventualmente, transferir para o efluente tratado compostos iônicos indesejados.

Por outro lado, os extratos da araucária apresentaram a menor variação do pH (5,64 a 6,40) entre as lavagens e o meio extrator (pH inicial 6,00). Já na primeira lavagem, tanto o extrato do pinus (pH 4,92) quanto do eucalipto (pH 4,44) apresentaram valores de pH mais baixos. Nas lavagens subsequentes verificou-se um aumento do pH para esses dois biossorventes, porém permanecendo numa faixa mais ácida que da araucária. As diferenças observadas entre os biossorventes devem estar relacionadas aos grupamentos ácidos e básicos dissolvidos nas lavagens. Os resultados obtidos na Titulação de Boehm (Tabela 5.2), onde os grupamentos ácidos foram quantificados, parece explicar em parte esse comportamento. A araucária apresenta a menor quantidade de sítios ácidos ($1,06 \text{ mmol g}^{-1}$), compatível com a pequena variação do pH dos seus extratos, que se mantiveram próximos do pH do meio.

Esses resultados são importantes uma vez que o uso desses biossorventes, em especial do eucalipto, sem pré-tratamento pode implicar em variação do pH do efluente tratado, o que pode influenciar a eficiência do tratamento.

A comparação dos demais parâmetros (cor, $UV_{254\text{nm}}$, DQO e COT) relacionados a matéria orgânica extraível indica também uma maior concentração desse tipo de composto nos extratos obtidos nas lavagens da araucária. A única exceção a esse comportamento foi observada na absorbância ($UV_{254\text{nm}}$) que foi bastante superior (7,23) nos extratos do eucalipto comparada a araucária (3,01) e ao pinus (1,43). Esses resultados indicam provavelmente a presença de compostos com composição e características bastante diferenciadas no extrato de eucalipto. Os espectros UV-VIS dos extratos aquosos obtidos nas lavagens (1° a 3° ciclo) em pH natural estão apresentados no Anexo G.

Na Figura 5.9 são apresentadas as correlações encontradas entre os valores de absorção UV_{254nm} e os teores de DQO medidos (Tabela 5.3) em extratos aquosos dos biossorventes em meio neutro. Observam-se excelentes correlações lineares para o pinus e a araucária com valores de inclinações das retas similares. Esse comportamento corrobora com outros dados que indicaram a semelhança entre os extratos obtidos desses dois biossorventes.

Por outro lado o eucalipto apresenta uma correlação quadrática entre as variáveis em estudo. Esse resultado está de acordo com as considerações feitas sobre a diferença entre essa biomassa e as demais. Um número maior de dados deve ser analisado para a comprovação desse comportamento.

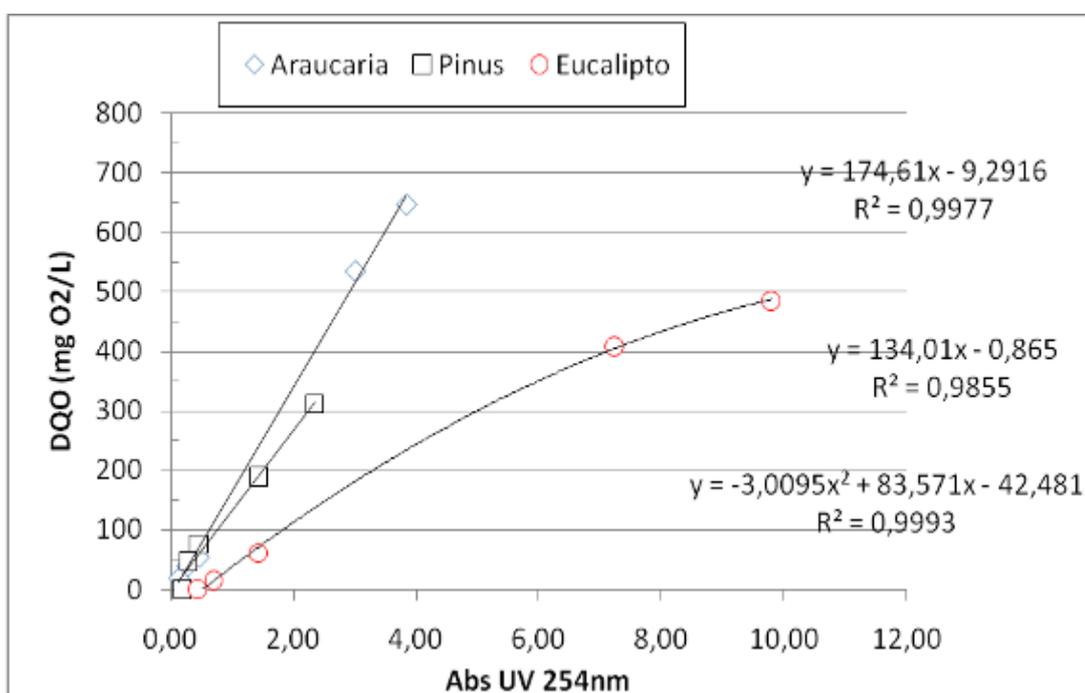


Figura 5.9 – Correlações entre os valores de absorção UV_{254nm} e de DQO medidos em extratos aquosos obtidos de lavagens dos biossorventes com água deionizada (pH 6).

Entretanto, as correlações mostradas na Figura 5.9 podem ser utilizadas na estimativa de valores de DQO de extratos aquosos (meio neutro) obtidos a

partir desses bioissorventes. Cabe destacar que a medida da absorção UV_{254nm} é muito simples e rápida enquanto o DQO é uma análise mais demorada (2 - 3h) e de maior complexidade e custo, sendo parâmetro de emissão de efluentes (CONSEMA, 2006).

Cabe ainda destacar que os valores de DQO dos extratos da 1ª lavagem da araucária e do eucalipto são superiores aos níveis permitidos ($400 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) para emissão de efluentes (CONSEMA, 2006), influenciando negativamente na qualidade dos mesmos. Outro aspecto importante é o potencial redutor desses extratos em função da presença da matéria orgânica, que será avaliado e discutido posteriormente.

Na Tabela 5.4 são apresentados os dados de caracterização dos extratos dos quatro ciclos de lavagem em meio ácido, utilizando solução $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Nesses testes, o carvão ativado comercial – CVS não foi avaliado em função dos baixos níveis de compostos extraíveis observados em meio neutro (Tabela 5.3). Em função da adição do eletrólito, não eram esperadas variações significativas no pH e condutividades dos extratos nos diferentes ciclos de lavagens. Na comparação entre os bioissorventes, não se verifica também variações significativas nesses parâmetros uma vez que a concentração do ácido sulfúrico domina o pH e a condutividade do meio.

Por outro lado a absorção UV_{254nm} apresenta comportamento diferenciado, com maiores valores no primeiro ciclo de lavagem e reduções progressivas nos demais ciclos. Verifica-se uma maior absorbância nos extratos do eucalipto, seguido da araucária e do pinus. Entretanto, não retrata a matéria orgânica total dissolvida (COT) nos extratos da 1ª lavagem, onde a araucária apresenta o maior valor (227 mg L^{-1}) seguido do eucalipto (142 mg L^{-1}) e do pinus (74 mg L^{-1}).

Esse comportamento também foi observado nos extratos obtidos em meio neutro e deve estar associado à composição diferenciada do material extraível

entre os bioissorventes estudados. Cabe lembrar que do eucalipto utilizou-se a casca, enquanto da araucária e do pinus foram usadas as pinhas (fruto) para produzir os bioissorventes.

No que concerne o DQO, medido somente nos extratos da 1ª lavagem da araucária e do eucalipto, verificou-se maior carga orgânica quimicamente oxidável para a araucária. Esse comportamento está de acordo com os valores de COT. O DQO do extrato da araucária também é superior ao nível permitido ($400 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) para emissão de efluentes (CONSEMA, 2006).

Tabela 5.4 – Caracterização dos extratos aquosos (pH ácido) dos bioissorventes obtidos por lavagens sucessivas com solução H_2SO_4 ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$).

Bioissorventes	Ciclos	pH	Condut. (mS cm^{-1})	Matéria Orgânica		
				UV _{254 nm} (cm^{-1})	DQO ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)	COT (mg L^{-1})
	Ácido sulfúrico	1,57	25,14	0,00	0	
Araucária	1°	1,62	24,90	1,58	545	227
Araucária	2°	1,65	26,12	0,33	nm	nm
Araucária	3°	1,63	24,94	0,15	nm	nm
Araucária	4°	1,60	23,84	0,08	nm	nm
Pinus	1°	1,71	22,30	0,99	180	74
Pinus	2°	1,54	30,10	0,39	nm	nm
Pinus	3°	1,53	24,08	0,17	nm	nm
Pinus	4°	1,49	25,58	0,14	nm	nm
Eucalipto	1°	1,44	28,80	3,18	295	142
Eucalipto	2°	1,50	25,28	1,06	nm	nm
Eucalipto	3°	1,46	27,24	0,82	nm	nm
Eucalipto	4°	1,41	28,96	0,47	nm	nm

Condições: dose 10 g L^{-1} , 5h contato por ciclo, 145 rpm, T 22°C . nm - não medido.

Cabe destacar que os efluentes de interesse são em geral ácidos e que a bioissorção do Cr(VI) é mais efetiva em $\text{pH} < 2$. Dessa forma o impacto na carga orgânica dos efluentes tratados com a araucária deve ser avaliado.

Na Tabela 5.5 são apresentados os dados de caracterização dos extratos dos quatro ciclos de lavagem em meio básico, utilizando solução KOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Esses testes foram feitos somente com o intuito de comparação com os meios natural e ácido. A lavagem alcalina não foi cogitada na preparação dos biossorventes em estudo devido às reações de biossorção dos metais de interesse ocorrer na faixa ácida (pH 2 - 5). Em função disso somente a absorção $UV_{254\text{nm}}$ foi monitorada, além do pH e condutividade, nos extratos alcalinos.

Tabela 5.5 – Caracterização dos extratos aquosos (pH básico) dos biossorventes obtidos por lavagens sucessivas com solução KOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

Biossorventes	Ciclos	pH	Condutividade (mS cm^{-1})	$UV_{254 \text{ nm}}$ (cm^{-1})
Hidróxido de potássio		12,67	11,68	0,007
Araucária	1°	11,83	4,81	18,06
Araucária	2°	12,61	7,47	2,09
Araucária	3°	12,64	8,02	2,06
Araucária	4°	12,69	8,74	1,91
Pinus	1°	11,33	3,16	17,2
Pinus	2°	12,38	6,36	5,94
Pinus	3°	12,61	8,25	2,73
Pinus	4°	12,62	8,42	1,34
Eucalipto	1°	11,67	4,36	20,96
Eucalipto	2°	12,6	8,26	6,09
Eucalipto	3°	12,63	8,65	2,70
Eucalipto	4°	12,64	8,73	1,32

Condições: dose 10 g L^{-1} , 5h contato por ciclo, 145 rpm, T 22°C . nm - não medido.

Como nos demais meios, observaram-se valores elevados de absorção no $UV_{254\text{nm}}$ no 1° ciclo de lavagem e uma diminuição significativa nos ciclos subsequentes, principalmente para a araucária. Os extratos do eucalipto foram os mais ricos em compostos extraíveis no meio alcalino, seguidos do pinus e da araucária. Através desses resultados é possível supor que a carga orgânica dos extratos alcalinos deve ser muito superior às observadas nos outros meios estudados. Esses resultados estão de acordo com a literatura que utiliza meios

alcalinos para a produção de extratos de taninos e outros compostos de interesse industrial.

A comparação entre os três meios de lavagem utilizados (ácido, natural e básico) é sumarizada na Figura 5.10, na qual são apresentados os resultados da absorção UV_{254nm} em valores absolutos e percentuais. Esse parâmetro foi escolhido por que foi medido nos extratos dos três bioissorventes e em todos os ciclos de lavagem.

Como anteriormente comentado, observa-se que as maiores extrações ocorrem em meio básico para os três bioissorventes. As absorbâncias mais expressivas foram verificadas para o eucalipto (21 na 1ª lavagem). O meio neutro apresentou valores significativamente menores, quando comparado ao meio alcalino, em especial para o pinus. O meio ácido foi um pouco menos efetivo que o neutro na extração de compostos com absorção em 254nm.

Um comportamento que pode ser melhor visualizado a partir da Figura 5.10 é a eficiência de cada ciclo de lavagem, a partir dos resultados percentuais. Verifica-se que nos três meios utilizados, mais de 75 - 80% do material extraível é obtido na 1ª lavagem da araucária. As lavagens subsequentes continuam extraíndo quantidades semelhantes entre si, em especial no meio alcalino. Esse comportamento pode estar relacionado ao esgotamento do meio extrator ao interior do bioissorvente. A análise morfológica (MEV) indicou poros de menor diâmetro na araucária comparada ao pinus.

Para o pinus, a 1ª lavagem apresenta uma eficiência de extração também semelhante para os três meios extratores, porem com percentuais mais baixos (~60%) comparados à araucária. Para o pinus, a 2ª lavagem é necessária para atingir eficiência de extração na faixa de 80 %.

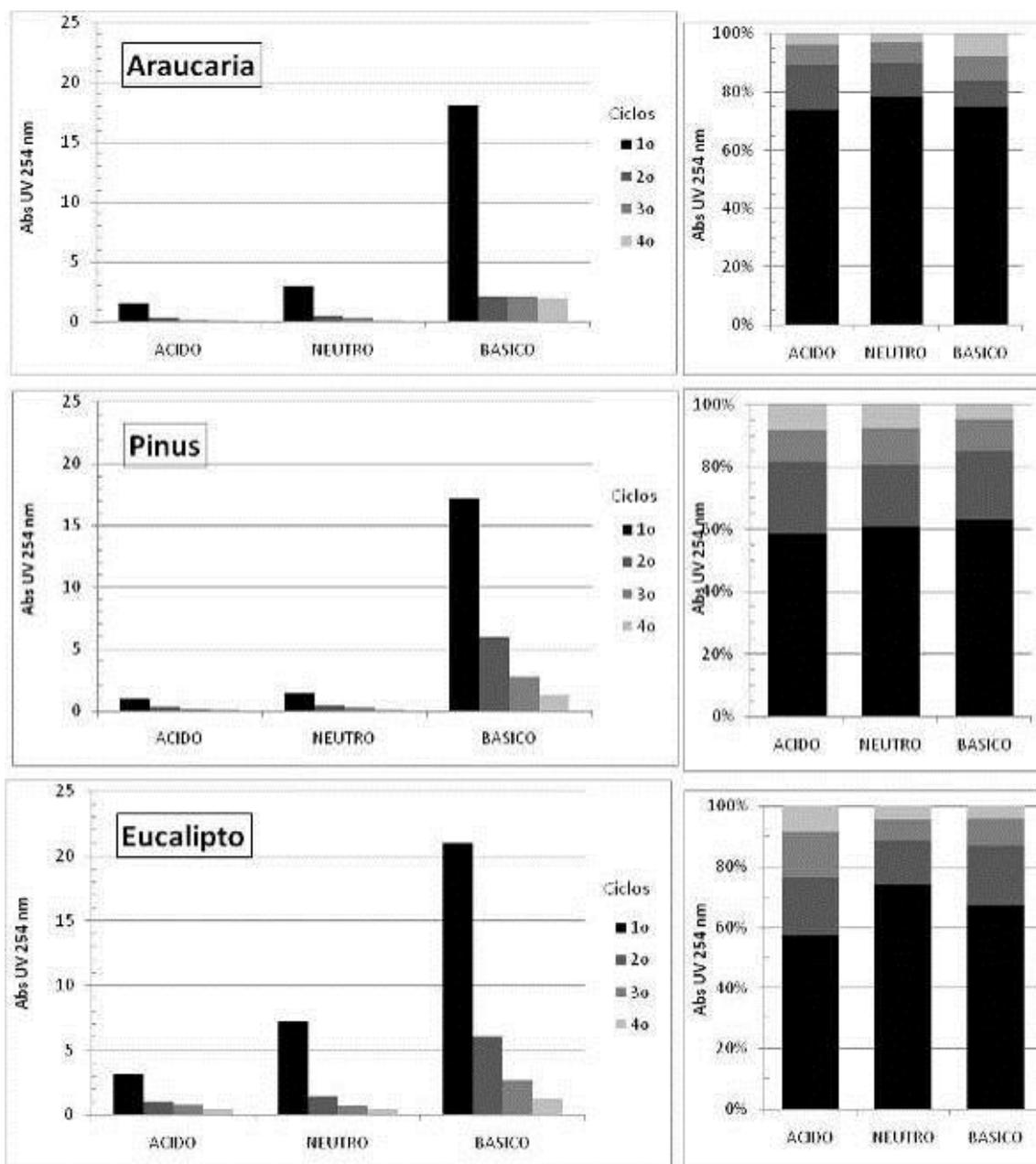


Figura 5.10 – Comparação dos valores de absorbância (absoluto e percentual) obtidos nos quatro ciclos de lavagem para os bioissorventes em estudo.

O eucalipto apresentou comportamento diferenciado dos demais bioissorventes. A maior eficiência de extração ocorreu na 1ª lavagem no meio neutro (70 %) e a menor eficiência no meio ácido (55 %). A 2ª lavagem aumenta a eficiência de extração de forma mais significativa no meio neutro onde 90 % são solubilizados. Conforme já mencionado, as diferenças estruturais e de

composição entre a casca (eucalipto) e a pinhas (araucária e pinus), provavelmente são responsáveis pelas variações observadas entre os bioSORVENTES.

5.2.2. Compostos iônicos

Os extratos obtidos em pH natural (meio neutro) também foram caracterizados quanto à presença de íons. Para a identificação e quantificação desses compostos foi utilizada a técnica de cromatografia iônica. Na Tabela 5.6 são apresentadas as concentrações obtidas dos íons que apresentaram valores acima do limite de detecção (LD) em pelo menos um extrato analisado. Não foram observadas as presenças de ânions orgânicos (formiato e acetato), e o extrato da 4ª lavagem não foi analisado em função das baixas concentrações esperadas.

Verifica-se que o extrato da araucária da primeira lavagem apresenta as maiores concentrações dos ânions detectados exceto para o nitrato, somente identificado nos extratos do pinus, do eucalipto e do carvão ativado. Nos extratos da segunda e terceira lavagens observa-se um decréscimo nas concentrações dos ânions sulfato, fosfato e cloreto. O nitrato apresenta aumento da primeira para a terceira lavagem da araucária e do eucalipto. O fluoreto apresenta decréscimo após a primeira lavagem mantendo-se constante na segunda e terceira lavagens, exceto para o eucalipto. A presença da maioria dos ânions ainda é significativa na segunda extração (8 a 50 % do total), indicando processos de solubilização mais lentos e/ou influenciados pela saturação do meio.

No que concerne aos cátions solubilizados verificou-se também maiores concentrações nos extratos da araucária, com elevados níveis de potássio (132 mg L⁻¹) na primeira extração. A presença de potássio na composição da pinha da araucária já foi reportada (Santos, 2007), porém pouco se conhece sobre os demais cátions e de suas possíveis influências nos processos de bioSORÇÃO. A

quantidade e diversidade de íons estão provavelmente relacionadas à composição da biomassa de origem. Comportamento semelhante foi verificado nos extratos do pinus que apresentaram concentrações menores, porém mais diversificada de cátions quando comparado com a araucária. Para o eucalipto, além do potássio ($2,67 \text{ mg L}^{-1}$), destaca-se a presença de sódio ($2,02 \text{ mg L}^{-1}$), magnésio ($2,51 \text{ mg L}^{-1}$) e cálcio ($1,63 \text{ mg L}^{-1}$).

Tabela 5.6 – Concentração de ânions e cátions identificados nos extratos aquosos (pH natural) dos bioissorventes e do carvão ativado comercial (CVS) obtidos por lavagens sucessivas com água deionizada.

Sorventes	Ciclos	Fluoreto	Cloreto	Nitrato	Fosfato	Sulfato	Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio	Cálcio
		(mg L ⁻¹)									
Araucária	1°	0,59	40,84	< 0,05	11,92	5,22	< 0,2	< 0,04	131,7	< 0,1	0,38
Araucária	2°	0,20	1,24	0,18	0,41	0,54	< 0,2	< 0,04	12,19	< 0,1	< 0,2
Araucária	3°	0,18	0,33	0,45	< 0,02	0,42	< 0,2	< 0,04	4,83	< 0,1	< 0,2
Pinus	1°	0,31	0,91	0,46	2,89	1,40	< 0,2	1,26	12,74	< 0,1	0,04
Pinus	2°	0,19	0,42	0,32	< 0,02	0,51	< 0,2	0,12	2,16	< 0,1	< 0,2
Pinus	3°	0,19	0,30	0,31	< 0,02	0,44	< 0,2	< 0,04	0,77	< 0,1	< 0,2
Eucalipto	1°	0,41	3,22	0,48	2,49	1,17	2,0	0,70	2,67	2,51	1,63
Eucalipto	2°	0,36	0,49	0,62	0,33	0,51	< 0,2	< 0,04	< 0,1	< 0,1	0,18
Eucalipto	3°	0,26	0,33	1,73	< 0,02	0,47	< 0,2	0,15	< 0,1	< 0,1	0,26
CVS	1°	0,35	0,68	0,33	9,65	0,36	< 0,2	< 0,04	35,37	0,97	0,31
CVS	2°	0,20	0,31	0,20	0,58	0,18	< 0,2	0,30	8,62	0,69	0,58
CVS	3°	0,21	0,30	0,30	0,26	0,14	< 0,2	0,12	1,69	0,1	0,64

Dos íons analisados somente o amônio e o nitrato apresentam limites de emissão de efluentes estabelecidos pela legislação (CONSEMA N° 128, 2006) expressos como nitrogênio amoniacal (20 mg L^{-1}) e nitrogênio total ($10 \text{ a } 20 \text{ mg L}^{-1}$). Entretanto, os valores observados de compostos nitrogenados nos extratos são muito menores que os impostos pela legislação, não comprometendo a qualidade do efluente tratado.

Os resultados de caracterização dos extratos complementam as informações de caracterização do sólido (Tabela 5.1). Os dados obtidos reforçam a necessidade do conhecimento da influência das espécies dissolvidas, a partir das biomassas, utilizadas na bioissorção/redução de efluentes contendo cromo (Hsu et al. 2010; Santos, 2007). Os resultados apresentados sugerem ainda a necessidade da lavagem/extração prévia dos bioissorventes, ao menos no caso da araucária, como forma de não comprometer a qualidade dos efluentes tratados. Entretanto, além de aumentar os custos do processo, a lavagem acarreta a geração de um efluente suplementar que deve ser tratado/disposto adequadamente. Outro aspecto a ser considerado são as possíveis mudanças na eficiência de remoção do cromo pela biomassa sólida lavada. Por outro lado, os extratos obtidos nas lavagens têm capacidade redutora, uma vez que são facilmente oxidados. Esses diversos aspectos serão discutidos nas próximas seções.

5.2.3. Reatividade dos extratos

Os extratos aquosos obtidos das lavagens dos bioissorventes foram utilizados para testes de redução de Cr(VI). Esses testes foram feitos visando estimar a influência da reação em fase líquida e compará-la com a reação heterogênea em presença dos sólidos. Foram usados os extratos provenientes do 1º ciclo de lavagem em meio natural dos bioissorventes, por apresentarem concentrações significativas de materiais extraíveis e carvão ativado comercial – CVS. Também foram usadas as misturas de todos os ciclos de lavagem em meio natural dos bioissorventes, para avaliar o desempenho dos extratos em condições mais diluídas. A esses extratos foram misturadas soluções sintéticas contendo 30 mg L⁻¹ de Cr(VI) na proporção de 1:1 (v/v). Na Tabela 5.7 é mostrada a caracterização dos extratos do 1º ciclo e das misturas.

Tabela 5.7 Caracterização dos extratos aquosos dos biossorbentes e carvão ativado comercial (CVS).

<i>Extratos</i>		UV_{254nm} (cm^{-1})	<i>Polifenóis</i> ($mg\ L^{-1}$ ácido gálico)	<i>DQO</i> ($mg\ O_2\ L^{-1}$)
1° ciclo	Araucária	3,40	1,21	782
	Eucalipto	23,2	1,89	1443
	Pinus	2,00	0,54	416
	CVS	0,0	nm	nm
Mistura dos 4 ciclos	Araucária	1,42	0,47	225
	Eucalipto	7,64	1,30	429
	Pinus	0,68	0,18	107

Condições: dose $10\ g\ L^{-1}$, 5h contato por ciclo, 145 rpm, T $22^{\circ}C$. nm - não medido.

Pelos dados de caracterização desses extratos (Tabela 5.7), verifica-se uma relação diferenciada entre a absorção UV_{254nm} e o teor de polifenóis. O extrato do eucalipto apresenta elevado valor de absorção UV_{254nm} (23,2), porém o teor de polifenóis (1,89) está próximo ao extrato da araucária (1,21). Já entre o teor de polifenóis e a DQO, observa-se uma correlação mais aproximada. O extrato do eucalipto ($1443\ mg\ O_2\ L^{-1}$) apresenta o dobro de DQO que a araucária ($782\ mg\ O_2\ L^{-1}$) e o triplo de DQO que o pinus ($416\ mg\ O_2\ L^{-1}$). Conforme sugerido anteriormente, esse comportamento deve estar relacionado às prováveis diferenças na composição dos biossorbentes estudados e suas reatividades frente ao Cr(VI).

As variações da concentração do Cr(VI) em função do tempo de reação com os extratos dos biossorbentes e do carvão ativado comercial estão apresentados na Figura 5.11. Observa-se que o extrato do eucalipto, tanto do 1° ciclo quanto das misturas de todos os ciclos, é o mais eficiente na redução do Cr(VI) a Cr(III). Após 30 minutos de contato com o extrato do eucalipto do 1° ciclo, 100 % do Cr(VI) é reduzido, ficando abaixo do padrão de emissão ($0,1\ mg\ L^{-1}$).

Para o teste com a mistura dos 4 ciclos a redução é mais lenta porém o limite de emissão é atingido em 24h de contato.

O extrato da araucária, do 1º ciclo, é o segundo mais reativo, seguido do pinus. Já o extrato de carvão ativado comercial (CVS) é o menos reativo em função da pequena concentração de matéria extraível presente nesse material (Tabela 5.7).

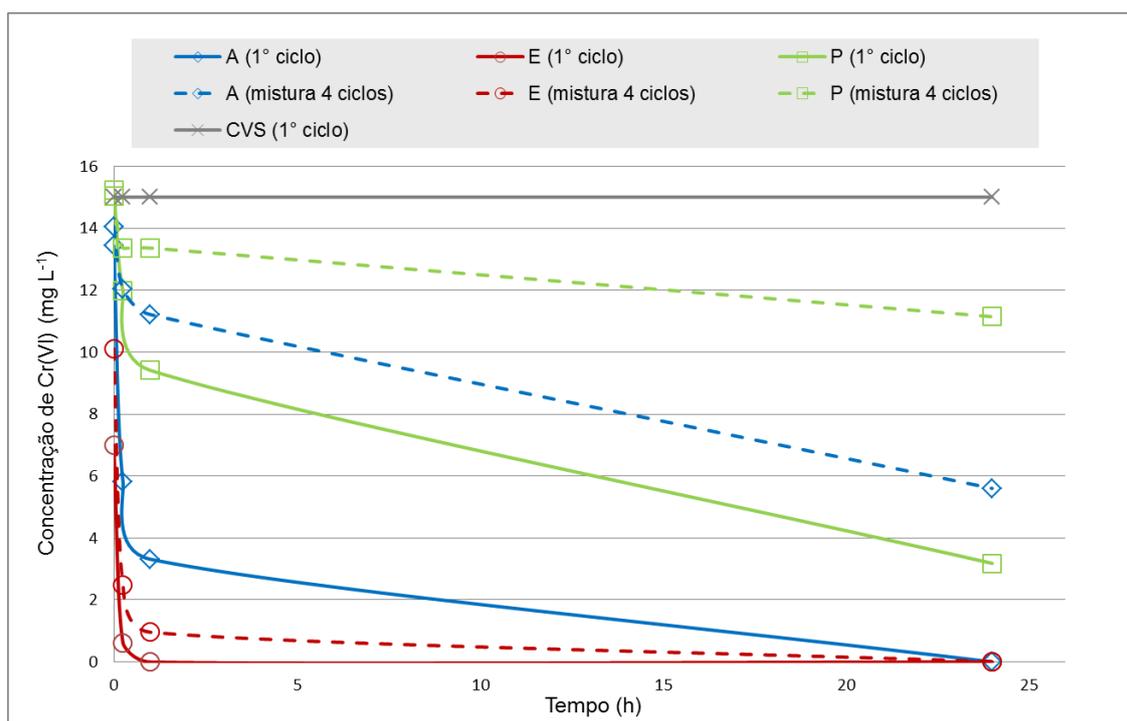


Figura 5.11 – Perfis de concentração de Cr(VI) em contato com os extratos dos sorventes. $[\text{Cr(VI)}]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, pH 2.

5.3 Conformidades para materiais biossorventes

Os critérios de conformidade contemplam algumas características desejáveis para que os biossorventes possam ser aplicados na remoção de cromo de efluentes industriais. Esses critérios visam adequar a utilização dos biossorventes de modo que apresentem o melhor desempenho possível, sem que

haja interferências negativas ou comprometimento da qualidade do efluente final tratado.

Alguns critérios são compatíveis com as características do carvão ativado comercial e foram utilizados como comparativo para os bioissorventes. A Tabela 5.8 reúne os resultados encontrados através dos ensaios e análises de caracterização dos bioissorventes deste estudo e os carvões ativados comerciais.

Para estabelecimento dos critérios de conformidade foram elencadas dez características desejáveis e estas comparadas com os carvões ativados comerciais utilizados neste estudo. A primeira característica trata-se da validade, que para os carvões é apresentada no rótulo do produto comercial e varia de três a cinco anos. Para a araucária foi feito um estudo específico após um ano de armazenagem em quatro diferentes condições (Tabela 4.1 da metodologia). Para este teste de armazenabilidade da araucária observou-se que o desempenho permanece inalterado (resultados comparativos estão apresentados no Anexo H). Além disso, considerando que todos os bioissorventes coletados no início do estudo continuam apresentando o mesmo desempenho, é possível validá-los até o momento por três anos.

Em relação ao tamanho de partículas (granulometria) para carvões ativados é desejável que no mínimo 80 % seja menor que 44 μm . Os carvões em pó utilizados (CVB e CQC) atendem este critério. O carvão CVS granulado foi testado com 100 % do tamanho de partículas menor que 250 μm a fim de comparativo com os bioissorventes. Os testes comparativos (Tabela 5.10) entre os carvões e bioissorventes, realizados neste estudo, permitiram observar que os bioissorventes, mesmo em granulometria diferenciada, têm desempenho compatível aos carvões e que a granulometria influencia somente na cinética, e não na capacidade de sorção do cromo.

Tabela 5.8 – Comparativo de características entre os materiais sorventes.

Sorventes		Validade (anos)	Tamanho de partículas (μm)	Umidade (%)	Cinzas (base seca) (%)	pH	Solúveis em água (%)	Adsorção de iodo ($\text{mg I}_2 \text{g}^{-1}$)	Adsorção de azul de metileno ($\text{g } 100\text{g}^{-1}$)	Poder calorífico (J g^{-1})	Matéria orgânica UV 254nm^a (cm^{-1})
Não lavados	Araucária	3	100% < 250 μm	11,37	3,85	6,20	6,75	69	29,0	10.969	3,00
	Eucalipto	3	100% < 250 μm	11,06	17,31	4,94	8,40	104	25,3	7.928	7,23
	Pinus	3	100% < 250 μm	11,55	3,11	5,57	2,00	104	23,5	11.705	1,43
Lavados em meio neutro	Araucária	3	100% < 250 μm	70,25	1,46	5,91	0,93	83	12,4	NM	0,337
	Eucalipto	3	100% < 250 μm	64,34	0,37	5,00	0,77	46	14,3	NM	1,030
	Pinus	3	100% < 250 μm	63,02	2,72	5,07	0,51	16	11,7	NM	0,582
Não lavados	CVS	5	100% < 250 μm	10,85	9,47	9,70	0,94	900 - 1000	24,6	NA	0,021
	CVB	3	99,73% < 44 μm	1,30	3,00	9,80	0,91	906,56	25,7	NA	0,012
	CQC	3	88,40% < 44 μm	8,56	NM	2,60	3,41	880,41	28,66	NA	0,022
Limites para carvões ativados comerciais		-	Mínimo 80 % < 44 μm	Máximo 10%	Máximo 10%	2,0 a 4,0	Máximo 4%	Mínimo 850 ($\text{mg I}_2 \text{g}^{-1}$)	Mínimo 28,5 ($\text{g } 100\text{g}^{-1}$)	-	-
Métodos		-	NBR 12075 granulometria	-	-	ASTM D6851	ASTM D5029	NBR 12073	-	-	-

NM – não medido; NA – não aplicável; ^a 10 g L⁻¹ – 4 ciclos de 5h de contato com água

Para o teor de umidade em carvões ativados é desejável o máximo de 10 % e se verifica que os carvões comerciais CVB e CQC atendem este requisito. O carvão CVS e os bioissorventes apresentam valores pouco superiores de 10,85 % a 11,55 %. Nos bioissorventes lavados o teor de umidade, como esperado após este processo, aumenta e passa para a faixa de 63 a 70 %.

Para o teor de cinzas em carvões ativados, cujo limite é 10 % se verifica que apenas o eucalipto ultrapassa este limite, apresentando 17,31 %. Nos bioissorventes lavados o teor de cinzas diminui e passa para a faixa de 0,37 a 2,72 %. Esta diminuição acentuada do teor de cinzas indica a solubilização de compostos inorgânicos durante o processo de lavagem.

O pH, para carvões ativados, tem limite inferior e superior que é de 2,0 a 4,0. Observa-se que apenas o carvão CQC, ativado com ácido fosfórico, atende este requisito, com o valor de 2,60. Nem mesmo os carvões CVS e CVB, ativados com vapor, apresentam valores dentro deste limite, sendo os resultados encontrados de 9,70 e 9,80, respectivamente. É importante destacar que, para estas medidas de pH, os carvões foram analisados como recebidos, sem processo de lavagem prévia. Na caracterização dos extratos do CVS (Tabela 5.3) observa-se que após os ciclos de lavagens o pH tende a diminuir. Os bioissorventes não lavados e lavados em meio neutro apresentam valores de pH mais próximos ao neutro, sendo de 4,94 o eucalipto até 6,20 a araucária.

Em relação ao teor de solúveis, que para carvões ativados, o limite de 4 %, se observa que todos os carvões, bioissorventes lavados em meio neutro e o pinus não lavado atendem este limite. A araucária e o eucalipto não lavado ultrapassam este limite apresentando valores de 6,75 e 8,40, respectivamente. O teor de matéria orgânica, medido através da absorção UV_{254nm} , concorda

com os valores de solúveis em água. Os resultados apresentados demonstram que a araucária, por exemplo, após o processo de lavagem em meio neutro apresenta redução de UV_{254nm} de 3,00 para 0,337, reduzindo em aproximadamente 89 % o teor de matéria orgânica.

Os testes de adsorção de iodo e azul de metileno são comumente utilizados para avaliar carvões. São testes de pouca complexidade e fornecem os resultados em poucas horas. O teste de iodo está relacionado com a capacidade de adsorção de moléculas de pequeno peso molecular, sendo utilizado como um índice representativo da quantidade de microporos presente na amostra. O teste do azul de metileno está relacionado à capacidade de adsorção em poros de maior abertura, sendo utilizado como um índice representativo da quantidade de mesoporos (Moreno et al., 2005 e Kuroda et al., 2005).

Em relação ao teste de iodo, observa-se que os três tipos de carvões atendem o limite mínimo de $850 \text{ mg I}_2 \text{ g}^{-1}$. Entre os biossorventes testados nenhum atende este limite. Este resultado pode estar associado às limitações de acesso da molécula de iodo aos microporos dos biossorventes, provavelmente em função da granulometria diferenciada entre carvões ativados e biossorventes. Em relação ao teste de azul de metileno, observa-se que entre os carvões, somente o CQC atende o limite mínimo de $28,5 \text{ g } 100\text{g}^{-1}$. Entre os biossorventes testados somente a araucária não lavada atende este limite. De acordo com Müller et al. (2009) a capacidade de adsorção não deve ser avaliada a partir de índices isolados, devem ser consideradas demais características do processo adsortivo.

Não há limites para poder calorífico em carvões ativados, entretanto com a intenção de verificar o processo de incineração dos biossorventes após sua utilização na remoção de cromo, foi feita esta medida. Na tabela 5.26 dos resultados é possível verificar um comparativo entre os biossorventes

incinerados antes e após a bioissorção de cromo, assim como, diversos materiais considerados combustíveis.

5.4 Testes de remoção de cromo em batelada

Os testes de remoção em batelada serviram inicialmente para avaliar a cinética de bioissorção do cromo, visando compreender o processo de esgotamento dos bioissorventes, em ampla faixa de concentração de cromo, e identificar o tempo de equilíbrio. Em batelada também foram feitos os estudos das isotermas de bioissorção do cromo.

Para testar o desempenho dos bioissorventes foram feitos testes de remoção de cromo em soluções sintéticas de cromo hexavalente, simulando as condições do efluente real da indústria de galvanoplastia. Nesta etapa, foram avaliadas as condições de redução do cromo hexavalente e remoção do cromo trivalente para atendimento aos limites ambientais. E verificada a qualidade do efluente após o tratamento por bioissorção através do pH, condutividade e absorção no UV_{254nm} . Também foram realizados testes com efluente industrial em condições otimizadas.

5.4.1 Cinética de bioissorção de cromo

Os resultados dos testes sobre a cinética de bioissorção de cromo trivalente estão apresentados nas Figuras 5.12 a 5.15. Testes cinéticos de redução do cromo hexavalente não foram realizados, pois foi observado que o tempo de reação de redução do cromo hexavalente nas condições otimizadas de dosagem, concentração inicial de Cr(VI) e pH é muito rápido (menor que 15 minutos).

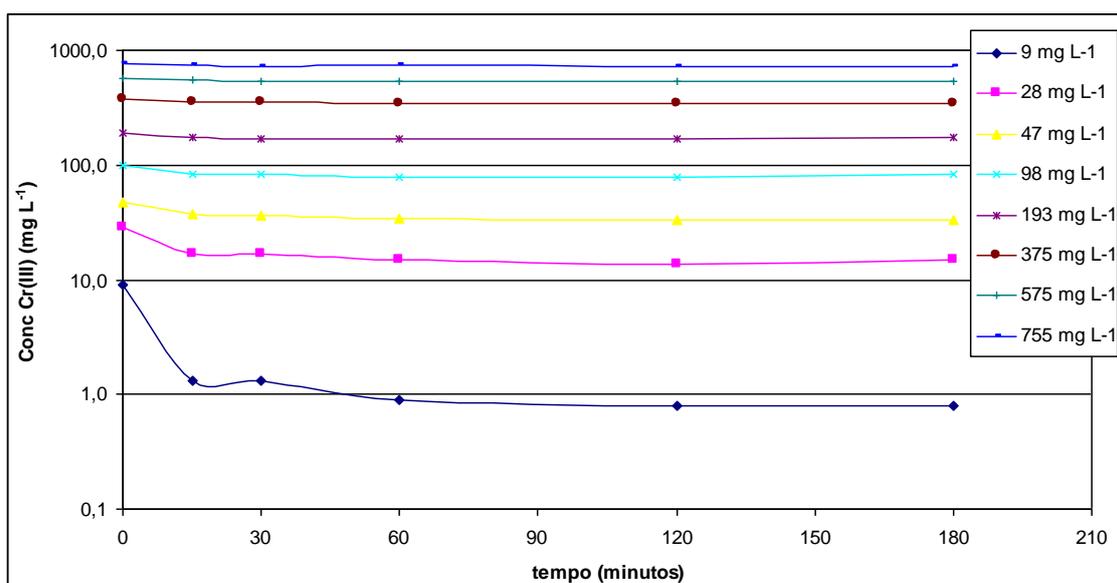


Figura 5.12 – Cinética de biossorção do cromo trivalente pela araucária não lavada com medidas de concentração de Cr(III) em seis tempos de contato. Condições: pH 5; dosagem 1 g L⁻¹; TP < 250 µm e agitação mecânica.

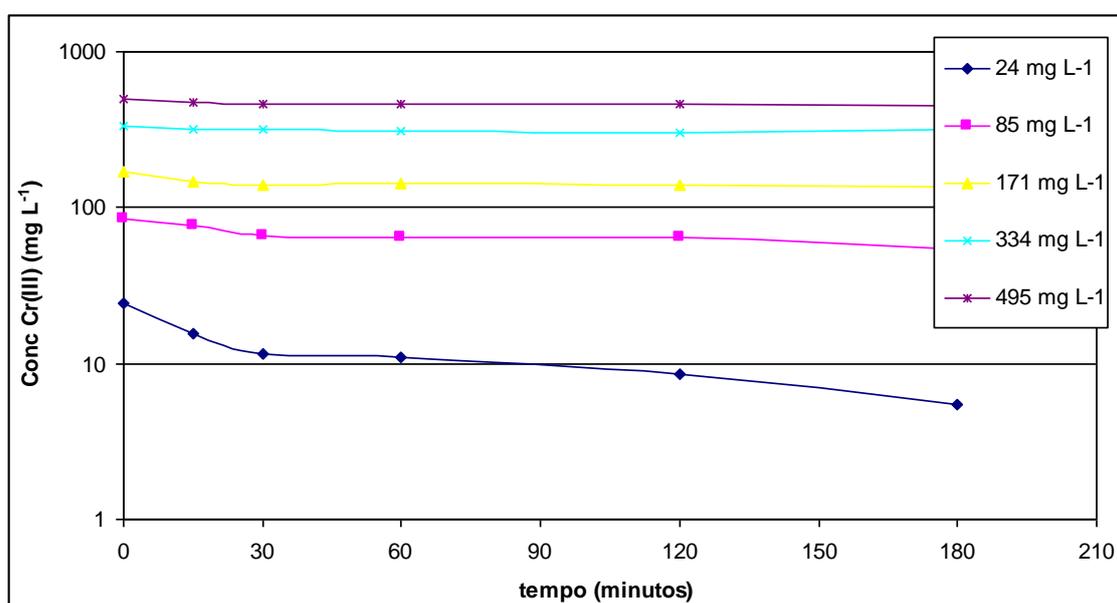


Figura 5.13 – Cinética de biossorção do cromo trivalente pela araucária lavada em meio natural com medidas de concentração de Cr(III) em seis tempos de contato. Condições: pH 5; dosagem 1 g L⁻¹; TP < 250 µm e agitação mecânica.

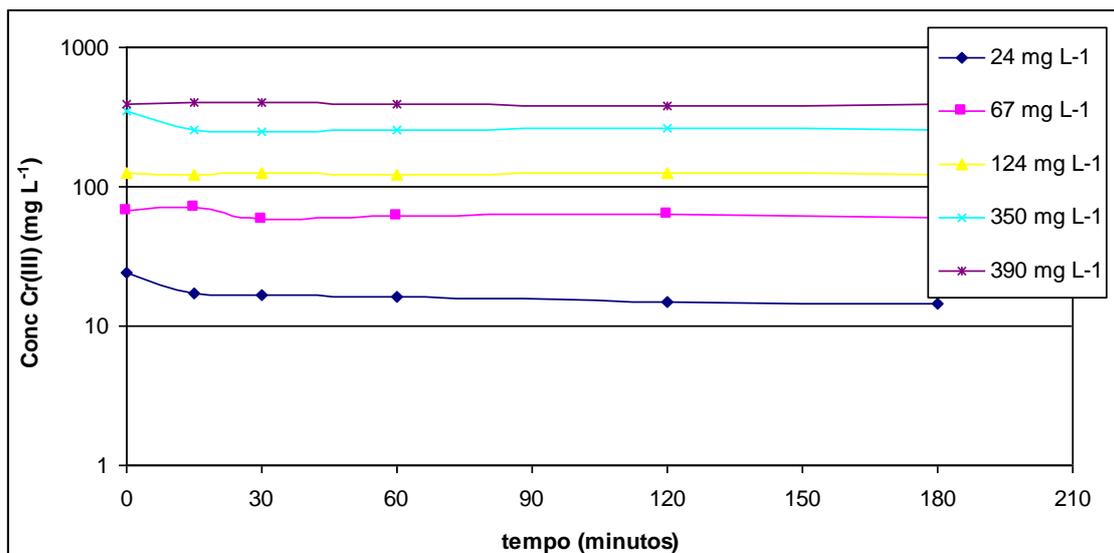


Figura 5.14 – Cinética de biossorção do cromo trivalente pelo pinus não lavado com medidas de concentração de Cr(III) em seis tempos de contato. Condições: pH 5; dosagem 1 g L⁻¹; TP < 250 μm e agitação mecânica.

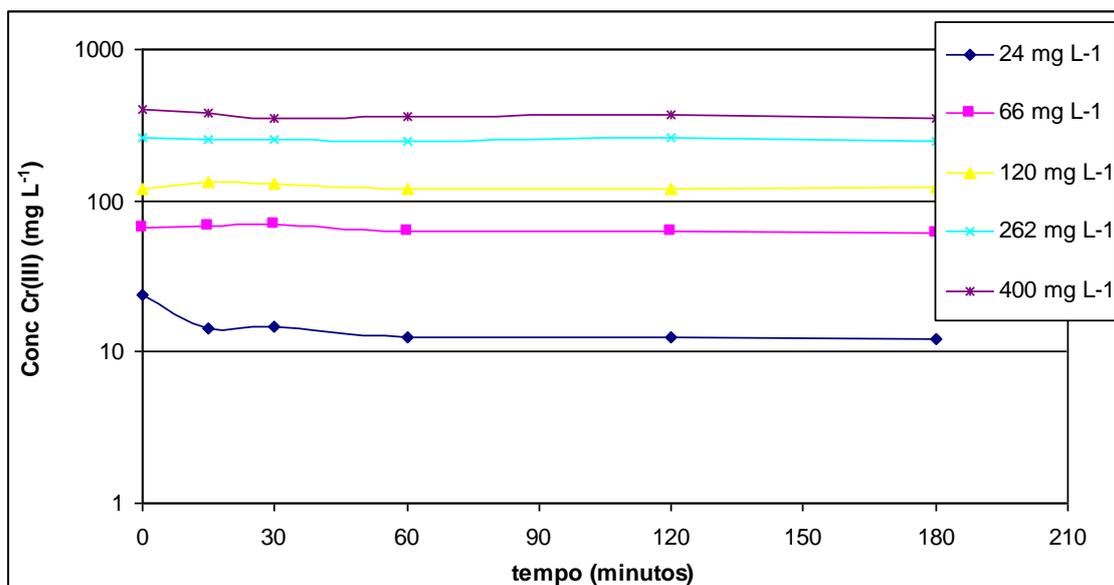


Figura 5.15 – Cinética de biossorção do cromo trivalente pelo eucalipto não lavado com medidas de concentração de Cr(III) em seis tempos de contato. Condições: pH 5; dosagem 1 g L⁻¹; TP < 250 μm e agitação mecânica.

Os testes cinéticos demonstram que para todos os bioissorventes não lavados a remoção de cromo trivalente, nas condições testadas (pH, dosagem, tamanho de partículas e concentrações), ocorre nas primeiras 2 horas do contato e após este período se mantém praticamente constante. Para o teste com araucária lavada em meio natural se observa que após o período de 2 horas a concentração de Cr(III) continua diminuindo, indicando que o bioissorvente lavado necessita de maior tempo de contato para atingir o equilíbrio. Entretanto para garantir a condição de equilíbrio nos testes das isotermas (seção 5.4.2) e de desempenho (seção 5.4.3) empregou-se um tempo de contato de até 32 h.

O tempo da reação, observado nestes testes, indica que o método de remoção de cromo trivalente por bioissorção é compatível ao método tradicional utilizado atualmente na indústria que é a precipitação química até pH 9. Entretanto destaca-se que por bioissorção, o pH final da solução já está na faixa próxima à neutra eliminando o tempo da etapa de neutralização.

De acordo com Silva (2001) o tempo de contato necessário para que o equilíbrio entre as fases seja atingido é função de vários fatores, entre eles o tipo de biomassa (quantidade e tipos de sítios envolvidos na bioissorção), tamanho e forma da biomassa, estado da biomassa (ativa ou inativa), das formas iônicas presentes na solução, do tipo de interação entre o íon metálico e o material bioissorvente.

Outra forma de expressar os dados cinéticos é através da relação entre fração de cromo trivalente adsorvida e o tempo de contato (Figura 5.16).

Observa-se na Figura 5.16 que o pinus se destaca por remover cerca de 30 % do cromo em 30 minutos. Os demais sorventes, nestas condições, removem frações menores.

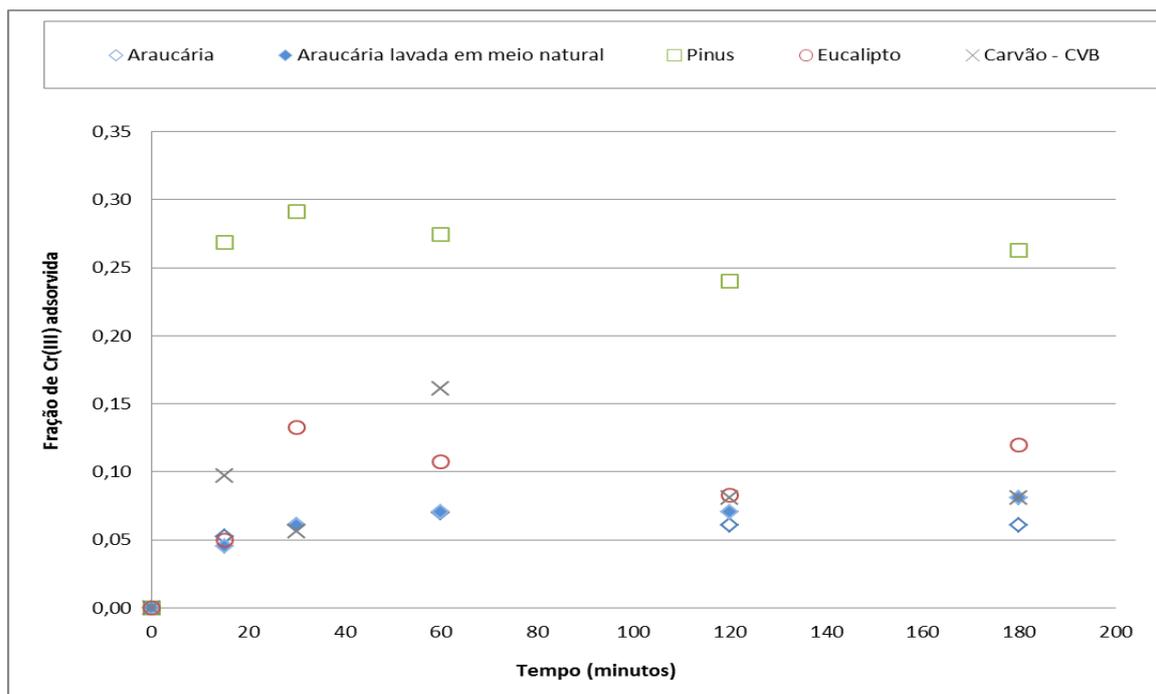


Figura 5.16 – Cinética de bioadsorção do cromo trivalente pelos sorventes da araucária não lavada e lavada em meio natural, eucalipto, pinus e carvão CVB com medidas de concentração de Cr(III) em seis tempos de contato. Condições: Conc. inicial de Cr(III) 460 mg L^{-1} ; pH 5; dosagem 1 g L^{-1} ; TP < $250 \text{ }\mu\text{m}$ e agitação mecânica.

5.4.2 Isoterma de bioadsorção de cromo

Os adsorventes podem ser comparados com base 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.

As isotermas de bioadsorção fornecem um comparativo entre os bioadsorventes testados neste estudo. Os resultados experimentais além de serem testados em relação aos modelos teóricos, também possibilitam o cálculo dos carregamentos máximos obtidos por cada bioadsorvente. A Figura

5.17 apresenta as isotermas de bioissorção de Cr(III) dos bioissorventes araucária, eucalipto e pinus não lavados.

As isotermas de bioissorção de Cr(III) pelos bioissorventes araucária, eucalipto e pinus demonstram que o sistema é bastante complexo. A araucária é o bioissorvente que apresenta o comportamento mais próximo ao linear ao longo de todas as concentrações testadas. O eucalipto e o pinus apresentam comportamento diferenciado, que varia com as concentrações testadas, apresentado maiores carregamentos em concentrações mais altas (no Anexo I é apresentado o gráfico de pH versus turbidez que demonstra ausência de precipitação nas condições testadas neste estudo). O pinus é o bioissorvente que apresenta a maior capacidade de acumulação de cromo, atingindo 10,2 %.

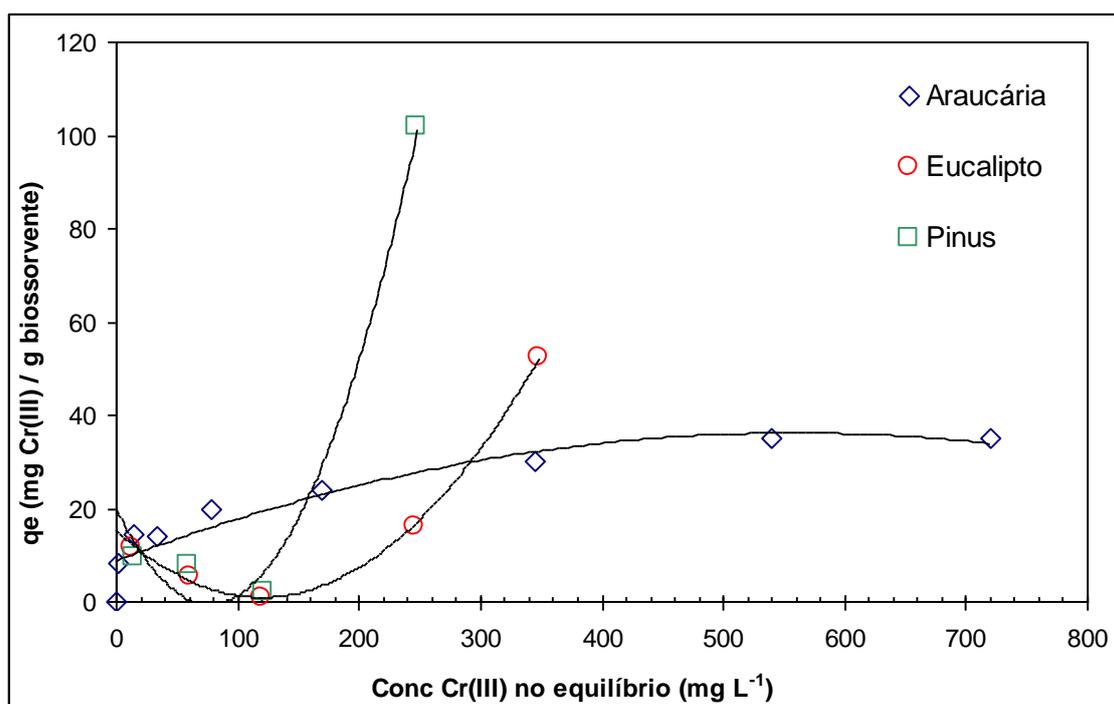


Figura 5.17 – Isotermas de bioissorção do cromo trivalente pelos bioissorventes da araucária, eucalipto e pinus (não lavados).

Condições: pH 5; dosagem 1 g L⁻¹; TP < 250 μ m e agitação mecânica.

Para auxiliar na compreensão das isotermas obtidas nos estudos com os bioissorventes foram simulados modelos, através do software Hydra-Medusa, das espécies presentes de Cr(III) em função do pH do meio e da concentração. A Figura 5.18 apresenta as simulações.

Avaliando os resultados das simulações percebe-se que na concentração $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ ($5,2 \text{ mg Cr(III) L}^{-1}$) há presença de três espécies de cromo, enquanto que na concentração 10 mmol L^{-1} ($520 \text{ mg Cr(III) L}^{-1}$) há presença de quatro espécies e estas estão em frações diferenciadas às concentrações mais baixas. Vilar et al. (2012) relatam, em seus estudos de bioissorção de cromo trivalente, que ocorre em meio aquoso reações de hidrólise das espécies de cromo e estas diferentes espécies podem ter diferentes afinidades com os sítios ligantes.

De acordo com as simulações (Fig. 5.18) observa-se que as espécies de Cr(III) variam de acordo com o pH do meio, como esperado para espécies metálicas, e também variam de acordo com a concentração. Esta informação explica as isotermas encontradas para o eucalipto e pinus, que tem carregamentos diferenciados com a variação da concentração de cromo. Possivelmente em maiores concentrações de cromo os grupamentos carboxílicos do eucalipto e do pinus ($0,78$ e $0,77 \text{ mmol g}^{-1}$, respectivamente), contribuem para carregamentos maiores, enquanto que a araucária que possui menor concentração de grupamentos carboxílicos ($0,45 \text{ mmol g}^{-1}$) apresenta menor carregamento. Esta informação concorda com os estudos de Souza et al. (2013), que demonstra em seus testes de bioissorção de cromo trivalente, na faixa de pH entre 4 e 5, a alta afinidade das espécies de cromo hidrolisadas com os grupamentos carboxílicos.

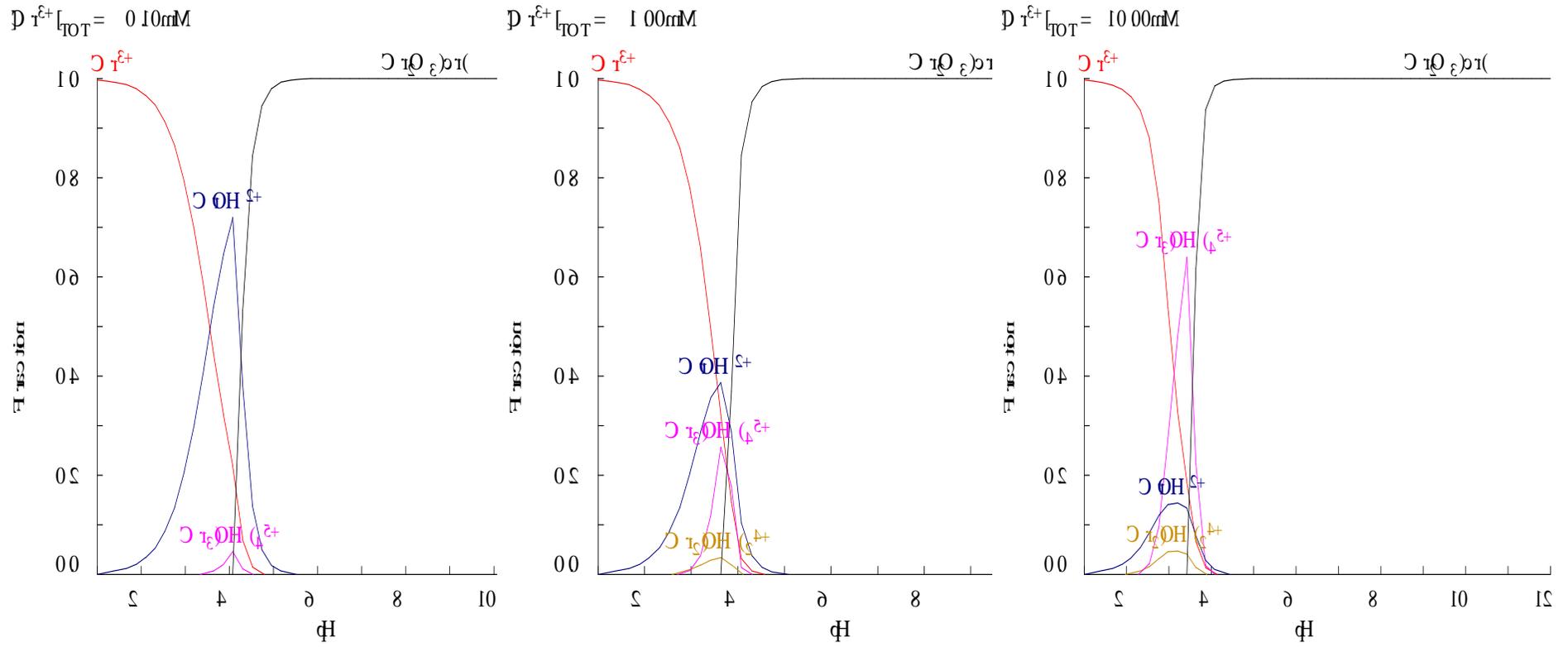


Figura 5.18 – Simulação das espécies de Cr(III) presentes em solução com a variação do pH do meio e da concentração.

Com o objetivo de garantir a biossorção em pH fixo, testes adicionais foram realizados utilizando controle de pH através de solução tampão ácido acético/acetato de sódio nas concentrações $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $0,25 \text{ mol L}^{-1}$; $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Entretanto, estes testes (resultados não apresentados) demonstraram a diminuição dos carregamentos de cromo, possivelmente pela interação das espécies de cromo pelo acetato. Através do software Hydra-Medusa foi simulado um modelo (Figura 5.19) que apresenta esta interação.

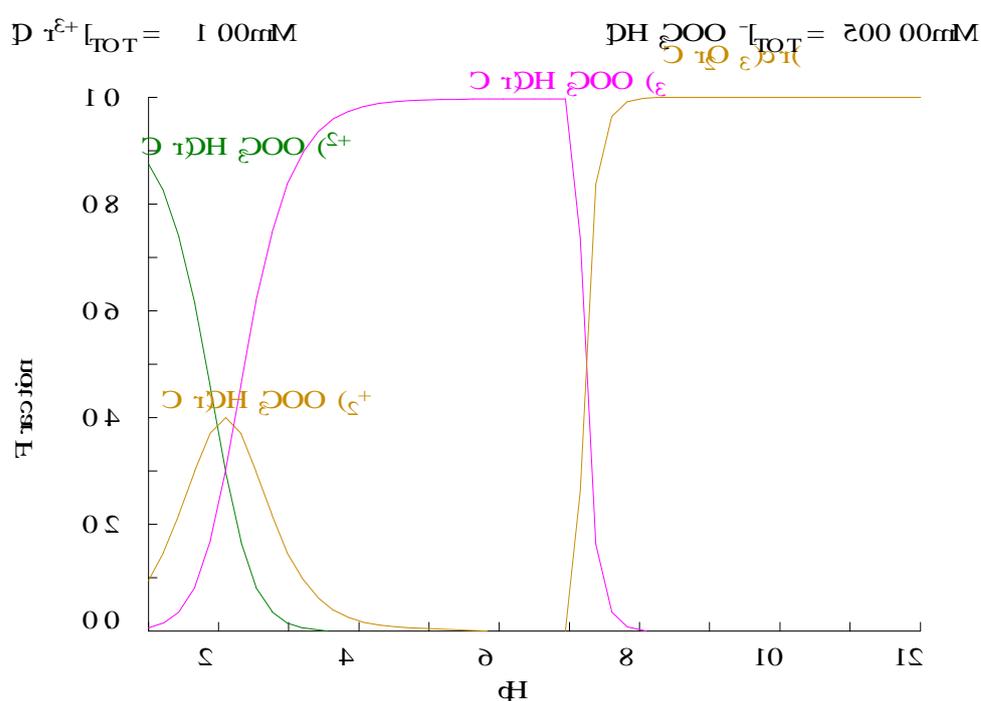


Figura 5.19 – Simulação das espécies de Cr(III) presentes em solução 1 mmol L^{-1} (52 mg L^{-1}) após adição de tampão ácido acético/acetato $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Os modelos de Langmuir e Freundlich (Figuras 5.20 e 5.21) foram aplicados na isoterma da araucária por esta apresentar um comportamento mais típico.

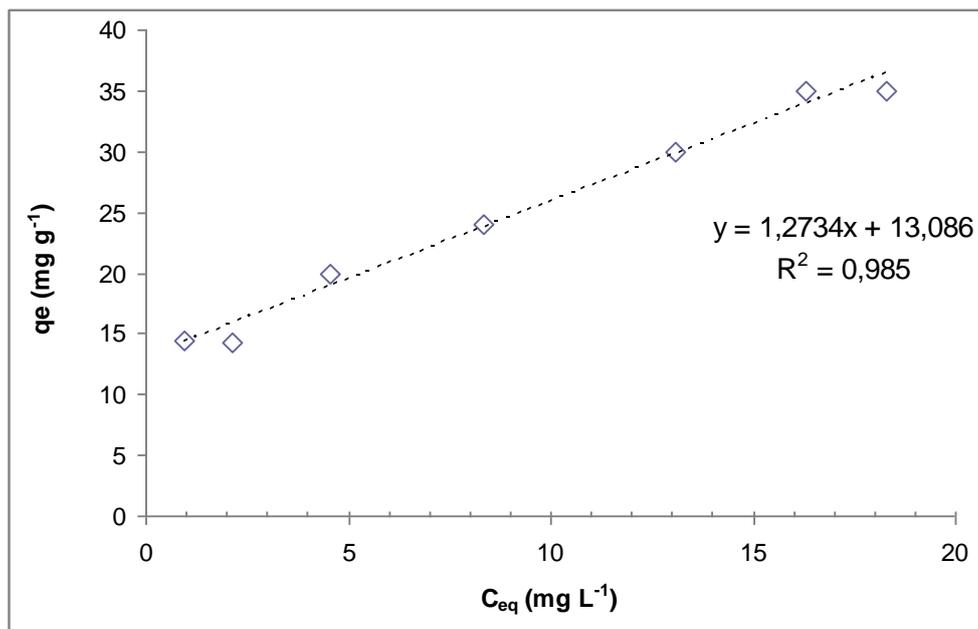


Figura 5.20 – Isotermas de biossorção do cromo trivalente pela araucária não lavada linearizada pelo modelo teórico de Langmuir. Condições: pH 5; dosagem 1 g L^{-1} ; TP < $250 \mu\text{m}$ e agitação mecânica.

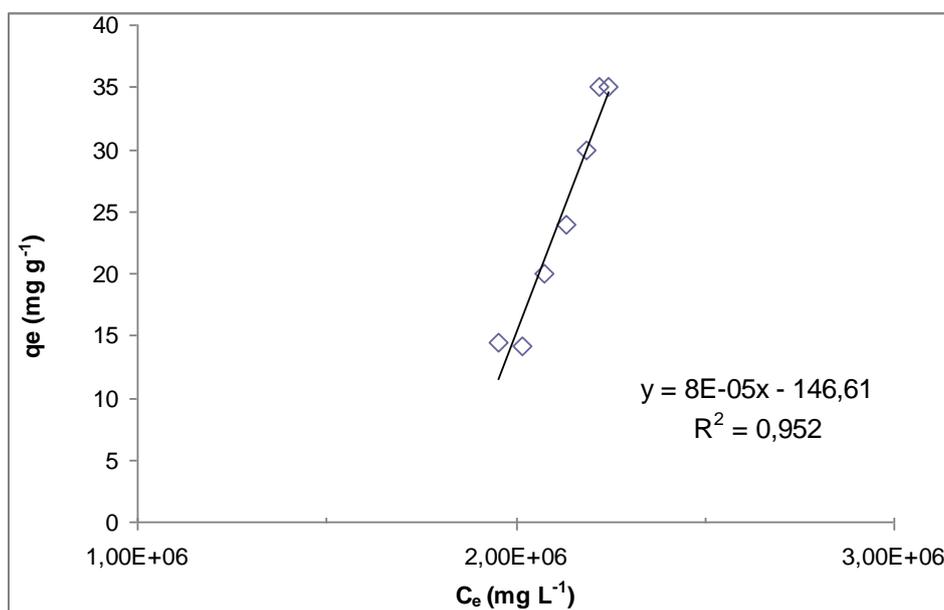


Figura 5.21 – Isotermas de biossorção do cromo trivalente pela araucária não lavada linearizada pelo modelo teórico de Freundlich. Condições: pH 5; dosagem 1 g L^{-1} ; TP < $250 \mu\text{m}$ e agitação mecânica.

A aplicação dos modelos demonstra que Langmuir melhor descreve o fenômeno do que Freundlich, concordando com os resultados encontrados por Santos et al. (2013).

Na Tabela 5.9 estão apresentados os carregamentos máximos obtidos para cromo trivalente nos testes de biossorção utilizando os resíduos florestais da araucária, do eucalipto e do pinus na mesma dosagem (1 g L^{-1}). As demais condições experimentais utilizadas na realização desses testes estão descritas na Tabela 4.8 da metodologia e foram escolhidas baseadas em resultados de literatura (Santos, 2007) otimizadas para o tratamento do efluente industrial. No Anexo J são apresentadas as isotermas obtidas em diferentes pHs a fim de avaliar melhorias de carregamento.

Observa-se variação significativa no carregamento dos diferentes adsorventes testados. O pinus apresenta o melhor desempenho (102 mg g^{-1}) na biossorção do Cr(III) com o eucalipto sendo o segundo melhor adsorvente (53 mg g^{-1}). A araucária lavada e não lavada apresentam carregamentos de 40 mg g^{-1} e 35 mg g^{-1} , respectivamente.

Tabela 5.9 – Carregamentos máximos obtidos do contato de soluções sintéticas de Cr(III) com os biossorventes e o carvão ativado comercial (CVB).

Sorventes	$q_{\text{máx}}$ (mg Cr(III) g^{-1})
Araucária não lavada	35
Araucária lavada em meio neutro	40
Eucalipto não lavado	53
Pinus não lavado	102
CVB	80

5.4.3 Desempenho dos bioissorventes e carvão ativado comercial na remoção de cromo total de soluções sintéticas e efluente industrial

Para obter os comparativos de desempenho dos bioissorventes na remoção de cromo total foram realizadas rodadas de testes primeiramente com soluções sintéticas de cromo hexavalente e posteriormente com o efluente industrial nas condições de melhor desempenho encontradas na rodada com soluções sintéticas.

5.4.3.1 Remoção de cromo em soluções sintéticas

Foram feitos testes com os três bioissorventes e os dois novos tipos de carvão ativado (CVB – ativado com vapor e CQC – ativado quimicamente com H_3PO_4). Os experimentos foram realizados com os bioissorventes não lavados e lavados com água deionizada (pH 6), com ácido sulfúrico $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2) e com hidróxido de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 12).

Na Tabela 5.10 são apresentadas as variações das concentrações de Cr(VI), Cr(III) e Cr total, em função do tempo de contato com os sorventes não lavados.

Através dos dados apresentados observa-se que todos os bioissorventes e carvões testados reduzem/removem o cromo hexavalente rapidamente (pH 2). O tempo necessário para atingir o limite ambiental (CONAMA, 2011) de emissão ($0,1 \text{ mg L}^{-1}$) foi menor que 15 minutos em todos os testes.

O pinus é o único bioissorvente que consegue remover o Cr(III) de forma suficiente ($0,8 \text{ mg L}^{-1}$) abaixo do limite ambiental ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$, CONAMA, 2011) após 24h de contato. Quando testado com tamanho de partícula menor que $44 \mu\text{m}$ consegue atingir este mesmo limite ambiental em 2 horas de teste, e o limite ambiental estadual ($0,5 \text{ mg L}^{-1}$, CONSEMA, 2006) em 5 horas de teste. A

araucária, apesar de não atingir o limite ambiental, apresenta menor concentração de Cr(III) residual ($1,4 \text{ mg L}^{-1}$) que o eucalipto ($7,4 \text{ mg L}^{-1}$).

Tabela 5.10 – Testes de redução/remoção de Cr(VI) e Cr(III) presentes em solução sintética utilizando biossorbentes não lavados e carvões ativados.

Sorventes	Tempo (h)	Cr (mg L ⁻¹)			UV _{254nm} (cm ⁻¹)	pH	Cond (mS cm ⁻¹)
		Cr Total	Cr(VI)	Cr(III)			
Sol. sintética		18,7	18,7	0	1,46	1,85	4,03
Araucária	0,25	nm	0,0	nm	nm		
	8,0	1,3	nm	1,3	1,65		
	24,0	1,4	nm	1,4	1,91	5,79	1,65
Eucalipto	0,25	nm	0,0	nm	nm		
	8,0	7,0	nm	7,0	14,09		
	24,0	7,4	nm	7,4	14,11	4,94	1,63
Pinus	0,25	nm	0,0	nm	nm		
	8,0	0,9	nm	0,9	2,30		
	24,0	0,8	nm	0,8	2,30	5,74	1,44
Pinus - TP < 44µm	0,25	nm	0,0	nm	nm		
	2,0	0,8	nm	0,8	nm		
	5,0	0,5	nm	0,5	nm		
	8,0	0,5	nm	0,5	nm		
	24,0	0,4	nm	0,4	1,66	4,60	3,46
Carvão CQC*	0,25	nm	0,0	nm	nm		
	8,0	4,9	nm	4,9	0,06		
	24,0	4,8	nm	4,8	0,04	4,92	1,57
Carvão CVB*	0,25	nm	0,0	nm	nm		
	8,0	1,3	nm	1,3	0,14		
	24,0	0,4	nm	0,4	0,02	4,85	1,55

Condições: Sorventes: 10 g L^{-1} e TP < 250 µm. Início da reação ajuste pH 2 para redução/remoção de Cr(VI) e após 15 min ajuste pH 5 para remoção de Cr(III); T $23 \pm 3^\circ\text{C}$; agitação de 120 rpm. nm – não medido. *TP < 44 µm.

O carvão ativado por vapor (CVB) conseguiu remoção do Cr(III) ($0,4 \text{ mg L}^{-1}$) em 24 horas de reação. Por outro lado o carvão ativado quimicamente

(CQC) apresentou o pior desempenho. Esses resultados indicaram que o CQC não é indicado para a remoção de cromo nas condições utilizadas.

Nesses testes também foram monitorados o pH, a condutividade e a absorção UV_{254nm} na solução sintética tratada, parâmetros também apresentados na Tabela 5.10. Os valores de pH no final da reação variaram de 4,85 (CVB) a 5,79 (araucária). A condutividade apresentou valores finais de 1,44 (pinus) a 1,65 (araucária). E a absorção UV_{254nm} apresentou valores finais de 0,02 (CVB) a 14,11 (eucalipto).

Na Tabela 5.11 são apresentadas as variações das concentrações de Cr(VI), Cr(III) e Cr total, em função do tempo de contato com os sorventes lavados em meio natural.

Tabela 5.11 – Testes de redução/remoção de Cr(VI) e Cr(III) presentes em solução sintética utilizando biossorventes lavados em meio natural.

Biossorventes	Tempo (h)	Cr (mg L ⁻¹)			UV_{254nm} (cm ⁻¹)	pH	Condutividade (mS cm ⁻¹)
		Cr Total	Cr(VI)	Cr(III)			
Sol. sintética		18,7	18,7	0	1,46	1,85	4,03
Araucária	0,25	nm	0,0	nm	nm		
	8,0	0,5	nm	0,5	0,44		
	24,0	0,5	nm	0,5	0,53	4,94	2,37
Eucalipto	0,25	nm	0,0	nm	nm		
	8,0	1,5	nm	1,5	1,63		
	24,0	1,5	nm	1,5	1,78	5,74	2,58
Pinus	0,25	nm	0,0	nm	nm		
	8,0	0,2	nm	0,2	0,64		
	24,0	0,1	nm	0,1	0,67	5,13	1,07

Condições: Biossorventes: 10 g L⁻¹ e TP < 250 µm. Início da reação ajuste pH 2 para redução/remoção de Cr(VI) e após 15 min ajuste pH 5 para remoção de Cr(III); T 23±3°C; agitação de 120 rpm. Lavagem com água deionizada em 4 ciclos de 5h. nm – não medido

Observou-se que os bioissorventes lavados reduzem/removem o cromo hexavalente abaixo do limite de emissão ($0,1 \text{ mg L}^{-1}$) em menos de 15 minutos. Esse comportamento também foi verificado para os bioissorventes não lavados, sugerindo que a redução/remoção do Cr(VI) ocorre preferencialmente na superfície dos bioissorventes. A lavagem em meio natural parece não alterar a reatividade dos grupamentos responsáveis pela ligação e/ou redução do Cr(VI) na superfície.

A remoção do Cr(III) se processa de forma similar ao observado para os bioissorventes não lavados (Tabela 5.10), porém com remoções mais eficientes. A araucária e o pinus apresentaram maiores eficiências de remoção do que o eucalipto, e após 8 h de reação as concentrações de Cr(III) em solução são inferiores ao padrão de emissão ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$), para esses dois bioissorventes.

Conforme esperado, o aumento da absorção $UV_{254\text{nm}}$ (Tabela 5.11) ao longo do tratamento foi menos intenso do que o observado para os sólidos não lavados. Os três bioissorventes apresentaram perfis de absorção semelhantes e crescentes com o tempo de reação. O eucalipto apresentou a maior absorção (1,78) ao final da reação. Cabe destacar que o pinus e a araucária, lavados em meio natural, diminuem o $UV_{254\text{nm}}$ da solução sintética.

Na Tabela 5.12 são apresentados as variações das concentrações de Cr(VI), Cr(III) e Cr total, em função do tempo de contato com os bioissorventes lavados em meio ácido.

Novamente observa-se a rápida redução do Cr(VI) a Cr(III) indicando que a lavagem ácida também não parece diminuir a eficiência da biomassa em reduzir/remover o cromo hexavalente. Por outro lado, em meio ácido ocorreram as menores remoções de Cr(III) para a araucária e o pinus, quando comparadas com as demais condições testadas (Tabelas 5.10 e 5.11). A

araucária apresentou melhor desempenho, porém a concentração residual do Cr(III) permaneceu acima do padrão de emissão.

Tabela 5.12 – Testes de redução/remoção de Cr(VI) e Cr(III) presentes em solução sintética utilizando biossorventes lavados em meio ácido.

Biossorventes	Tempo (h)	Cr (mg L ⁻¹)			UV _{254nm} (cm ⁻¹)	pH	Condutividade (mS cm ⁻¹)
		Cr Total	Cr(VI)	Cr(III)			
Sol. sintética		18,7	18,7	0	1,46	1,85	4,03
Araucária	0,25	nm	0,0	nm	nm		
	8,0	1,5	nm	1,5	1,40		
	24,0	1,4	nm	1,4	1,50	5,42	2,17
Eucalipto	0,25	nm	0,0	nm	nm		
	8,0	2,0	nm	2,0	2,69		
	24,0	1,9	nm	1,9	3,22	5,02	2,35
Pinus	0,25	nm	0,0	nm	nm		
	8,0	1,6	nm	1,6	3,19		
	24,0	1,6	nm	1,6	2,70	6,40	2,47

Condições: Biossorventes: 10 g L⁻¹ e TP < 250 µm. Início da reação ajuste pH 2 para redução/remoção de Cr(VI) e após 15 min ajuste pH 5 para remoção de Cr(III); T 23±3°C; agitação de 120 rpm. Lavagem com 0,05 mol L⁻¹ H₂SO₄ em 4 ciclos de 5h. nm – não medido

Nos testes com os biossorventes lavados em meio básico (resultados não mostrados) foi observado que não ocorre a redução do Cr(VI) a Cr(III) como ocorreu nos testes com os sólidos não lavados e lavados em meio neutro e em meio ácido. Isto indica que este tipo de lavagem influencia significativamente na eficiência das biomassas em reduzir/remover o cromo hexavalente. Por este motivo, os biossorventes lavados em meio básico não serão testados com o efluente industrial.

5.4.3.2 Remoção de cromo em efluente industrial

As condições para os testes em efluente industrial foram escolhidas de acordo com os melhores desempenhos encontrados nos testes com as soluções sintéticas. O efluente real testado nos ensaios de remoção tinha concentração inicial de 21 mg L^{-1} de cromo(VI) e 8 mg L^{-1} de cromo(III).

A concentração inicial de ferro total foi $2,7 \text{ mg L}^{-1}$, sendo que este valor está abaixo do limite ambiental para ferro total que é 10 mg L^{-1} , em função disso a concentração desse metal não foi monitorada nesse teste. A concentração de níquel estava abaixo do nível de detecção ($< 0,05 \text{ mg L}^{-1}$). Estas análises serviram para avaliar se haveria competição de outros metais na remoção do cromo total.

Foram feitos testes com os três biossorventes e os dois novos tipos de carvão ativado (CVB – ativado com vapor e CQC – ativado com H_3PO_4). Os experimentos foram realizados com os biossorventes não lavados e lavados. Os biossorventes lavados utilizados vêm de dois tipos de lavagem: em meio natural (água deionizada, pH 6) e em meio ácido (H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2).

Na Tabela 5.13 são apresentados as variações das concentrações de Cr(VI), Cr(III) e Cr total, em função do tempo de contato com os sorventes não lavados. Observa-se que todos os biossorventes e carvões testados reduzem/removem o cromo hexavalente rapidamente (pH 2). O tempo necessário para atingir o limite ambiental (CONAMA, 2011) de emissão ($0,1 \text{ mg L}^{-1}$) foi menor que 15 minutos em todos os testes.

Entretanto, parte do Cr(VI) reduzido a Cr(III) permanece em solução, como pode ser comprovado pelo aumento da concentração do cromo trivalente nos primeiros 15 minutos de reação. Esse comportamento já foi verificado em outros estudos (Santos, 2007; Park, 2009) sendo muitas vezes interpretado de forma incorreta. Quanto não se monitora simultaneamente a concentração do

Cr(III), o desaparecimento do Cr(VI) da solução é considerado como uma remoção completa do cromo total da solução.

Tabela 5.13 – Testes em bateladas para redução/remoção de Cr(VI) e Cr(III) presentes em efluente industrial utilizando biossorventes não lavados e carvões ativados.

Sorventes	Tempo (h)	Cr Total	Cr(VI) Cr(III)		UV _{254nm} (cm ⁻¹)	pH	Cond (mS cm ⁻¹)
			(mg L ⁻¹)				
Efluente		29,5	21,1	8,5	1,01	1,99	81,0
Araucária	0,3	13,6	0,0	13,6	0,83		
	3,0	5,6	nm	5,6	1,07		
	7,0	3,7	nm	3,7	2,22		
	24,0	1,7	nm	1,7	2,44	5,26	16,4
Eucalipto	0,3	16,9	0,0	16,9	4,97		
	3,0	5,5	nm	5,5	3,85		
	7,0	4,5	nm	4,5	8,26		
	24,0	3,1	nm	3,1	9,33	5,30	16,5
Pinus	0,3	12,4	0,0	12,4	0,71		
	3,0	2,7	nm	2,7	1,49		
	7,0	2,0	nm	2,0	2,10		
	24,0	0,8	nm	0,8	2,19	4,90	16,4
CQC	0,3	19,7	0,0	19,7	0,13		
	3,0	4,4	nm	4,4	0,07		
	7,0	7,7	nm	7,7	0,08		
	24,0	6,4	nm	6,4	0,06	5,40	16,4
CVB	0,3	19,7	0,0	19,7	0,11		
	3,0	15,8	nm	15,8	0,05		
	7,0	0,0	nm	0,0	0,03		
	24,0	0,0	nm	0,0	0,01	6,61	16,1

Condições: Sorventes: 10 g L⁻¹ e TP < 250 µm. Início da reação ajuste pH 2 para redução/remoção de Cr(VI) e após 15 min ajuste pH 5 para remoção de Cr(III); T 23±3°C; agitação de 120 rpm; nm – não medido

Dentre os sorventes, o pinus apresenta o menor aumento do teor de Cr(III) em solução, nos primeiros minutos de reação, indicando que essa biomassa sólida parece ser mais efetiva na fixação do Cr(VI) reduzido. Esse bioissorvente é também o que apresenta melhor desempenho entre os bioissorventes, com uma rápida remoção do Cr(III) da solução ($2,7 \text{ mg L}^{-1}$ após 3 h) com diminuições menos intensas com o aumento do tempo de reação. O pinus é o único bioissorvente que consegue remover o Cr(III) de forma suficiente a manter sua concentração ($0,8 \text{ mg L}^{-1}$) abaixo do limite ambiental ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$, CONAMA, 2011) após 24h de contato. A araucária, apesar de não atingir o limite ambiental, apresenta menor concentração de Cr(III) residual ($1,7 \text{ mg L}^{-1}$) que o eucalipto ($3,1 \text{ mg L}^{-1}$).

Os carvões ativados apresentam os piores desempenhos de remoção do Cr(III) nas primeiras 3 horas de reação. Porém, com o incremento do tempo de contato o carvão ativado por vapor (CVB) conseguiu remoção total do Cr(III) em 7 horas de reação. Por outro lado, o carvão ativado quimicamente (CQC) apresentou o pior desempenho dentre os sorventes estudados, não sendo indicado para a remoção de cromo nas condições utilizadas.

Além da remoção das espécies de interesse, outro aspecto importante a ser considerado é a qualidade final do efluente tratado. Nesses testes foram monitorados o pH, a condutividade e a absorção $UV_{254\text{nm}}$ no efluente tratado, parâmetros também apresentados na Tabela 5.16. Os valores de pH no final da reação variaram de 4,90 (pinus) a 6,61 (carvão CVB), valores dentro da faixa (pH 5 a 9) de lançamento de efluentes (CONAMA, 2011).

Para uma melhor visualização da variação da absorção $UV_{254\text{nm}}$, durante o tratamento do efluente, os dados foram plotados na Figura 5.22. Como esperado, os bioissorventes (não lavados) geram aumento da absorção $UV_{254\text{nm}}$ ao longo da reação. Destaca-se o eucalipto que apresenta valores quatro vezes maiores que os demais bioissorventes.

Esse comportamento reproduz, em escalas diferentes de tempo e pH do meio, os processos de lavagens discutidos anteriormente. Os carvões ativados não apresentam quantidades apreciáveis de materiais extraíveis, e conseqüentemente não aumentam a absorção do efluente tratado.

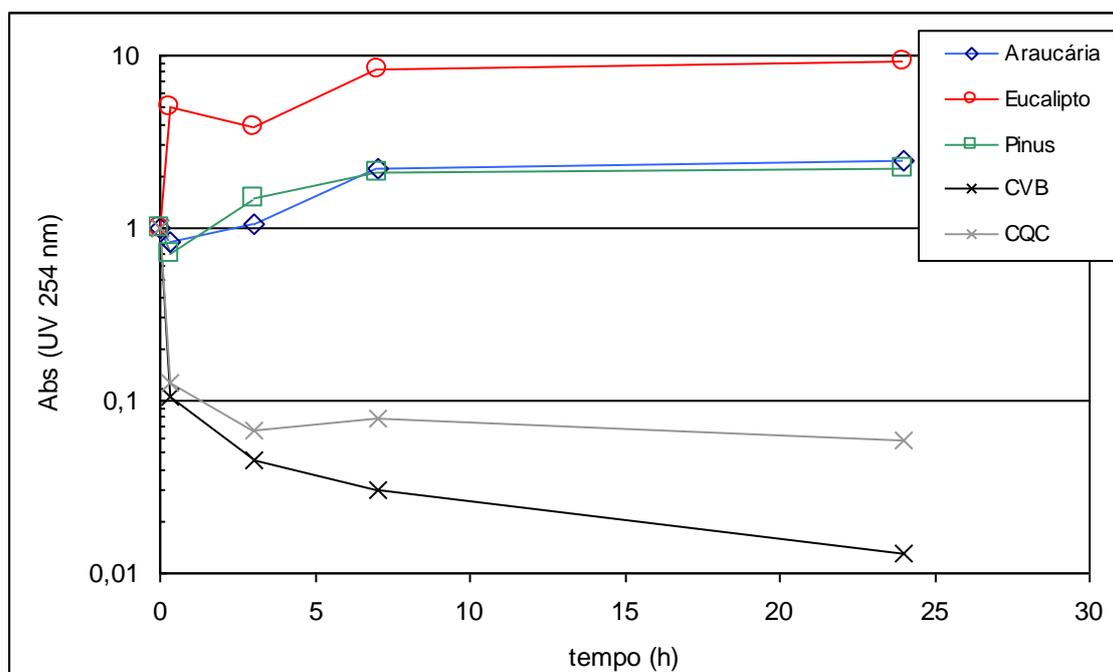


Figura 5.22 – Perfis temporais da absorção UV_{254nm} do efluente tratado com sorventes não lavados. Condições adsorção: 10 g L^{-1} ; $TP < 250 \mu\text{m}$; pH 2 0-15 min, pH 5 15 min-24 h; $T 23 \pm 3^\circ\text{C}$; agitação de 120 rpm.

O impacto na qualidade final do efluente não pode ser avaliado diretamente pelo valor da absorção UV_{254nm} , por que o mesmo não é padrão para lançamento de efluentes. Porém, seu valor está correlacionado com valor do DQO em extratos aquosos (meio neutro), conforme demonstrado anteriormente (Figura 5.9).

Utilizando as correlações sugeridas nessa figura estimou-se o DQO para o efluente tratado, obtendo-se 293, 417 e 475 $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, para o tratamento com o pinus, araucária e o eucalipto, respectivamente. Conforme

indicado anteriormente, o DQO limite para emissão de efluentes é de 400 mg O₂ L⁻¹ (CONSEMA, 2006). Dessa forma, somente o tratamento com o pinus não iria influenciar a qualidade final do efluente, tendo sido o único bioissorvente a atingir o padrão de lançamento para o Cr(III). Entretanto, essas estimativas devem ser utilizadas com cautela, uma vez que o efluente real é uma matriz mais complexa que os extratos de lavagem, para os quais as correlações foram estabelecidas.

Na Tabela 5.14 são apresentados as variações das concentrações de Cr(VI), Cr(III) e Cr total, em função do tempo de contato com os bioissorventes previamente lavados em meio neutro. Esses testes foram feitos visando verificar as possíveis modificações das lavagens na eficiência de remoção dos bioissorventes, bem como no menor impacto dos compostos extraíveis na qualidade final do efluente tratado pelos bioissorventes lavados.

Observou-se que os bioissorventes lavados reduzem/removem o cromo hexavalente abaixo do limite de emissão (0,1 mg L⁻¹) em menos de 15 minutos. Esse comportamento também foi verificado para os bioissorventes não lavados, sugerindo que a redução/remoção do Cr(VI) ocorre preferencialmente na superfície dos bioissorventes. A lavagem em meio neutro parece não alterar a reatividade dos grupamentos responsáveis pela ligação e/ou redução do Cr(VI) na superfície.

A remoção do Cr(III) se processa de forma similar ao observado para os bioissorventes não lavados (Tabela 5.13), porém com remoções menos eficientes. A araucária e o pinus apresentaram maiores eficiências de remoção do que o eucalipto. Entretanto, após 24 h de reação as concentrações de Cr(III) em solução são superiores ao padrão de emissão (1,0 mg L⁻¹), para os três bioissorventes testados.

Tabela 5.14 – Testes em batelada para redução/remoção de Cr(VI) e Cr(III) presentes em efluente industrial utilizando biossorventes lavados em meio natural.

Sorvente	Tempo (h)	Cr (mg L ⁻¹)			UV _{254nm} (cm ⁻¹)	pH	Condutividade (mS cm ⁻¹)
		Cr Total	Cr(VI)	Cr(III)			
Efluente		29,5	21,1	8,5	1,01	1,79	30,0
Araucária	0,3	13,2	0,0	13,2	0,04		
	3,0	5,8	nm	5,8	0,40		
	18,0	2,7	nm	2,7	0,59		
	24,0	2,1	nm	2,1	0,68	6,05	8,7
Eucalipto	0,3	14,2	0,0	14,2	0,58		
	3,0	8,8	nm	8,8	0,59		
	18,0	7,0	nm	7,0	1,12		
	24,0	4,3	nm	4,3	1,31	5,90	8,5
Pinus	0,3	12,5	0,0	12,5	0,41		
	3,0	2,4	nm	2,4	0,63		
	18,0	3,8	nm	3,8	0,80		
	24,0	2,2	nm	2,2	0,88	5,00	8,6

Condições: Biossorventes: 10 g L⁻¹ e TP < 250 µm. Início da reação ajuste pH 2 para redução/remoção de Cr(VI) e após 15 min ajuste pH 5 para remoção de Cr(III); T 23±3°C; agitação de 120 rpm. Lavagem com água em 4 ciclos de 5h; nm – não medido.

Conforme esperado, o aumento da absorção UV_{254nm} (Tabela 5.14) ao longo do tratamento foi bem menos intenso do que o observado para os sólidos não lavados. Os três biossorventes apresentaram perfis de absorção semelhantes e crescentes com o tempo de reação. O eucalipto apresentou a maior absorção (1,31) ao final da reação.

Entretanto, os valores de absorção observados ao final do teste, não deve influenciar significativamente a qualidade final do efluente tratado. No que concerne ao DQO final, estimado através das correlações apresentadas

anteriormente, os valores ficaram abaixo do padrão de emissão de $400 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$.

Em função da menor eficiência dos biossorventes lavados em meio neutro, foram feitos testes com os biossorventes lavados em meio ácido. Na Tabela 5.15 são mostrados os resultados obtidos em condições semelhantes aos testes anteriores, porém com um tempo final de reação mais longo (32 h). Novamente observa-se a rápida redução do Cr(VI) a Cr(III) indicando que a lavagem ácida também não parece diminuir a eficiência da biomassa em reduzir/remover o cromo hexavalente.

Por outro lado, a remoção do Cr(III) em meio ácido apresentou as menores remoções, para todos os biossorventes testados, comparadas com as demais condições testadas (Tabelas 5.13 e 5.14). O pinus apresentou melhor desempenho, porém a concentração residual do Cr(III) permaneceu acima do padrão de emissão.

Esses resultados sugerem que a lavagem ácida tem efeito negativo na capacidade de biossorção. Apesar de ser o meio que menos remove compostos extraíveis, o meio ácido utilizado deve provocar modificações na superfície dos biossorventes que interferem na adsorção do Cr(III)/Cr(VI).

Os perfis da variação da absorção $UV_{254\text{nm}}$ ao longo do tratamento, apresentaram valores maiores aos verificados com os biossorventes lavados em meio neutro. Esse comportamento pode ser explicado, pela menor eficiência da lavagem ácida em remover os compostos extraíveis da biomassa. Em contato com o efluente, os compostos fracamente ligados a matriz do biossorvente são transferidos para a solução. Essa solubilização ocorre nas primeiras horas de reação (até 8h), atingindo a máxima absorção $UV_{254\text{nm}}$, a qual se mantém no mesmo patamar até o término da reação.

Tabela 5.15 – Testes em bateladas para redução/remoção de Cr(VI) e Cr(III) presentes em efluente industrial utilizando biossorventes previamente lavados em meio ácido.

Amostras	Tempo (h)	Cr Total	Cr(VI) Cr(III)		UV _{254nm} (cm ⁻¹)	pH	Cond (mS cm ⁻¹)
			(mg L ⁻¹)				
Efluente Real		29,5	21,1	8,5	1,01	1,97	81,0
Araucária	0,3	14,7	0,0	14,7	0,65		
	3,0	9,0	nm	9,0	0,86		
	8,0	6,5	nm	6,5	1,36		
	24,0	4,0	nm	4,0	1,31	4,94	37,6
	32,0	3,5	nm	3,5	1,33		
Eucalipto	0,3	16,3	0,0	16,3	1,33		
	3,0	9,3	nm	9,3	1,22		
	8,0	7,3	nm	7,3	1,97		
	24,0	5,5	nm	5,5	1,98	4,60	38,9
	32,0	5,0	nm	5,0	2,01		
Pinus	0,3	14,3	0,0	14,3	0,48		
	3,0	8,5	nm	8,5	0,81		
	8,0	6,4	nm	6,4	1,25		
	24,0	3,7	nm	3,7	1,11	4,91	38,7
	32,0	3,0	nm	3,0	1,15		

Condições: Biossorventes: 10 g L⁻¹ e TP < 250 µm. Início da reação ajuste pH 2 para redução/remoção de Cr(VI) e após 15 min ajuste pH 5 para remoção de Cr(III); T 23±3°C; agitação de 120 rpm. Lavagem com 0,05 mol L⁻¹ H₂SO₄ em 4 ciclos de 5h; nm – não medido

A Tabela 5.16 apresenta um sumário de alguns parâmetros de caracterização do efluente industrial após tratamento por biossorção. Essa caracterização tem a finalidade avaliar se o processo de tratamento tem influência na qualidade do efluente final. A caracterização também tem o objetivo de fazer uma avaliação preliminar da possibilidade de reuso do efluente tratado.

Nos testes com efluente industrial, os sólidos lavados em meio neutro demonstram menor influência na qualidade do efluente final para os parâmetros pH, condutividade e absorção $UV_{254\text{ nm}}$. O valor médio de remoção de cromo total entre os três biossorventes foi de 90,3 %. Para os biossorventes não lavados este valor médio foi de 93,7 %, sendo que o tratamento com os biossorventes não lavados apresenta maior influência na qualidade do efluente final.

Tabela 5.16 - Caracterização do efluente industrial após a remoção de cromo por biossorventes e dois tipos de carvões ativados comerciais.

Tratamento		pH	Condutividade (mS cm^{-1})	$UV_{254\text{ nm}}$ (cm^{-1})	Remoção de Cr Total (%)
Efluente		3,13	4,31	1,106	-
CVB		6,61	16,10	0,013	99,7
CQC		5,40	16,42	0,059	78,3
Sólidos não lavados	araucária	5,26	16,35	2,44	94,2
	eucalipto	5,30	16,49	9,33	89,5
	pinus	4,90	16,41	2,19	97,3
Sólidos lavados em meio neutro	araucária	6,05	8,66	0,679	92,9
	eucalipto	5,90	8,52	1,312	85,4
	pinus	5,00	8,60	0,880	92,5
Sólidos lavados em meio ácido	araucária	4,94	37,60	1,310	88,1
	eucalipto	4,60	38,85	1,976	83,1
	pinus	4,91	38,70	1,114	89,8

Condições: Sorventes (10 g L^{-1} ; $TP < 250\text{ }\mu\text{m}$). Início da reação ajuste pH 2 para redução/remoção de Cr(VI) e após 15 min ajuste pH 5 para remoção de Cr(III); $T 23\pm 3^\circ\text{C}$; agitação de 120 rpm.

Quanto ao reuso, se verifica que em relação à remoção de metais a água tratada pode ser reutilizada em algumas atividades, como por exemplo, lavagem de pisos e descargas de sanitários. Para a reciclagem no processo de galvanoplastia torna-se necessária a diluição com água limpa ou tratamento complementar em colunas de troca iônica ou membranas filtrantes. Este

procedimento se justifica, pois, de acordo com Carrara (1997), as águas utilizadas nos banhos de galvanoplastia devem apresentar baixos valores de condutividade elétrica. Observa-se que o efluente tratado neste estudo apresenta valores elevados provavelmente pelos ajustes de pH necessários ao processo de biossorção dos metais. Entretanto, outras possibilidades de reuso do efluente podem ser avaliadas para usos menos exigentes quanto à qualidade do mesmo.

5.4.4 Teste de toxicidade

A Tabela 5.17 apresenta os resultados dos testes de toxicidade aguda para microcrustáceos (*Daphnia similis*) para as amostras do extrato do pinus (amostra A) e do efluente industrial tratado (amostra B) com pinus (não lavado). Esse biossorvente foi escolhido porque apresentou o melhor desempenho entre os testados, na remoção do Cr(VI) e Cr(III).

De acordo com a Tabela 5.17 o extrato do pinus (A) somente apresenta toxicidade quando não diluído (100%). Nessa concentração, 90 % dos organismos apresentaram imobilidade. Nas demais diluições não foram verificados efeitos tóxico para nenhum indivíduo. Por outro lado, o efluente industrial tratado com pinus (B) apresenta níveis maiores de toxicidade já na diluição de 25 % em 10 % dos organismos testados. Com concentrações mais elevadas do efluente a toxicidade aumenta, chegando a imobilidade de 95 % dos organismos na concentração de 100 %.

Tabela 5.17 – Resultados de toxicidade aguda (48h) do extrato do pinus (amostra A) e do efluente industrial tratado com pinus (amostra B), utilizando microcrustáceos (*Daphnia similis*).

		AMOSTRA A - Efeitos observados								
Conc (%)	Leitura – 24 h				Leitura – 48 h				Efeito	
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4	48 h	
	I - M	I - M	I - M	I - M	I - M	I - M	I - M	I - M	(%)	
A - C	--	--	--	--	3-2	1-4	0-5	0-5	20	
B - 6,25	--	--	--	--	0-5	0-5	0-5	0-5	0	
C - 12,5	--	--	--	--	0-5	0-5	0-5	0-5	0	
D - 25	--	--	--	--	0-5	0-5	0-5	0-5	0	
E - 50	--	--	--	--	0-5	0-5	0-5	0-5	0	
F - 100	--	--	--	--	5-0	5-0	4-1	4-1	90	
		AMOSTRA B - Efeitos observados								
Conc (%)	Leitura – 24 h				Leitura – 48 h				Efeito	
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4	48 h	
	I - M	I - M	I - M	I - M	I - M	I - M	I - M	I - M	(%)	
A - C	--	--	--	--	1-4	0-5	0-5	0-5	5	
B - 6,25	--	--	--	--	0-5	0-5	0-5	0-5	0	
C - 12,5	--	--	--	--	0-5	0-5	0-5	0-5	0	
D - 25	--	--	--	--	0-5	2-3	0-5	0-5	10	
E - 50	--	--	--	--	1-4	1-4	1-4	0-5	15	
F - 100	--	--	--	--	5-0	4-1	5-0	5-0	95	

C – controle; -- nenhum efeito observado; I – imóveis; M - móveis

A partir do tratamento estatístico dos dados foram cálculos os CE50⁶ – 48h para as duas amostras resultando em valores de 73,49 % e 65,03 % para o extrato do pinus (A) e para efluente industrial tratado com pinus (B), respectivamente. Esses resultados indicam maior toxicidade do efluente tratado, quando comparado ao extrato aquoso do pinus. Cabe destacar que o efluente bruto apresenta toxicidade muito superior (resultado não apresentado) ao efluente tratado, segundo dados da empresa fornecedora do efluente.

A toxidade do extrato do pinus não era esperada, mas deve estar associada, provavelmente, a quantidade de matéria orgânica extraível. Estima-se teores de COT ($> 75 \text{ mg L}^{-1}$) e DQO ($> 189 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) superiores aos verificado na caracterização desse extrato (Tab. 5.3) obtido numa menor dosagem (10 g L^{-1}).

A maior toxicidade do efluente tratado, comparado ao extrato, era esperada devido à alta concentração de eletrólito ($> 81 \text{ mS cm}^{-1}$). Cabe também destacar o baixo teor de oxigênio dissolvido ($3,0 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) do efluente tratado comparado ao extrato ($5,5 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) e a presença de outros compostos, potencialmente tóxicos, presentes no efluente bruto e não removidos na biossorção.

Para uma melhor avaliação dos efeitos do descarte do efluente e extrato em corpos hídricos, utiliza-se o fator de toxicidade (FT) definido na resolução do CONSEMA (2006) como a menor diluição da amostra na qual não se observa efeito deletério sobre os organismos-teste. Os FT calculados a

⁶ CE50 (conc. efetiva média) – concentração de amostra que causa um efeito agudo (imobilidade, por ex.) a 50 % dos organismos no tempo de exposição (24h ou 48h), nas condições do teste.

partir dos dados de toxicidade, para as amostras do extrato e do efluente tratado foram 2 e 4, respectivamente.

Segundo o CONSEMA (2006), as fontes poluidoras com vazões menores que $100 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$ tem o valor máximo de FT de 4. Como a emissão do efluente bruto utilizado nesse estudo é de $80 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$, a sua toxicidade está abaixo do limite imposto pela legislação estadual do RS. Para baixas vazões, é admitida uma diluição de até quatro vezes no corpo hídrico. Da mesma forma, o extrato do pinus, também apresenta toxicidade inferior ao imposto pela legislação, no caso hipotético de ser descartado em corpos hídricos na vazão indicada ($100 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$).

Esses resultados são bastante satisfatórios uma vez que o tratamento do efluente, nas condições utilizadas, permitiu não só a remoção completa do Cr(VI) e Cr(III), como também a diminuição da toxicidade do efluente para níveis abaixo dos padrões de emissão.

5.5 Testes de remoção de cromo em fluxo contínuo

Os testes em batelada demonstraram que a remoção/redução do cromo hexavalente é rápida, eficiente e com necessidade de pequenas dosagens de biossorbentes, sendo assim, optou-se por realizar os testes em fluxo contínuo para testar somente a remoção do cromo trivalente.

Alguns testes preliminares (resultados não mostrados) auxiliaram na escolha do leito fixo como técnica de fluxo contínuo, pois a técnica de leito fluidizado demandaria vazões elevadas para fluidizar o leito e com isto o estudo teria dimensões de escala piloto, que não é objetivo desse estudo.

5.5.1. Testes de otimização do fluxo contínuo

Os testes em fluxo contínuo foram iniciados com a otimização do sistema. Para esta etapa foi utilizado o carvão ativado granulado (CAG) por ser de mais fácil manuseio e também por ser o tipo de carvão atualmente utilizado na indústria.

A otimização do fluxo contínuo foi feita seguindo as condições da Tabela 5.18 que mostra a matriz de planejamento utilizada nesta etapa do estudo. A matriz de planejamento contempla as variáveis vazão, massa de adsorvente ou altura de leito e concentração inicial de Cr(III). Estas condições escolhidas foram baseadas em testes preliminares e dados da literatura (Brasil et al., 2006; Schneider et al., 2005; Pereira et al., 2006 e Monser e Adhoum, 2002 e 2009).

Tabela 5.18 – Otimização de remoção de Cr(III) em coluna de fluxo contínuo com carvão ativado granulado (CAG - TP 0,6 a 2,5 mm).

<i>Experimento</i>	<i>Vazão (mL min⁻¹)</i>	<i>Massa (g)</i>	<i>Conc. Inicial Cr(III) (mg L⁻¹)</i>	<i>Altura leito (cm)</i>	<i>Volume leito (mL)</i>	Carregamento (mg g⁻¹)
1	8	10	17	4	19,6	1,44
2	4	20	17	8	39,3	3,48
3	4	10	34	4	19,6	0
4	8	20	34	8	39,3	0,60
5	4	10	17	4	19,6	0,17
6	8	20	17	8	39,3	0,85
7	8	10	34	4	19,6	0,51
8	4	20	34	8	39,3	0,51

Soluções de Cr(III) com pH ajustado para 5

Os experimentos de otimização demonstram comportamentos diferenciados. Os experimentos 3, 4, 5, 7 e 8 tiveram pior desempenho, ultrapassando o limite ambiental para Cr(III) com menos de 0,5 L de solução

tratada. O experimento 1 ultrapassou o limite após aproximadamente 0,8 L. Os experimentos 2 e 6 apresentaram o melhor desempenho ultrapassando o limite após 4,2 e 1,0 L de solução tratada, respectivamente.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.18 em relação à retenção de cromo, avaliada através do carregamento, observa-se que varia de acordo com a condição testada e sendo o maior carregamento, o do experimento 2, com o valor de $3,48 \text{ mg g}^{-1}$. Este valor é maior do que encontrado por Schneider et al. (2005), que em seus experimentos de remoção de Cr(III), com carvão granulado (granulometria de 5,1 mm) em sistema de coluna de leito fixo, com vazões de 1 a 4 mL min^{-1} , variou de 0,15 a $0,35 \text{ mg g}^{-1}$. Nos estudos de Monser e Adhoum (2009) que também testaram remoção de Cr(III) em coluna de leito fixo os valores de carregamentos foram de $10,6 \text{ mg g}^{-1}$ com o uso de carvão ativado não modificado com granulometria entre 100 a $150 \mu\text{m}$ e a vazão de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$. Pereira et al. (2006) obtiveram um carregamento de $7,78 \text{ mg g}^{-1}$ em testes de remoção de Cr(III), em sistema de coluna de leito fixo, com carvão ativado com vazão de 2 mL min^{-1} .

Os experimentos 2 e 6 possivelmente combinam as condições mais favoráveis para a remoção de Cr(III), somente diferenciando-se na vazão. A fim de assegurar resultados satisfatórios a condição do experimento 2, com menor vazão, foi a escolhida para os testes com os biossorventes araucária, eucalipto e pinus.

5.5.2. Teste dos biossorventes em coluna de fluxo contínuo

Os resultados dos testes de remoção de Cr(III) pelos biossorventes araucária, eucalipto e pinus em sistema de fluxo contínuo estão apresentados na Figura 5.23.

Os biossorventes demonstram desempenhos diferenciados, sendo que a araucária apresenta o melhor resultado. Os volumes de solução tratada, até ultrapassar o limite ambiental para Cr(III) que é de 1 mg L^{-1} , foram de 2 L para o pinus, 4,3 L para o eucalipto e 9,5 L para a araucária.

Em relação à retenção de cromo, avaliada através do carregamento, observa-se que varia de acordo com o biossorvente e sendo o maior carregamento, o do experimento com araucária, com o valor de $7,86 \text{ mg g}^{-1}$. O eucalipto e pinus apresentaram os carregamentos de $3,40$ e $1,91 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente. O carregamento da araucária é maior do que os valores encontrados por Calero et al. (2009) e Blázquez et al. (2010) que foi de $0,8 \text{ mg g}^{-1}$ em seus estudos de biossorção de Cr(III) em fluxo contínuo, com caroço de oliveiras. Entretanto, Veit et al. (2008) apresentam, em seus estudos com alga marrom, o carregamento de $33,4 \text{ mg g}^{-1}$.

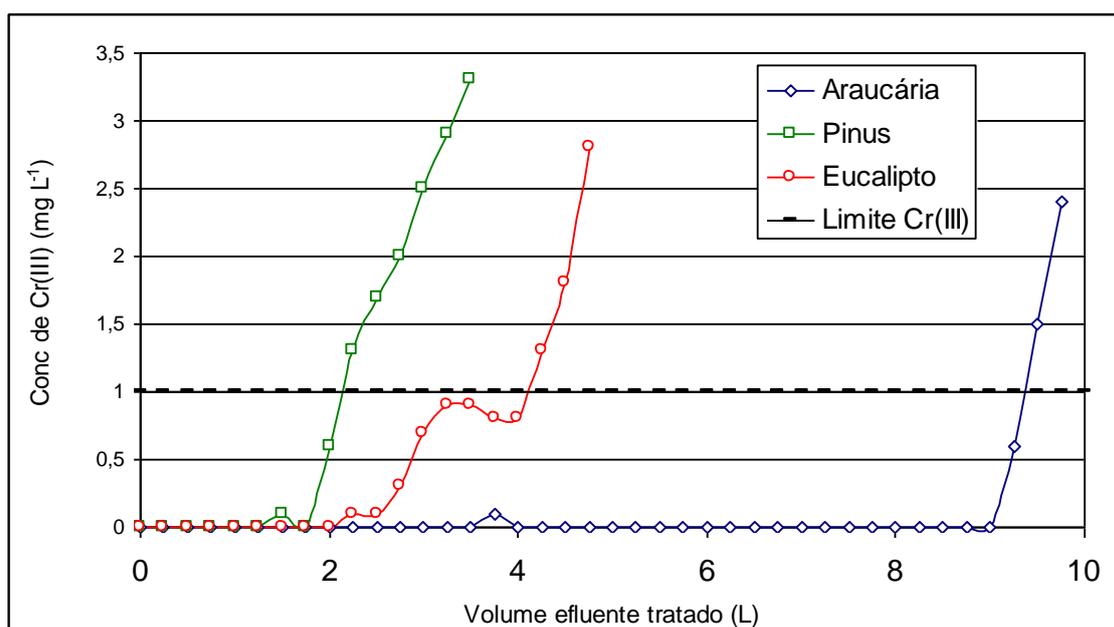


Figura 5.23 – Perfis de concentração de Cr(III) durante os experimentos em sistema de fluxo contínuo com araucária, eucalipto e pinus. Condições: Vazão – 4 mL min^{-1} ; Massa de biossorvente – 20 g ; Conc. inicial de sol. de Cr(III) – 17 mg L^{-1} e pH 5; TP < $250 \text{ }\mu\text{m}$; Temp. $23\pm 3^\circ\text{C}$

5.6 Testes de remoção de cromo com uso de sistema misto

O sistema misto inclui uma etapa inicial em batelada e etapas sucessivas em colunas (Figura 5.24). A batelada foi feita para redução do cromo hexavalente a trivalente e as colunas foram utilizadas para a remoção do cromo trivalente. A etapa de redução do cromo foi feita para simular o tratamento completo do efluente industrial, pois o cromo neste tipo de efluente está predominantemente na forma hexavalente.

5.6.1. Testes com soluções sintéticas

Foram realizadas três rodadas com o uso de sistema misto, onde na primeira rodada a concentração inicial de solução sintética de Cr(VI) foi de 115 mg L^{-1} , na segunda rodada foi de 52 mg L^{-1} e na terceira rodada foi 24 mg L^{-1} . A Tabela 5.19 apresenta os resultados parciais encontrados em cada rodada.

Observa-se que na primeira rodada, onde foi utilizada a maior concentração inicial de cromo hexavalente, apenas a etapa de tratamento por batelada já é eficiente atingindo o limite ambiental para o cromo hexavalente. Nesta etapa 100 % do Cr(VI) é reduzido a Cr(III) que parte é fixado na biomassa e parte permanece dissolvido em solução. As etapas em fluxo contínuo, nas condições testadas, removeram baixos teores de cromo trivalente (72 % de remoção).

Na segunda rodada, onde foi diminuída a concentração inicial de Cr(VI), as etapas em batelada e fluxo contínuo foram eficientes para atingir o limite ambiental de Cr(VI) e Cr(III), respectivamente. Nesta rodada a remoção final de cromo trivalente (98 % de remoção) foi após a coluna de carvão ativado comercial.

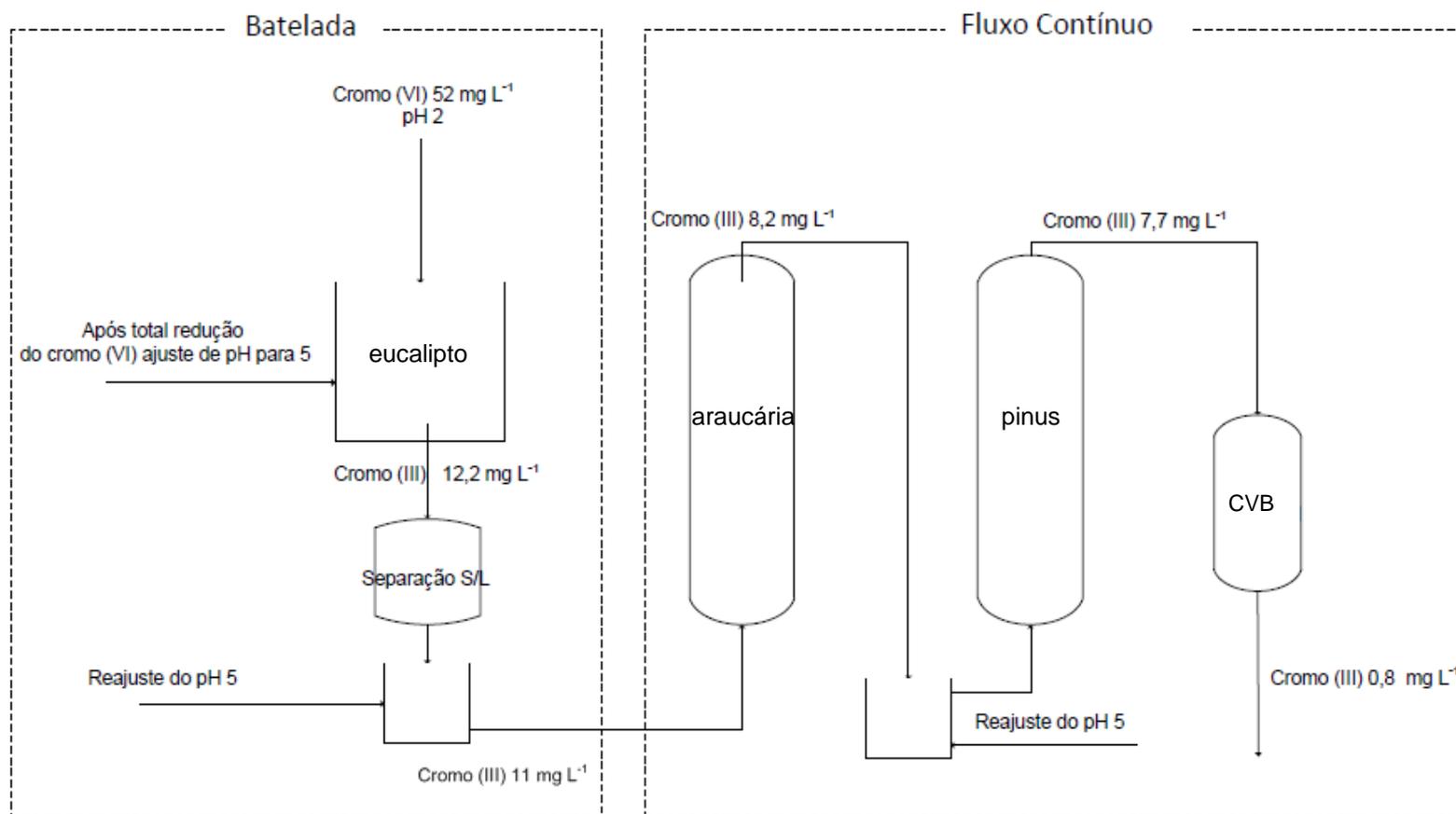


Figura 5.24 – Esquema do sistema misto utilizado para remoção de cromo total (seção 5.6.1 - rodada 2).

Condições: Biossorventes não lavados, TP <250 μm .

Na terceira rodada, a concentração inicial de Cr(VI) foi diminuída novamente e as etapas em batelada e fluxo contínuo foram eficientes para atingir o limite ambiental de Cr(VI) e Cr(III), respectivamente. Na rodada três a remoção final de cromo trivalente (100 % de remoção) também ocorre após a coluna de carvão ativado comercial.

Tabela 5.19 – Remoção de cromo total por bio sorventes em sistema misto.

	Concentrações de cromo (mg L^{-1})					
	Rodada 1		Rodada 2		Rodada 3	
	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)
Concentração inicial de solução sintética de Cr(VI)	115	0	52	0	24	0
Após batelada com eucalipto 3 g L^{-1} e 120 min	0	60	0	21	0	8,9
Após ajuste pH 5	-	43	-	12	-	5,8
Após separação do eucalipto	-	40	-	11	-	5,1
Após coluna de araucária 10g e vazão 10 mL min^{-1}	-	37	-	8,2	-	4,8
Após coluna de pinus 10g e vazão 10 mL min^{-1}	-	35	-	7,7	-	4,4
Após CVB 10g e filtração por gravidade	-	32	-	0,8	-	0

Limite ambiental de emissão Cr(VI) é $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ e Cr(III) é $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ (CONAMA, 2011)

Limite ambiental de emissão Cr(VI) é $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ e Cr(III) é $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ (CONSEMA, 2006)

Durante as três rodadas com o uso de sistema misto também foram monitorados parâmetros de qualidade da solução sintética tratada visando atender limite ambiental para o cromo total, com o uso da bio sorção, sem comprometimento da qualidade do efluente final. A Tabela 5.20 apresenta os resultados encontrados em cada rodada.

Em relação aos parâmetros de qualidade monitorados observa-se que o pH aumenta após a batelada de eucalipto, praticamente se mantém após a coluna de araucária, diminui após a coluna de pinus e aumenta após o contato

com o carvão ativado. Essas variações ocorrem por dois motivos: em função dos ajustes de pH necessários em cada etapa do tratamento, ou seja redução ácida do Cr(VI) e remoção do Cr(III) em pH 5, e também, por influência direta dos bioissorventes. Entretanto, ao final do tratamento em sistema misto o pH das soluções tratadas ficaram dentro da faixa permitida para descarte de efluentes que é entre 6 e 9 (CONSEMA, 2006) e entre 5 e 9 (CONAMA, 2011). Sendo assim, cabe destacar a vantagem deste tratamento testado em relação ao tratamento convencional por precipitação, que necessita ainda de uma etapa de ajuste de pH para posterior descarte do efluente.

Tabela 5.20 – Caracterização da solução sintética tratada em sistema misto de remoção de cromo total por bioissorventes.

	Rodada 1			Rodada 2			Rodada 3		
	pH	Cond mS cm ⁻¹	UV 245nm	pH	Cond mS cm ⁻¹	UV 245nm	pH	Cond mS cm ⁻¹	UV 245nm
Solução Inicial de Cr(VI)	1,94	4,28	5,19	1,95	3,52	2,06	2,00	2,36	1,03
Após batelada com eucalipto 3 g L ⁻¹ e 120 min	2,45	2,07	3,54	2,08	2,70	1,17	2,29	1,68	2,86
Após ajuste pH 5	5,10	1,33	2,24	5,14	0,98	0,94	5,21	0,80	3,24
Após separação do eucalipto	4,15	1,32	1,96	5,10	1,03	0,91	4,41	0,84	3,03
Após coluna de araucária - 10g e vazão 10 mL min ⁻¹	5,14	2,38	3,24	5,48	1,08	2,73	5,46	0,91	2,79
Após coluna de pinus - 10g e vazão 10 mL min ⁻¹	5,14	1,73	4,09	4,77	1,47	3,76	5,38	0,99	4,92
Após CVB - 10g e filtração por gravidade	6,76	1,79	1,80	8,32	1,45	0,106	7,66	1,14	0,296

A condutividade diminui após a batelada de eucalipto e segue diminuindo após o ajuste para pH 5, provavelmente devido à neutralização do ácido adicionado no ajuste para pH 2 da solução inicial de Cr(VI). Após a coluna de araucária na primeira rodada ocorre maior aumento na

condutividade (1,32 – 2,38) do que na segunda rodada (1,03-1,08) e na terceira rodada (0,84 – 0,91). Após as colunas de pinus e de carvão, na primeira rodada, a condutividade diminui. Na segunda rodada a condutividade fica com o valor maior e na terceira rodada ocorre pequeno aumento. Baixos valores de condutividade são desejáveis, pois a reutilização de efluentes tratados está condicionada a baixos teores de sólidos dissolvidos.

As absorvâncias na faixa do UV_{254nm} foram diminuindo da solução inicial de Cr(VI) até a etapa de separação do eucalipto, nas duas primeiras rodadas. Entretanto, após a coluna de araucária observa-se o aumento deste parâmetro indicando a solubilização de compostos orgânicos. Na terceira rodada, a araucária utilizada na coluna foi lavada em meio neutro e por isso a absorvância não aumentou. Após a coluna de pinus, se observa aumento da absorvância para todas as rodadas. Após o contato com o carvão ativado comercial, a absorvância na faixa do UV_{254nm} diminui 56 % na primeira rodada, 97 % na segunda rodada e 94 % na terceira rodada. Esta redução dos valores de UV são positivos e desejáveis, visto que a etapa do carvão ativado tem a finalidade de minimizar/eliminar o problema da carga orgânica solubilizada pelas biomassas.

5.6.2. Teste com efluente industrial

As condições para o teste com efluente industrial foram escolhidas de acordo com os melhores desempenhos encontrados nos testes, em batelada e fluxo contínuo, com as soluções sintéticas. Para a etapa da batelada foi escolhido o pinus, por ter apresentado o melhor desempenho neste tipo de sistema. Para a etapa em colunas foi escolhida primeiramente a araucária, por ter apresentado o melhor desempenho no sistema em colunas de fluxo contínuo. Na segunda coluna o eucalipto e por último carvão ativado granulado (CAG). O efluente real testado tinha concentração inicial de 50 mg L⁻¹ de

cromo(VI) e 24 mg L^{-1} de cromo(III), totalizando a concentração de 74 mg L^{-1} de cromo total.

No teste de remoção de cromo total em efluente industrial através do sistema misto foi possível atender os limites ambientais para Cr(VI) e Cr(III). Na etapa da batelada com pinus o limite ambiental de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ para cromo hexavalente é atingido após 90 minutos de agitação. Após as etapas das colunas de fluxo contínuo, o efluente final com $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ de cromo trivalente, atende os limites ambientais de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ (CONAMA, 2011) e $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ (CONSEMA, 2006).

Na Figura 5.25 é apresentada a variação da concentração de Cr(III) em função de cada etapa de tratamento utilizada. A variação da concentração é dada em Cr(III) pois na etapa inicial, batelada com pinus, todo o cromo hexavalente é convertido a cromo trivalente.

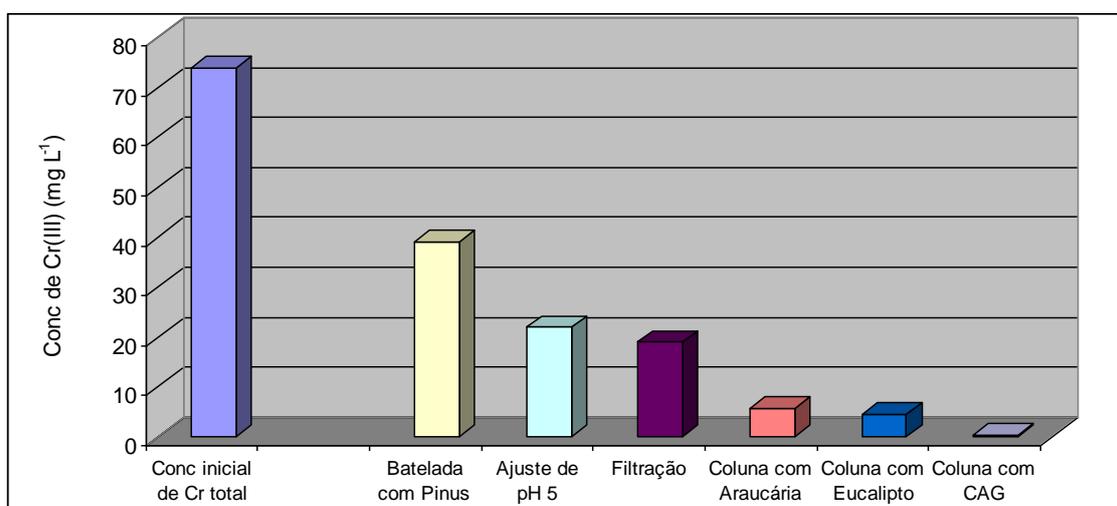


Figura 5.25 – Concentração de Cr(III) durante o experimento de remoção de cromo total de efluente industrial em sistema misto. Condições: dosagem na batelada – 3 g L^{-1} ; massa de sorventes nas colunas – 20 g ; vazão – 4 mL min^{-1} ; Conc. inicial de Cr(VI) – 50 mg L^{-1} ; Conc. inicial de Cr(III) – 24 mg L^{-1} ; pH 2 na batelada e pH 5 no fluxo contínuo; TP < $250 \text{ }\mu\text{m}$; Temp. $23\pm 3^\circ\text{C}$.

Após a batelada com o pinus, além da conversão total de Cr(VI) a Cr(III) ocorre um decréscimo da concentração de Cr(III) de 47 %. Após o ajuste de pH 5 e a filtração o decréscimo de Cr(III) é de 74 %. Após a coluna de araucária o decréscimo de Cr(III) é de 92 %.

Em relação aos parâmetros de qualidade monitorados, o efluente final apresenta pH 6,63 atendendo o limite ambiental nacional (5 a 9, CONAMA, 2011) e o limite estadual (6 a 9, CONSEMA, 2006). A condutividade final de $3,2 \text{ mS cm}^{-1}$ representa uma diminuição de 48% em relação à condutividade inicial do efluente industrial. A absorção na faixa do UV $_{254\text{nm}}$, adotada como medida da carga orgânica neste estudo varia de $5,15 \text{ cm}^{-1}$ para $0,96 \text{ cm}^{-1}$ no efluente final tratado, representando 81 % de diminuição deste parâmetro. A DQO, que foi monitorada a fim de avaliar sua variação após o processo de tratamento com sistema misto, varia de 220 para $197 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ no efluente final tratado, indicando o bom desempenho da associação da coluna de carvão ativado comercial.

5.7 Destinação dos resíduos com cromo adsorvido

Os estudos de utilização do método de bioissorção para a remoção de cromo total em efluentes industriais também necessitam contemplar a destinação dos resíduos gerados neste processo. Neste contexto, foram avaliadas alternativas de destinação dos bioissorventes araucária, eucalipto e pinus após a bioissorção de cromo total.

5.7.1 Classificação dos resíduos com cromo

Para a caracterização dos resíduos gerados após o processo de bioissorção foi utilizado o teste de lixiviação (NBR 10005, 2004) que fornece a classificação desses resíduos. A Tabela 5.21 apresenta os resultados

encontrados no teste de lixiviação para os bioissorventes araucária, eucalipto e pinus após o processo de remoção de cromo total.

Tabela 5.21 – Resultados da aplicação dos testes de lixiviação nos bioissorventes após o processo de remoção de cromo total.

	Bioissorventes		
	Araucária	Eucalipto	Pinus
Carregamento - mg Cr g ⁻¹	26,9	17,8	20,2
Lixiviado – cromo total (mg L ⁻¹)	17,12	17,65	7,12
Classificação do teste de lixiviação	Perigoso	Perigoso	Perigoso

Limite máximo no extrato lixiviado é 5 mg L⁻¹ (ABNT NBR 10005, 2004)

Como pode ser observado, os teores de cromo total encontrados nos extratos dos lixiviados ultrapassam o limite estabelecido para não perigoso. Com estes resultados os resíduos obtidos do processo de bioissorção de cromo necessitam ser encaminhados a aterros industriais ou serem reutilizados em outros processos, com ou sem regeneração, como fonte de matéria-prima.

5.7.2 Regeneração dos resíduos com cromo

Para a avaliação da possibilidade de regeneração das biomassas utilizadas no processo de bioissorção de cromo total, foram realizados testes de dessorção utilizando soluções de HCl em duas concentrações (0,8 e 2 mol L⁻¹) e em tempos de 24 a 48 h, de acordo com condições indicadas na literatura (Vaghetti, 2009). Os adsorventes utilizados nesses testes foram obtidos após tratamento do efluente industrial com bioissorventes não lavados e com os carvões ativados. Na Tabela 5.22 são mostrados os resultados obtidos na forma de recuperação percentual do cromo, originalmente contido nos adsorventes.

Tabela 5.22 – Percentual de cromo total recuperado por dessorção em meio ácido dos adsorventes utilizados no tratamento do efluente industrial.

Adsorventes	% de cromo recuperado	
	Teste 1	Teste 2
Araucária	19	40
Eucalipto	28	61
Pinus	21	42
CVB	104	não testado
CQC	63	não testado

Testes 1: HCl 0,8 mol L⁻¹; dosagem 10 g L⁻¹; tempo de contato de 24 h; Testes 2: HCl 2,0 mol L⁻¹; dosagem 10 g L⁻¹; tempo de contato de 48 h.

Para as condições de dessorção mais brandas (Teste 1) verifica-se uma baixa recuperação do cromo dos biossorventes com valores variando de 19% para a araucária e 28% para o eucalipto. Os carvões ativados mostraram melhores resultados com recuperação total (100 %) do metal adsorvido ao carvão ativado a vapor – CVB e com menor recuperação (63 %), porém significativa, para o carvão ativado quimicamente – CQC.

Em função das baixas recuperações dos biossorventes, condições mais severas foram testadas com aumento do tempo e da concentração do ácido (Teste 2). Verificou-se um aumento significativo na recuperação do cromo com o eucalipto liberando 61 % do cromo adsorvido. A araucária e o pinus também apresentaram maiores recuperações (40 – 42 %) nessas condições. Entretanto, esses testes preliminares indicaram que o cromo está mais fortemente fixado a superfície lignocelulósica dos biossorventes. Conforme observado pela análise XPS, o Cr(VI) é reduzido a Cr(III) o qual, então, se fixa quimicamente à biomassa. Os mecanismos de interações do Cr(VI) e Cr(III) com os carvões ativados parecem ser diferenciados.

Park et al (2006) obtiveram 67 a 76 % de recuperação de cromo e 98 % de recuperação de zinco através de processo de dessorção. Este dado indica que o cromo talvez não possa ser completamente regenerado por dessorção. Como alternativa de recuperação de cromo, esses autores indicam, a queima,

pois se trata de um método atrativo energética e economicamente por resultar composto de cromo em uma forma altamente concentrada, reduzindo os custos de estocagem.

5.7.3 Recuperação dos resíduos com cromo

Para avaliação da recuperação do cromo adsorvido pelas biomassas foi testada a queima do material em mufla a 550°C. Esta temperatura é para volatilização da matéria orgânica. Os produtos obtidos da queima (Figuras 5.26 A-D) foram analisados por FTIR, MEV/EDS, DRX e FRX. Estas análises foram escolhidas com o propósito de identificar e quantificar os compostos obtidos.

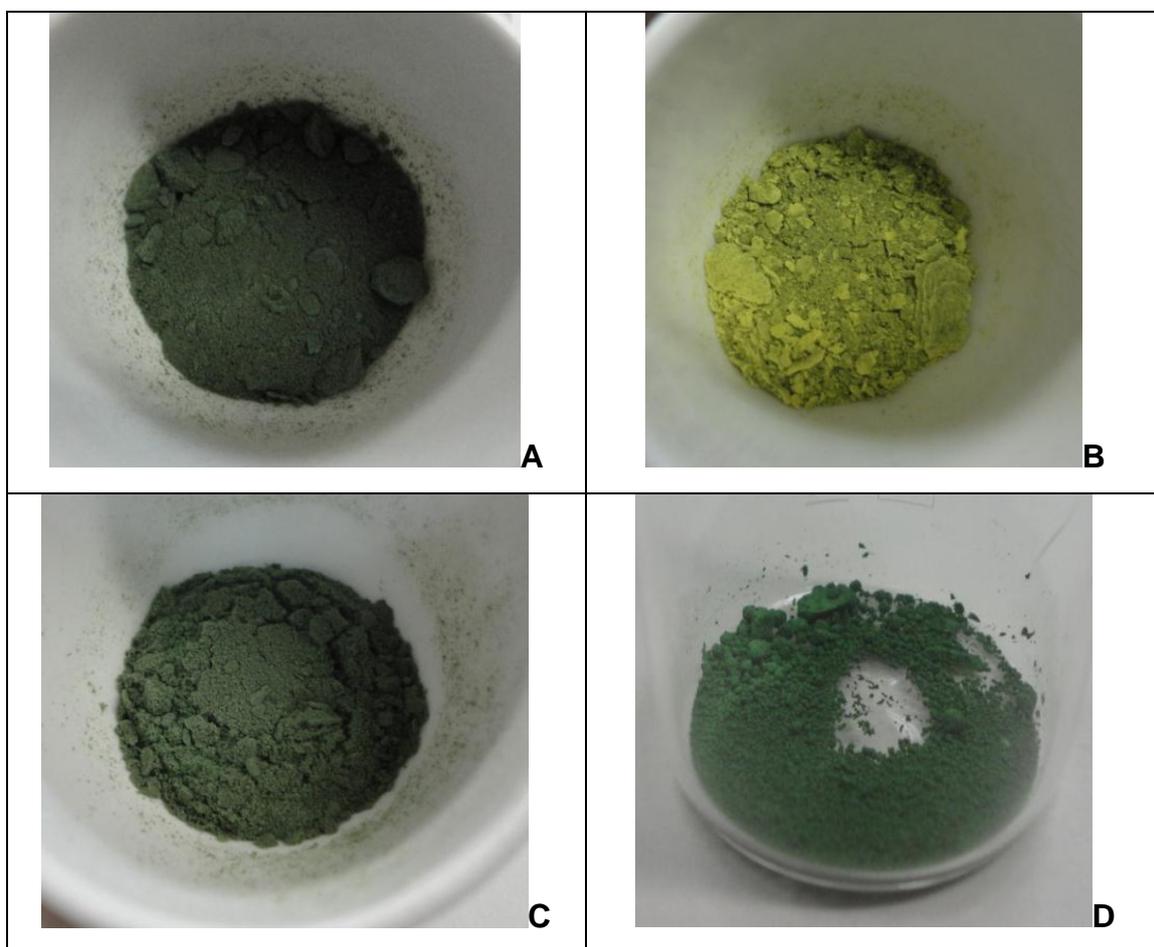


Figura 5.26 – Araucária (A), eucalipto (B) e pinus (C) carregados com cromo e queimados a 550°C e (D) óxido de cromo III comercial.

Os carregamentos de cromo dos biossorventes queimados e apresentados na Figura 5.26 são os seguintes: araucária – 17,5 mg Cr(III) g⁻¹; eucalipto - 22,0 mg Cr(III) g⁻¹ e pinus - 14,7 mg Cr(III) g⁻¹.

Observa-se que após o processo de queima os produtos obtidos da araucária e do pinus são de cor verde intenso, sugerindo a formação de óxido de cromo III, muito semelhante ao aspecto do composto comercial. O produto obtido do eucalipto apresenta diferenciação quanto ao aspecto.

A queima dos biossorventes carregados com cromo também foi avaliada pela análise termogravimétrica – TGA para conhecimento da degradação térmica oxidativa. Os termogramas da araucária, eucalipto e pinus estão apresentados nas Figuras 5.27, 5.28 e 5.29, respectivamente.

A Tabela 5.23 apresenta os valores parciais de perda de massa dos biossorventes e temperatura de decomposição térmica.

Tabela 5.23 – Percentual de perda de massa e temperatura de decomposição térmica na análise termogravimétrica (TGA) dos biossorventes não lavados e biossorventes carregados com cromo.

Biossorventes	% perda de massa				T (°C)
	H ₂ O	1° etapa	2° etapa	Resíduo	Decomp
Araucária	11,59	50,42	33,42	2,67	450,47
Araucária + cromo	10,39	52,16	32,48	5,14	358,06
Eucalipto	11,58	58,36	11,72	11,31	368,78
Eucalipto + cromo	13,53	40,34	26,62	15,22	346,18
Pinus	11,42	45,40	42,60	0,45	439,88
Pinus + cromo	12,52	82,60	-	4,94	372,89

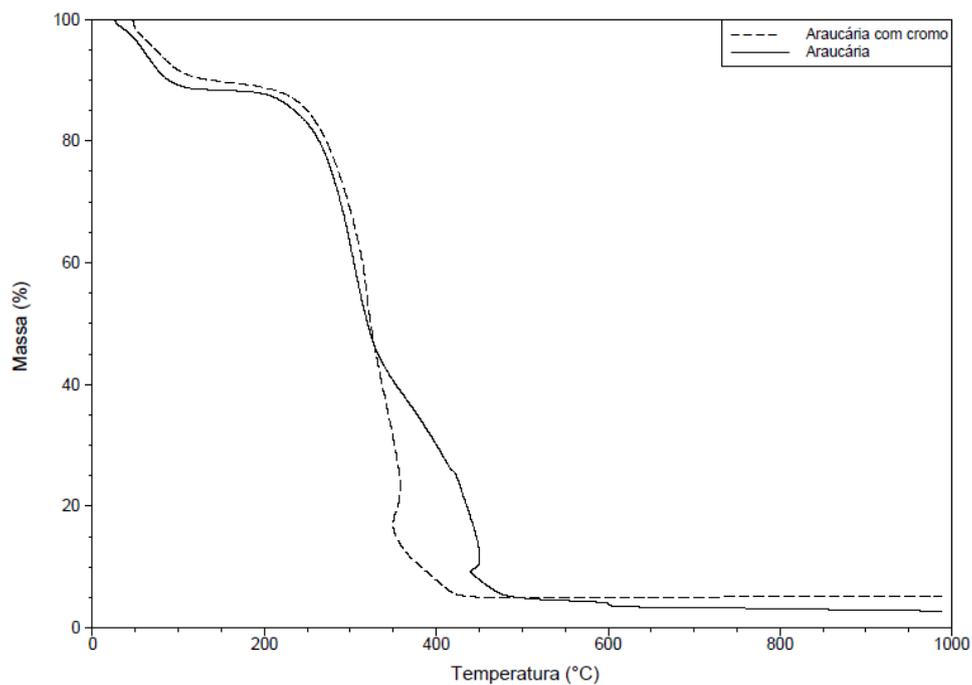


Figura 5.27 – Termograma da araucária não lavada e da araucária carregada com cromo - $q = 17,5 \text{ mg Cr(III) g}^{-1}$; TP < 250 μm .

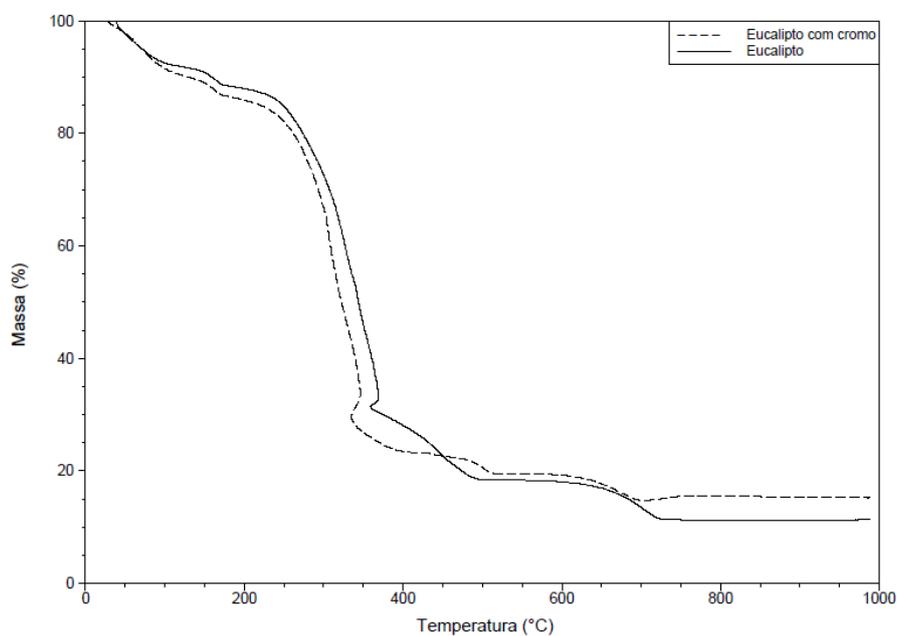


Figura 5.28 – Termograma do eucalipto não lavado e do eucalipto carregado com cromo - $q = 22,0 \text{ mg Cr(III) g}^{-1}$; TP < 250 μm .

De acordo com a análise termogravimétrica observa-se que todos os bioissorventes apresentam uma primeira etapa de perda de massa referente à perda de água que varia de 10,39 % para a araucária carregada com cromo a 13,53 % para o eucalipto carregado com cromo. Todos os bioissorventes, exceto o pinus carregado com cromo, têm a principal perda de massa em duas etapas. Em relação ao percentual de resíduo, os resultados encontrados na análise termogravimétrica concordam com os resultados encontrados na análise de cinzas (seção 5.1.1), onde o eucalipto apresenta o maior valor (11,31 % e 15,22 %) e o pinus o menor valor (0,45 % a 4,94 %).

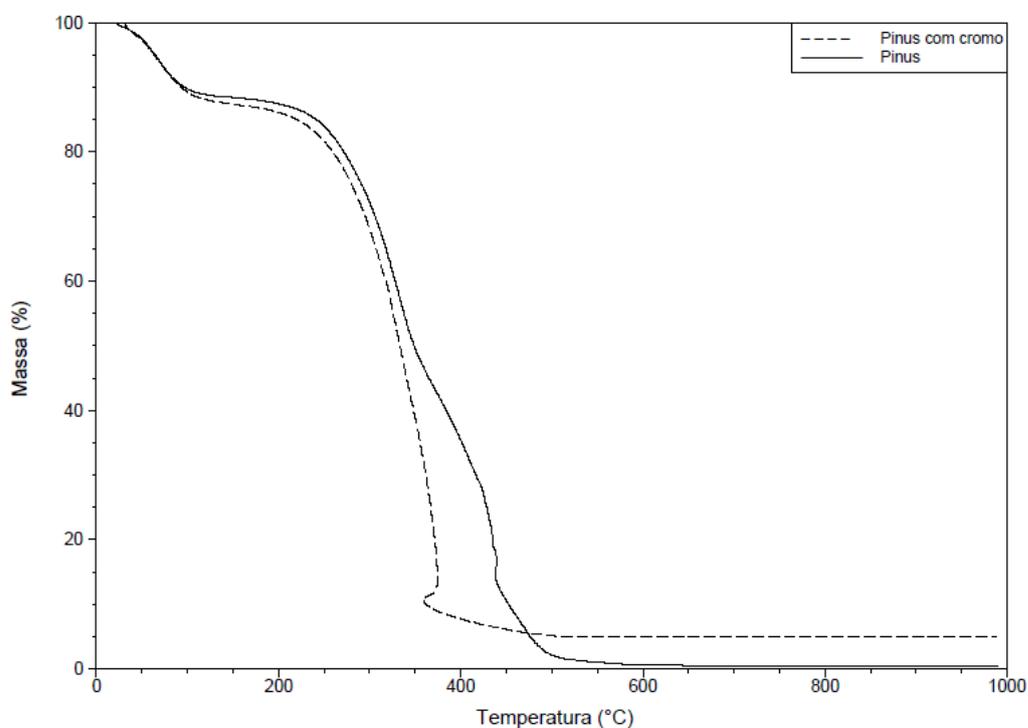


Figura 5.29 – Termograma do pinus não lavado e do pinus carregado com cromo - $q = 14,7 \text{ mg Cr(III) g}^{-1}$; TP < 250 μm .

Em relação às temperaturas de decomposição observa-se que para todos os bioissorventes ocorre uma diminuição quando estes estão carregados com cromo, comprovando uma mudança na estrutura dos compostos. Para a

araucária a diminuição foi de 92°C, para pinus foi de 67°C e para o eucalipto foi de 22°C.

Através da análise termogravimétrica também foi possível obter o valor do calor de combustão (J g^{-1}) dos bioissorventes. A Tabela 5.24 apresenta os valores encontrados neste estudo e para comparativo também apresenta valores da literatura.

Tabela 5.24 – Poder calorífico medido nos bioissorventes não lavados e bioissorventes carregados com cromo e outros tipos de combustíveis.

Combustível	Poder Calorífico	
	(J g^{-1})	(cal g^{-1})
Araucária não lavada	10.969	2.624
Araucária carregada com cromo	10.280	2.459
Eucalipto não lavado	7.928	1.897
Eucalipto carregado com cromo	7.104	1.700
Pinus não lavado	11.705	2.800
Pinus carregado com cromo	10.562	2.527
Madeira*	20.000	4.785
Carvão betuminoso*	30.000	7.177
Gasolina*	34.000	8.134
Querosene*	37.000	8.852
Gás natural*	50.000	11.962

* Ministério de Minas e Energia, 1999 e Vale et al., 2003; RMRS, 2012

Os dados de calor de combustão obtidos pela análise termogravimétrica demonstram que os bioissorventes têm potencial como fonte combustível, pois embora apresentem valores mais baixos, representam aproximadamente 50 % do calor de combustão da madeira e 30 % do calor de combustão do carvão betuminoso.

As Figuras 5.30, 5.31 e 5.32 apresentam os resultados das análises por FTIR das biomassas carregadas e queimadas, juntamente com uma amostra de óxido de cromo III comercial, utilizado como padrão de comparação.

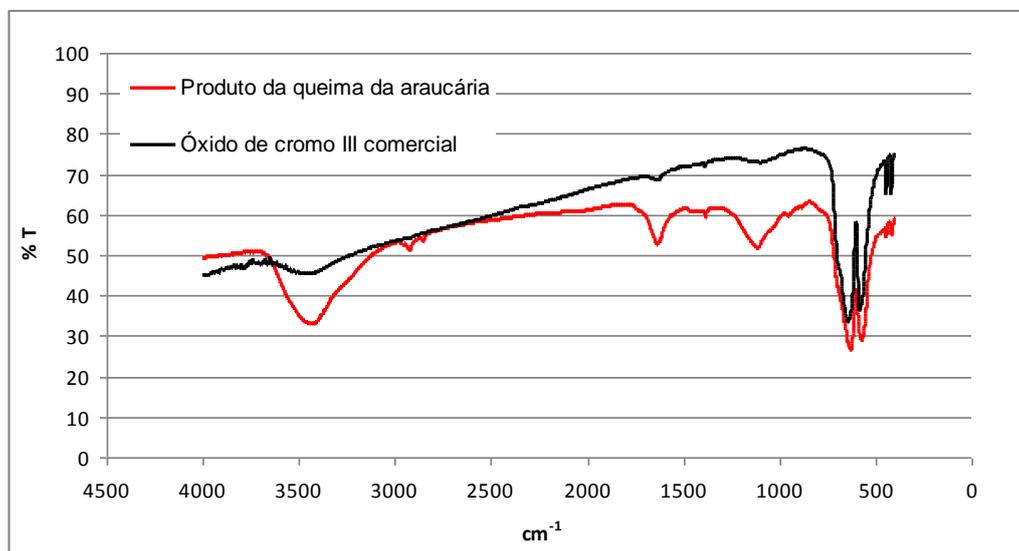


Figura 5.30 – Espectro FTIR da araucária, carregada com cromo e após queima em mufla a 550°C e o composto óxido de cromo III comercial - $q = 28,3 \text{ mg Cr(III) g}^{-1}$; TP < 250 μm .

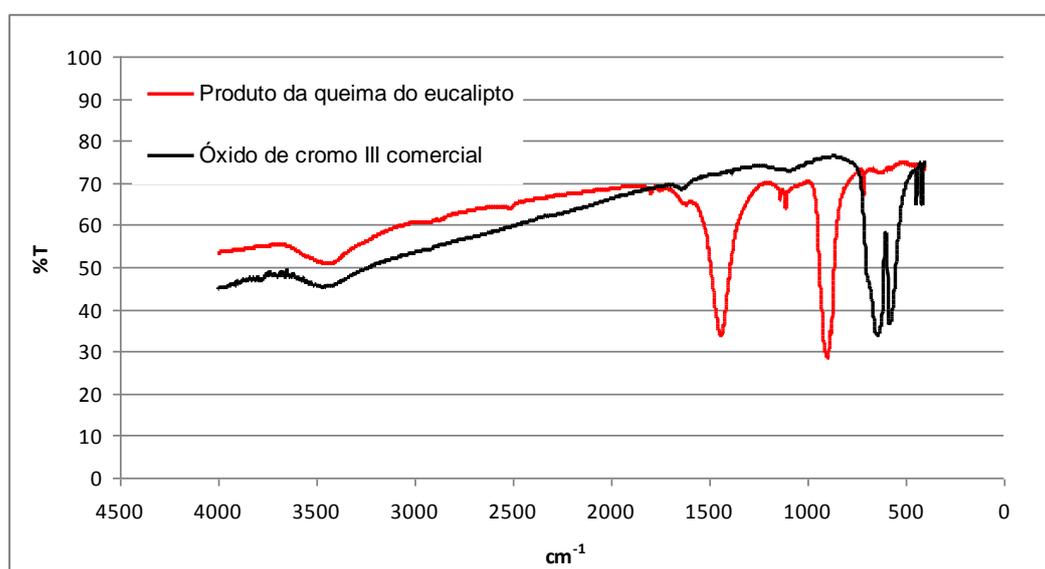


Figura 5.31 – Espectro FTIR do eucalipto, carregado com cromo e após queima em mufla a 550°C e o composto óxido de cromo III comercial - $q = 23,7 \text{ mg Cr(III) g}^{-1}$; TP < 250 μm .

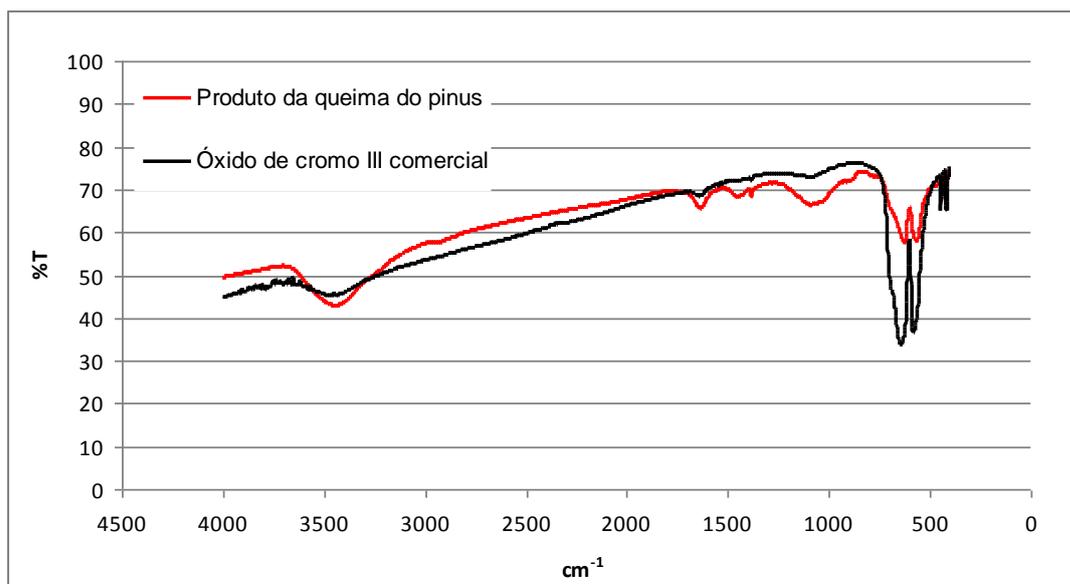


Figura 5.32 – Espectro FTIR do pinus, carregado com cromo e após queima em mufla a 550°C e o composto óxido de cromo III comercial - $q = 17,8 \text{ mg Cr(III) g}^{-1}$; TP < 250 μm .

Após o processo de queima observam-se diferenças bem mais significativas nos espectros dos três bio-sorventes evidenciando as mudanças ocorridas após a incineração da matriz orgânica. Em relação aos espectros de FTIR da araucária e do pinus, observa-se semelhança com o espectro do óxido de cromo III comercial, sugerindo então que este seja o composto formado após a queima dessas biomassas. Para o eucalipto não se observa a mesma semelhança e possivelmente esteja ocorrendo a formação de outro composto ou a mistura de compostos.

A Figura 5.33 apresenta os espectros de EDS da araucária, eucalipto e pinus, carregados com cromo e queimados e de uma amostra de óxido de cromo III comercial, utilizada também como padrão de comparação nesta análise. Nos sólidos obtidos por queima dos bio-sorventes carregados com cromo observa-se pequena presença do carbono que é um elemento formador da matéria orgânica. Isto se deve à temperatura de queima, 550°C, que é a temperatura de volatilização da matéria orgânica. Em relação aos espectros de

EDS da araucária e do pinus, observa-se que são compatíveis ao espectro do óxido de cromo III comercial. Este resultado concorda com a análise por FTIR. Para o eucalipto se observa semelhança nos espectros, porém com um pico não identificado (marcado com a seta) de um possível composto também formado no processo de queima.

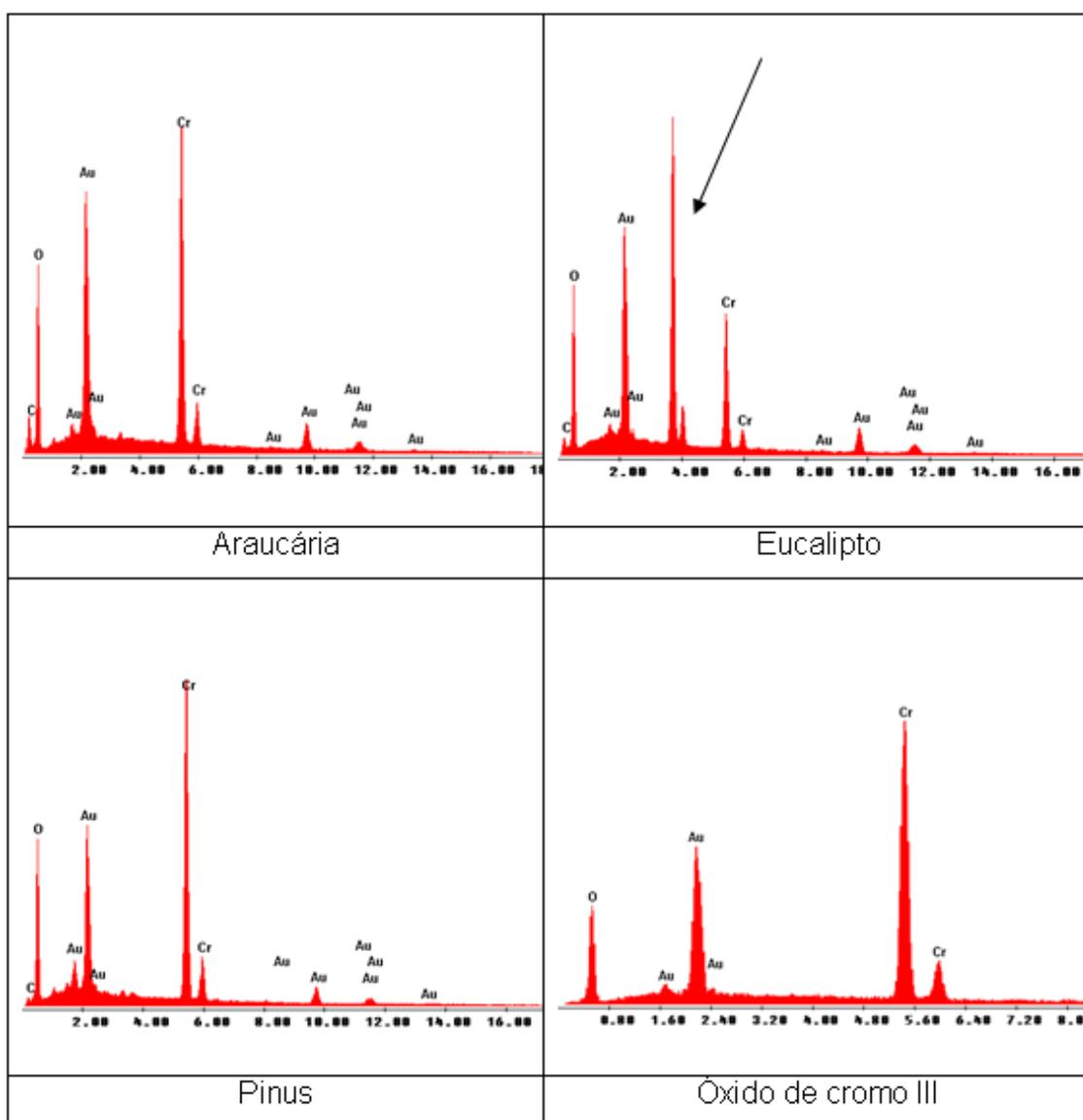


Figura 5.33 – Espectros EDS dos produtos da queima dos biossorventes, carregados com cromo e um espectro do óxido de cromo III comercial.

A Figura 5.34 apresenta os resultados das análises por MEV/EDS da araucária, eucalipto e pinus, carregados com cromo do efluente industrial e queimados e de uma amostra de óxido de cromo III comercial, utilizada também como padrão de comparação nesta análise.

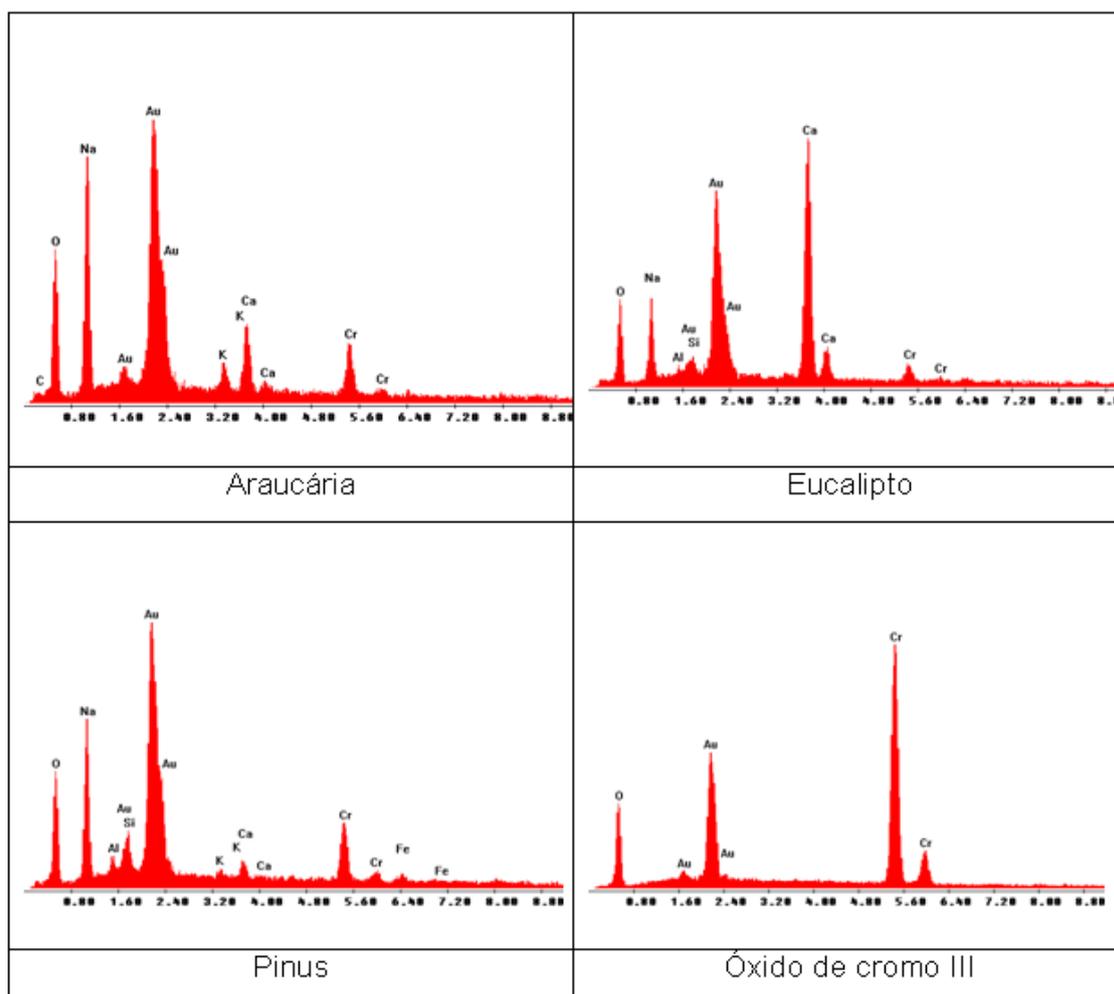


Figura 5.34 – Espectros EDS dos produtos da queima dos biossorventes, carregados com cromo do efluente industrial e um espectro do óxido de cromo III comercial.

No caso do produto da queima da araucária, verifica-se a presença dos íons sódio, cálcio e potássio. Conforme a caracterização dos extratos neutros desse biossorvente (Tabela 5.6), o cálcio e o potássio estão presentes na araucária. Já o sódio deve vir do uso de soluções de NaOH para acerto de pH

do efluente tratado. O pinus apresentou composição semelhante à araucária, porém com a presença de ferro, oriundo provavelmente do próprio efluente. Já o eucalipto não apresenta potássio no seu espectro EDS, com teores de cálcio mais elevados. Cabe destacar que a análise EDS é qualitativa e os resultados devem ser avaliados com cautela.

A DRX foi utilizada para melhor avaliar os compostos obtidos após a queima dos bioissorventes carregados com cromo. As Figuras 5.35 a 5.38 apresentam os difratogramas dos compostos obtidos da queima da araucária, eucalipto e pinus, e também do composto óxido de cromo III comercial, adotado como padrão. Nos difratogramas aparecem os minerais na ordem de importância nas amostras.

Em relação aos difratogramas da araucária e do pinus, observa-se presença majoritária de óxido de cromo, semelhante ao difratograma do óxido de cromo III comercial. E presença minoritária de óxido de ferro na araucária. Também se observa traços de óxido de silício nos difratogramas da araucária e pinus.

Para o eucalipto a DRX foi muito útil, pois explica sua complexidade. Observa-se a presença majoritária de compostos de cálcio, seguido do óxido de cromo e traços de óxido de silício. Esses dados concordam com o que foi observado na análise por FTIR que demonstra que o composto obtido da queima do eucalipto apresenta variedade maior de elementos.

De uma forma geral, a recuperação do cromo, por incineração dos bioissorventes carregados com esse metal, sinaliza a possibilidade de reuso dos resíduos da bioissorção, como fonte de cromo na forma de óxido.

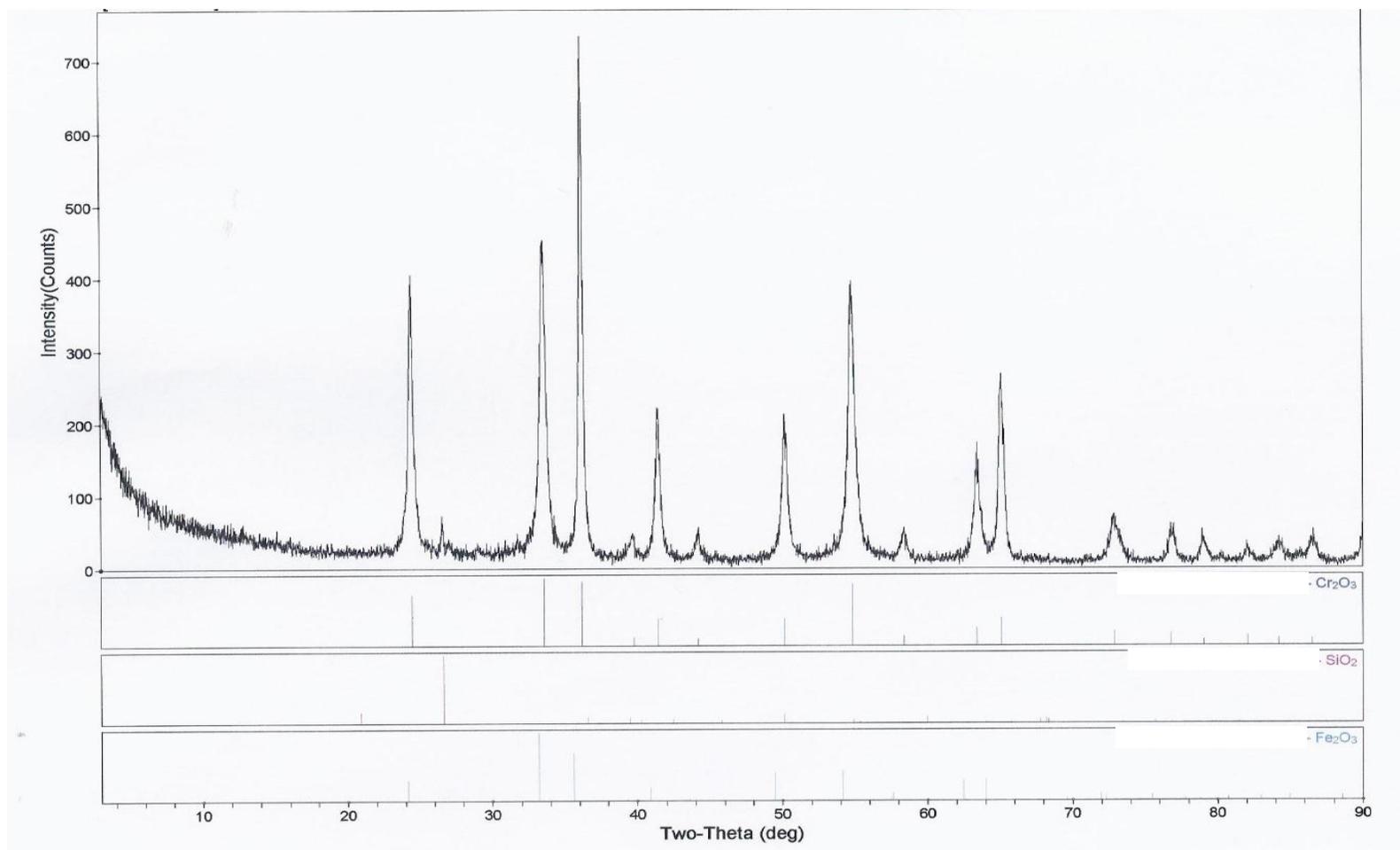


Figura 5.35 – Difratoograma da araucária, carregada com cromo e após queima em mufla a 550°C

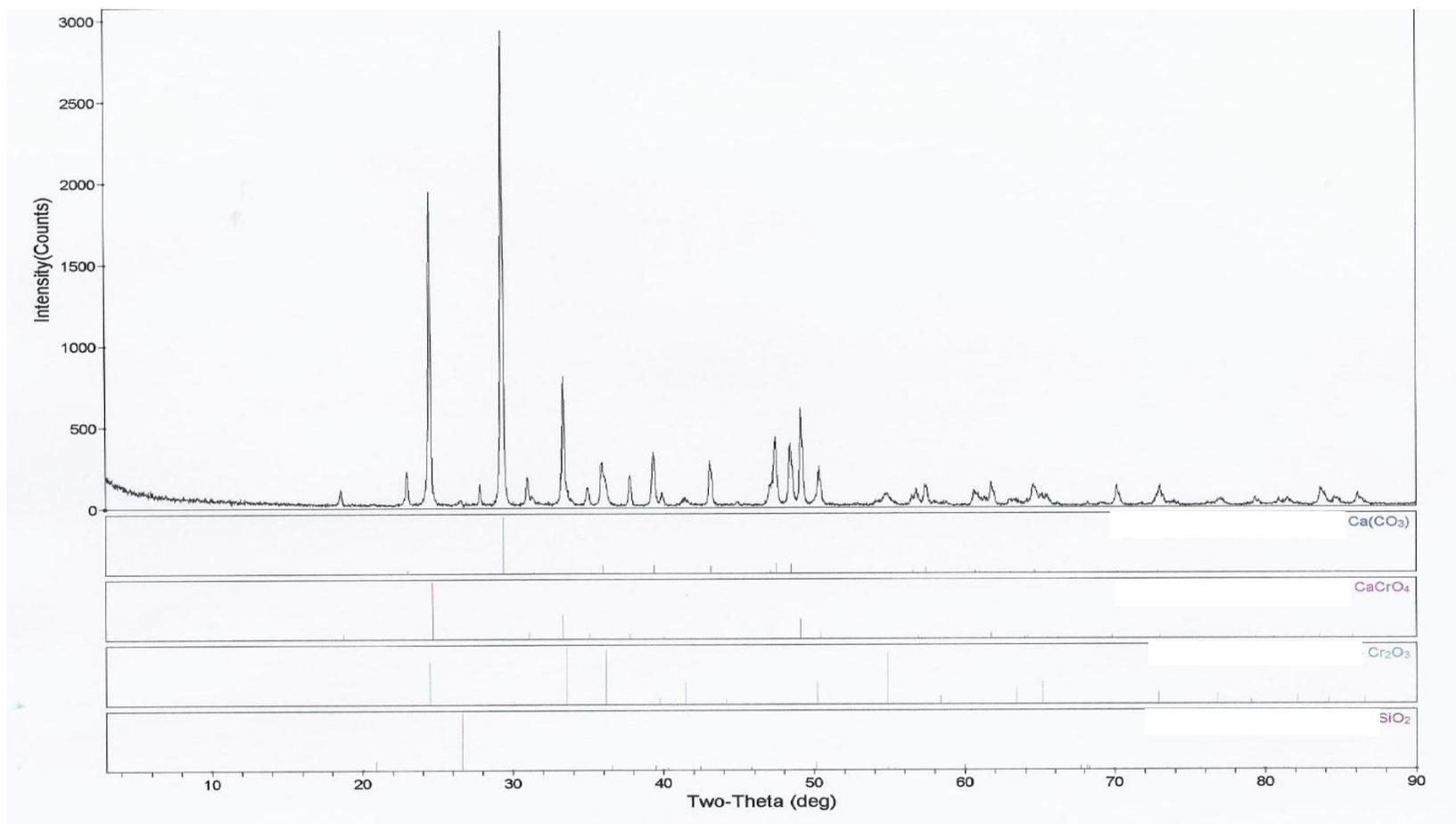


Figura 5.36 – Difratoograma do eucalipto, carregado com cromo e após queima em mufla a 550°C

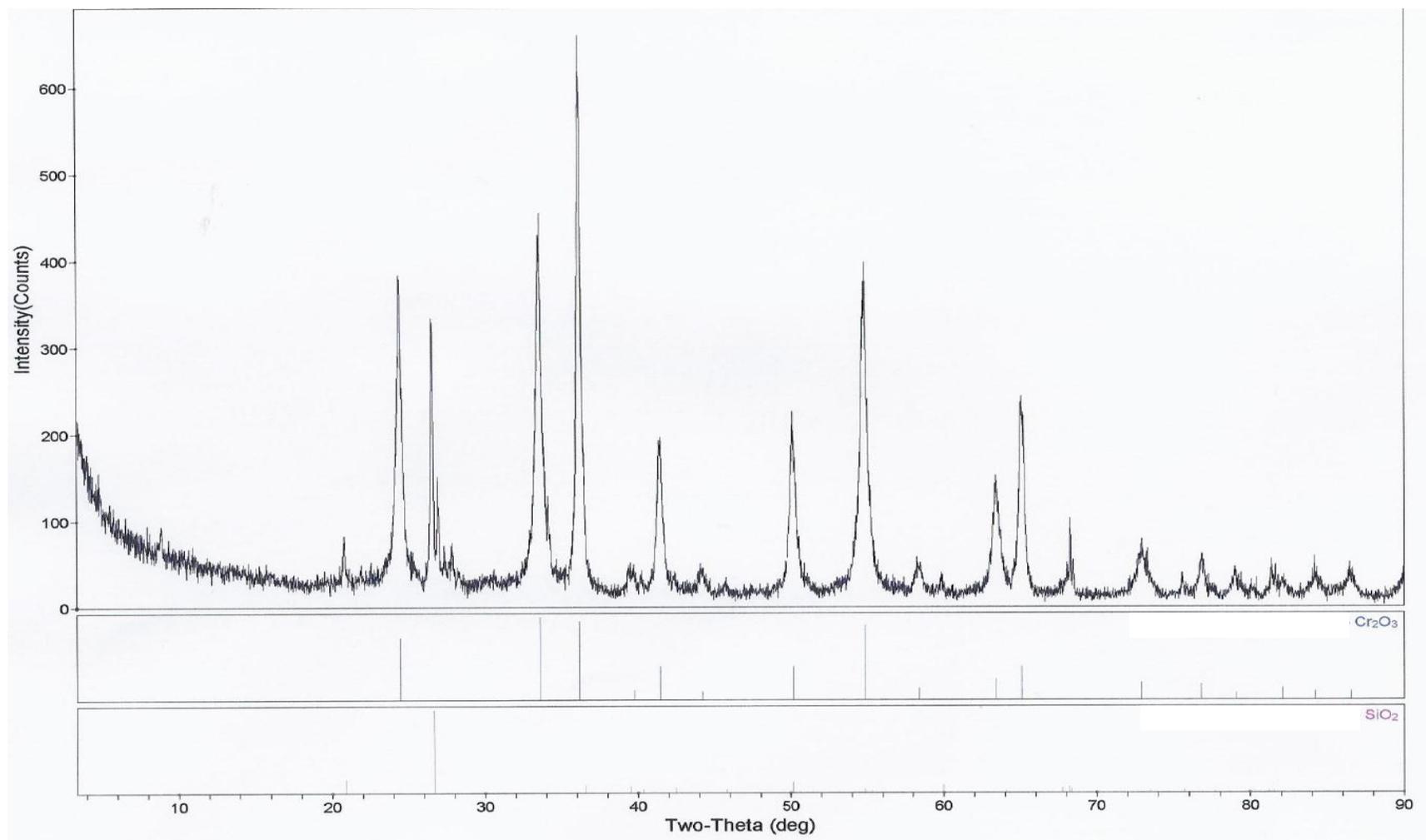


Figura 5.37 – Difratoograma do pinus, carregado com cromo e após queima em mufla a 550°C

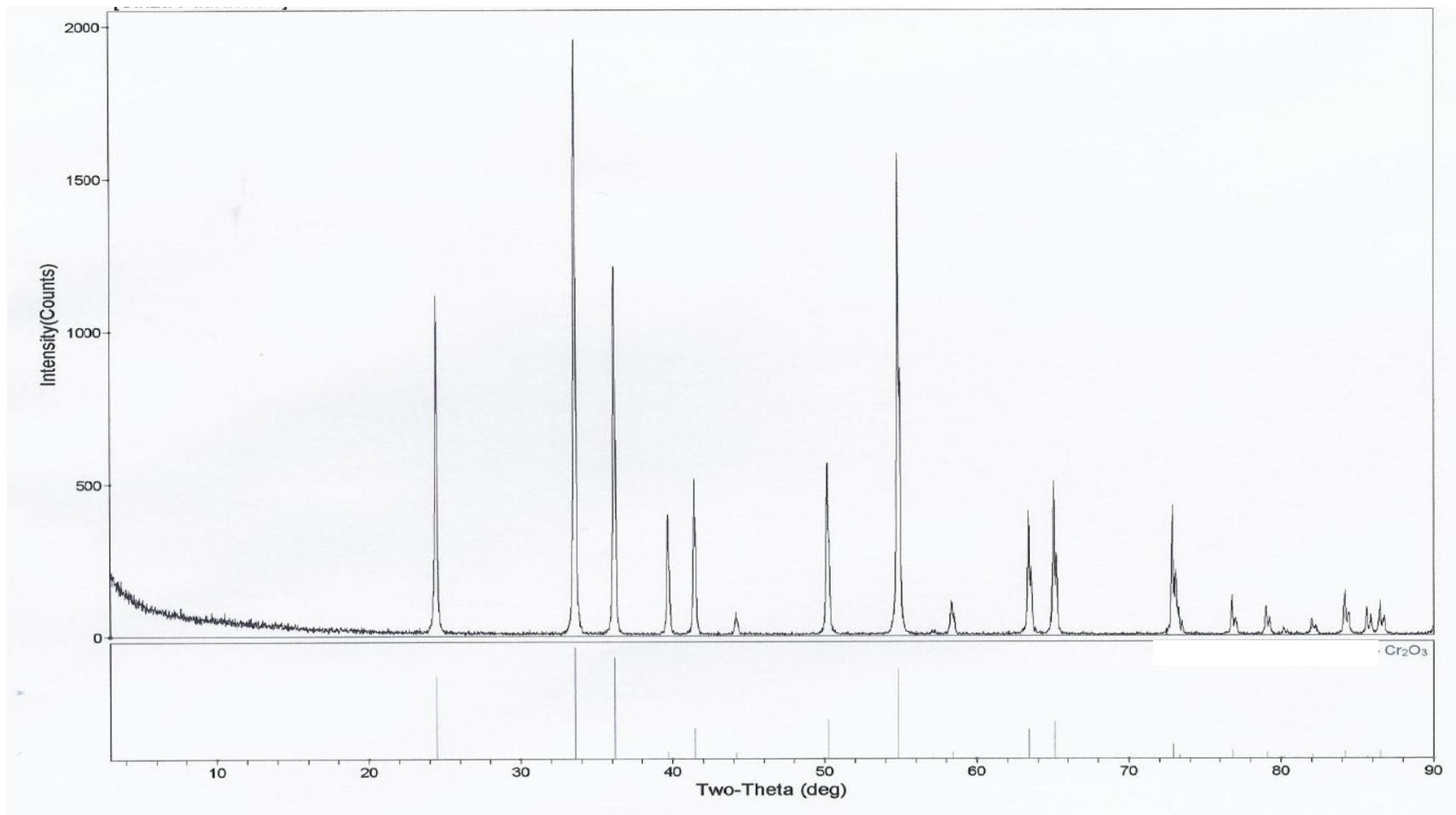


Figura 5.38 – Difratoograma do composto óxido de cromo III comercial

A FRX foi utilizada como uma análise semi-quantitativa a fim de avaliar a pureza dos compostos obtidos após a queima dos bioissorventes carregados com cromo após contato com solução sintética de Cr(III) e efluente industrial. A Tabela 5.25 apresenta os valores percentuais dos elementos encontrados nos compostos obtidos da queima da araucária, eucalipto e pinus, juntamente com o composto óxido de cromo III comercial, adotado como padrão. No Anexo K encontram-se os espectrogramas da FRX.

Tabela 5.25 – Valores (%) dos óxidos dos elementos encontrados por fluorescência de RX (FRX) nos compostos obtidos após queima dos bioissorventes antes e após contato com cromo de solução sintética de Cr(III) e efluente industrial e também o composto óxido de cromo III comercial.

Óxidos	<i>Araucária</i>			<i>Eucalipto</i>			<i>Pinus</i>			Padrão Cr₂O₃
	Antes	Após Sol. Cr(III)	Após Efluente	Antes	Após Sol. Cr(III)	Após Efluente	Antes	Após Sol. Cr(III)	Após Efluente	
Cr ₂ O ₃	nd	88	37	nd	41	31	nd	81	31	93
Fe ₂ O ₃	nd	nd	14	1	nd	9	6	1	14	nd
PbO	nd	nd	9	nd	nd	7	nd	nd	7	nd
SO ₃	6	1	19	1	nd	36	5	1	18	6
K ₂ O	86	nd	1	5	nd	nd	23	nd	nd	nd
CaO	nd	nd	2	76	51	3	16	nd	1	nd
SiO ₂	nd	1	3	4	2	3	33	8	10	nd
MgO	1	nd	nd	5	nd	nd	5	nd	nd	nd
MnO	1	7	2	3	3	2	nd	6	2	nd
P ₂ O ₅	4	2	9	1	nd	6	4	1	10	nd
Restante	2	1	4	4	3	3	8	2	7	1

Em relação aos resultados encontrados pela análise de FRX observa-se que para os compostos da araucária e pinus, o óxido principal obtido após bioissorção de cromo e queima da biomassa é o óxido de cromo, com percentuais de 88 e 81 %, nos testes com solução sintética e com percentuais de 37 e 31 %, nos testes com efluente industrial. Os menores percentuais, após testes com efluente industrial, são esperados em função das diferentes concentrações de cromo entre a solução de Cr(III) e o efluente industrial, resultando em sólidos com carregamentos diferenciados. Para o composto do eucalipto, os percentuais de óxido de cromo após os testes de bioissorção em solução sintética e efluente industrial, são mais aproximados (41 e 31 %).

Para os compostos obtidos após contato com efluente industrial se verifica a presença dos óxidos de ferro, chumbo e enxofre que possivelmente são provenientes do efluente (análises do efluente no anexo E).

Um dado que se destaca é a solubilização de certos elementos presentes nas cinzas dos bioissorventes e que não são observados após o contato com a solução de cromo ou o efluente. Exemplo típico é o óxido de potássio, para a araucária (86%) e o pinus (23%). O óxido de cálcio (76%) para o eucalipto apresenta diminuição após o contato com solução de cromo (51%) e baixo teor (3%) após contato com o efluente.

A quantificação de óxido de silício (33%) por FRX, na cinza do pinus, concorda com o resultado da DRX que mostra presença de óxido de silício no difratograma. Por outro lado, a presença de óxido de enxofre (6%) como contaminante do padrão de Cr(III) observados pela FRX não foram confirmados pela DRX, provavelmente pela menor sensibilidade da técnica.

Os demais óxidos quantificados por FRX, como manganês, fósforo, entre outros apresentaram baixos percentuais (menor que 10%). No Anexo L segue tabela dos resultados de FRX por elementos.

A quantificação dos elementos presentes nos compostos obtidos da queima da araucária, eucalipto e pinus após o processo de biossorção de cromo, demonstra a possibilidade de reuso destes materiais como fonte precursora de metais, principalmente de cromo, pois os compostos apresentam percentuais em torno de 40%, mas também de chumbo e ferro, pois apresentam percentuais em torno de 15%. De acordo com os estudos de Della et al. (2005), massas de óxidos residuais podem ser utilizadas na manufatura de vários materiais, dentre estes, pigmentos cerâmicos. A justificativa desta utilização é de ordem tecnológica, econômica e ecológica. Nos estudos de Abreu (2006) resíduos de cromo da indústria do curtume, após tratamento de purificação e calcinação, foram incorporados na formulação de pigmentos cerâmicos, resultando em materiais com boas características de cor e textura.

Aquino (2003) testou a inertização, por tratamento térmico, de resíduos de chumbo e posterior utilização deste resíduo como pigmento de massas cerâmicas. Barros (2009) testou a utilização de resíduo de chumbo, na forma de pó, em compósitos poliméricos que foram testados e apresentaram excelentes resultados quanto à aplicação em barreiras de proteção contra radiação.

5.8 Proposta de uso dos biossorventes na remoção de cromo total de efluente industrial de galvanoplastia

Os biossorventes preparados a partir dos resíduos florestais da araucária, eucalipto e pinus são bons adsorventes de cromo total, sendo o pinus o que apresenta a maior capacidade de biossorção. No caso do cromo trivalente, em soluções sintéticas, o valor máximo de acumulação foi de 102 mg g⁻¹ com o pinus, 53 mg g⁻¹ com o eucalipto e 35 mg g⁻¹ com a araucária.

A capacidade de remoção de cromo trivalente dos bioissorventes pinus, eucalipto e araucária é maior ou equivalente aos obtidos por diversos outros bioissorventes, incluindo microorganismos, algas e outros resíduos agrícolas (Tabela 5.26).

Tabela 5.26 – Comparativo de valores de bioissorção de cromo trivalente por diversos bioissorventes.

Bioissorventes	Capacidade de remoção de Cr(III) (mg g⁻¹)	Referência
Araucária	35	Esse estudo
Eucalipto	53	
Pinus	102	
Bactéria <i>Aspergillus</i>	15,6	Sekhar et al. (1998)
Algas marinhas marrons	31 a 55	Stadella et al. (2003); Volesky et al. (2001) Vilar et al. (2012)
Carroço de azeitona	5	Blazquez et al. (2010)
Palha de milho	21	Batosti et al. (2012)
Casca de laranja	50	Piraján e Giraldo (2012)
Casca de noz	93	Vagheti (2009)
Carvões ativados	0,4 a 56	Mohan e Pittman (2006)

Para um aproveitamento ideal da alta capacidade de bioissorção de cromo total é necessário conhecer as principais variáveis que influenciam o processo e as conformidades desejáveis para a aplicação dos bioissorventes de forma eficiente e competitiva, aspectos esses que serão a seguir discutidos.

5.8.1 Mecanismo de bioissorção do cromo total

Os estudos de caracterização dos biossorventes apontam que o principal mecanismo de remoção do cromo hexavalente e trivalente pela biomassa é adsorção química. As Figuras 5.39 e 5.40 ilustram o mecanismo.

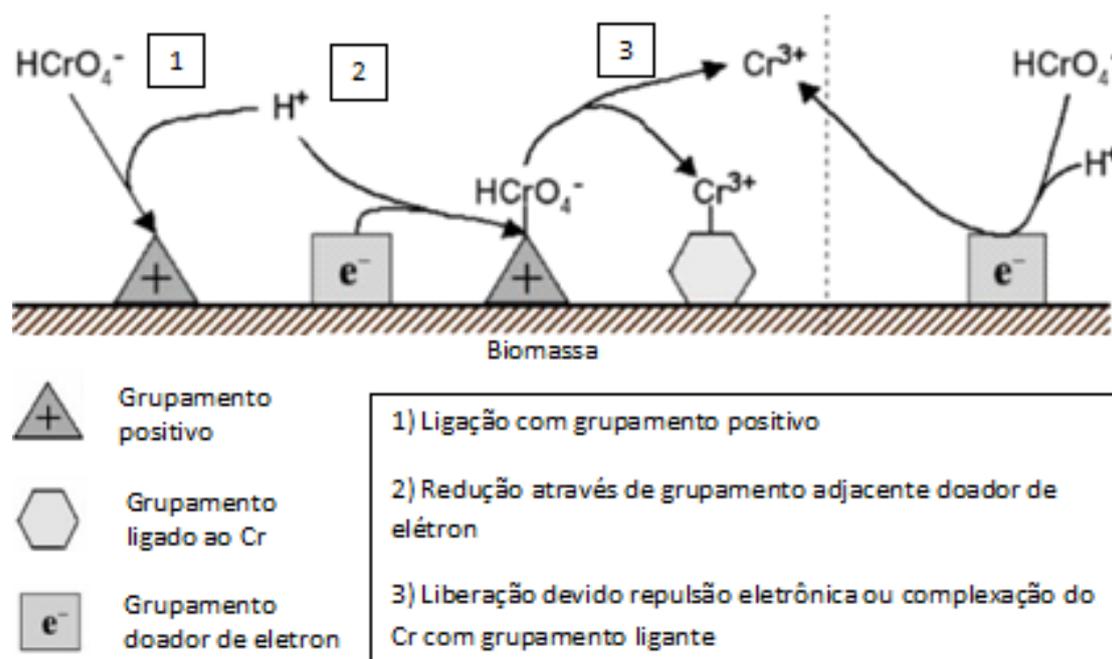


Figura 5.39 – Esquema do mecanismo de biossorção de cromo total pelos biossorventes. Fonte: Adaptado de Park et al, 2005.

A biossorção do cromo hexavalente, na forma de ânion cromato ou dicromato, ocorre na superfície protonada da biomassa. Através de grupo doador de elétrons ocorre a redução a cromo trivalente, que na forma de cátion se fixa em grupo ligante da biomassa ou é repulsado e permanece dissolvido na fase aquosa.

Na presença de matéria orgânica dissolvida solubilizada da biomassa, se observa a redução do cromo hexavalente a trivalente.

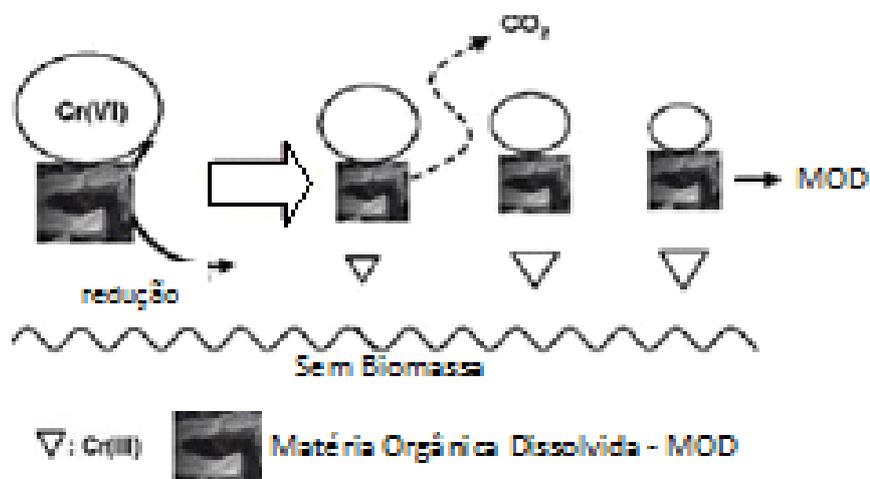


Figura 5.40 – Esquema do mecanismo de biossorção de cromo hexavalente pelos extratos aquosos dos biossorbentes. Fonte: Adaptado de Hsu et al, 2010.

Diversas técnicas de caracterização utilizadas nesse estudo, tais como o pH no PCZ, FTIR e XPS, sugerem que esse mecanismo explica razoavelmente os dados experimentais. Cabe destacar que a adsorção do Cr(III) nos biossorbentes apresentou-se mais complexa, indicando a reação preferencial de um entre os diversos compostos de Cr(III) presentes no sistema. Apesar da determinação do mecanismo detalhado do sistema estar fora do escopo desse estudo, os resultados obtidos confirmam os processos envolvidos.

5.8.2 Produção dos biossorbentes

Como já referido na revisão da literatura, os resíduos florestais são abundantes e no caso das cascas do eucalipto, necessitam de uma destinação adequada. A produção de pinhão, na região sul do Brasil, é de 5000 toneladas ao ano (IBGE, 2012), sendo que a cada pinhão colhido é gerado aproximadamente a mesma quantidade em massa de escamas, que são os

resíduos da araucária. Quanto aos resíduos do pinus, não existem dados específicos, no entanto a área de florestamentos de pinus no Brasil é de aproximadamente 30% de toda área plantada (ABRAF, 2010) e segundo Park et al. (2011) as pinhas caem ao longo de todo o ano, garantindo assim o abastecimento deste material. Já as florestas de eucalipto representam aproximadamente 67% (ABRAF, 2010) da área plantada, sendo então, necessário um manejo de seus resíduos, que privilegie a sustentabilidade destas florestas. Neste aspecto os bioissorventes deste estudo atendem a uma característica muito desejável, que é a abundância para garantia de reabastecimento.

Como forma de preparo desses bioissorventes, são necessários procedimentos de secagem e acondicionamento. A secagem pode ser ao sol e o armazenamento não requer ambiente controlado. A trituração e o peneiramento são requeridos para facilitar o manuseio.

A necessidade de lavagem dos bioissorventes deve ser avaliada, pois o teor de solúveis é o principal critério de conformidade a ser seguido, de forma que os bioissorventes não tenham influência na qualidade do efluente final tratado. Os bioissorventes apresentam em média 5,7 % de solúveis, enquanto que, após a lavagem, este teor passa para 0,7 %, sendo menor que o teor de solúveis dos carvões ativados comerciais, que são em média, de 1,7 %. Uma vez gerado, o extrato de lavagem deve ser destinado. Uma opção é o uso no processo de tratamento do efluente, para a redução do cromo hexavalente, em fase aquosa. O extrato do eucalipto se destaca pelo poder reativo frente ao cromo, pois reduz 50 mg L^{-1} de cromo hexavalente em até 30 minutos.

5.8.3 Utilização dos bioissorventes para remoção de cromo total

A utilização dos biossorventes para remoção de cromo total de efluente industrial pode ser realizada, em etapas, em sistemas semelhantes às instalações convencionais de tratamento de efluentes industriais.

Para a etapa de redução do cromo hexavalente, por necessitar de baixas dosagens de biossorvente e ser bastante rápida, pode ser feita no tanque de recolhimento do efluente, por batelada, com ajuste de pH para menor que 2. Após a total redução do cromo hexavalente, o pH é ajustado para 5 e o efluente é encaminhado, em vazão controlada, para o sistema de fluxo contínuo em colunas.

Na saída da coluna com araucária (1° coluna), onde ocorre a remoção do cromo trivalente, o efluente é monitorado e, caso a concentração de cromo trivalente esteja atendendo o limite ambiental, o efluente já pode ser encaminhado para a coluna de carvão ativado para remoção da carga orgânica. Se a concentração de cromo trivalente ainda não estiver nos padrões de emissão, o efluente é encaminhado para a coluna com eucalipto (2° coluna) e posteriormente para a coluna de carvão ativado (3° coluna). A utilização da série de colunas permite uma maior otimização do processo. A manutenção da coluna saturada pode ser realizada sem a paralização do processo de tratamento.

O efluente tratado por biossorção tem efeito de toxicidade na concentração igual ou superior a 25 %. Sendo assim, poderá ser reutilizado, misturado com água limpa, em atividades menos exigentes em relação à qualidade do mesmo, como por exemplo, lavagem de pisos e descarga de sanitários.

Um paralelo entre o carvão ativado comercial e os biossorventes pode ser realizado em função dos dados obtidos. No sistema em batelada, a redução do cromo hexavalente, em um efluente industrial com aproximadamente 30 mg

L⁻¹, ocorre para todos os sorventes em até 15 minutos, mesmo com granulometria diferenciada entre os biossorventes e carvões ativados comerciais. No sistema de fluxo contínuo, a remoção de cromo total pela coluna de araucária se mostrou mais eficiente, pois foi possível tratar 9,5 L de uma solução de cromo trivalente de 17 mg L⁻¹, enquanto que o CAG, utilizado atualmente na indústria, tratou nas mesmas condições apenas 4,2 L.

5.8.4 Destinação dos biossorbentes após o uso

A recuperação do cromo adsorvido, bem como outros metais presentes no efluente e que também são adsorvidos, pode ser feita por incineração. De acordo com Park et al. (2010), a queima de biossorbentes, que são de baixo custo, é economicamente viável para a recuperação de metais valiosos. O teor de cinzas dos biossorbentes, em média de 8% é vantajoso. A energia necessária para a incineração dos biossorbentes utilizados pode ser obtida a partir dos próprios resíduos florestais. O poder calorífico dos biossorbentes está na faixa de 2.500 kcal kg⁻¹.

Em relação à pureza dos compostos obtidos por incineração, após o contato com efluente industrial, a araucária se destaca por produzir um composto com 71 % de óxidos de cromo, ferro e chumbo. Este composto pode ser utilizado como fonte precursora destes metais em outras fontes industriais.

A Figura 5.41 apresenta um esquema geral do processo de tratamento, desenvolvido neste trabalho, para a remoção de Cr(VI) e Cr(III) do efluente industrial do processo de cromagem da indústria de galvanoplastia.

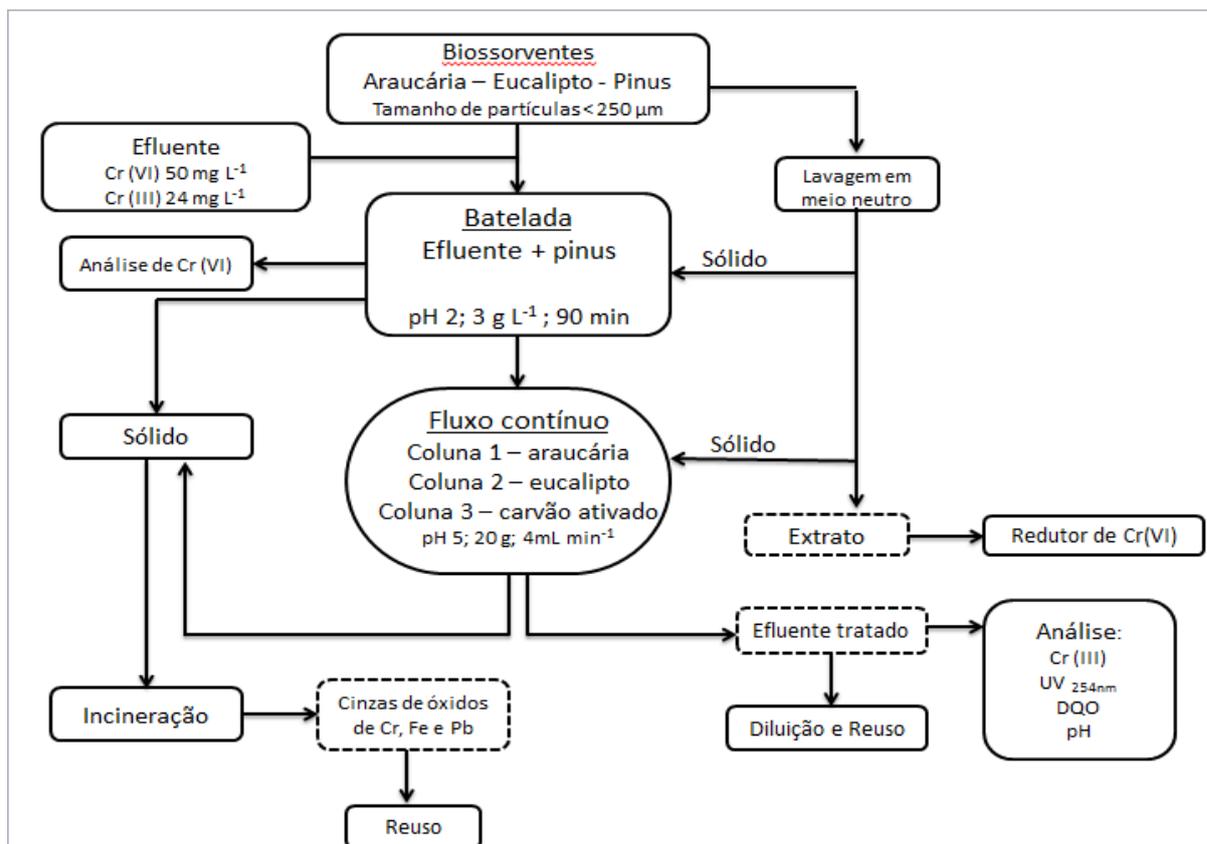


Figura 5.41 – Esquema geral do processo de tratamento de efluente industrial de galvanoplastia com o uso de biossorventes de resíduos florestais da araucária, eucalipto e pinus.

6 CONCLUSÕES

Foi possível desenvolver um método apropriado de uso, dos resíduos florestais da araucária, pinus e eucalipto, para a remoção de cromo total {Cr(VI) + Cr(III)} de soluções sintéticas e de efluente industrial de galvanoplastia.

- A caracterização dos bioissorventes:
 - Os bioissorventes têm natureza complexa e rica em grupamentos orgânicos. Grupamentos específicos da biomassa lignocelulósica são os responsáveis pela bioissorção de cromo, que se fixa na forma trivalente. Os extratos de lavagem dos bioissorventes são ricos em matéria orgânica e demonstram alta eficiência na redução do cromo hexavalente em fase aquosa.

- Entre os critérios de conformidades pode-se destacar que:
 - O pó da araucária, usada como bioissorvente modelo, estocado úmido e em ambiente não controlado por um ano, não apresentou perda de eficiência de remoção de cromo hexavalente. Além da araucária, o eucalipto e o pinus também se mostraram eficientes após armazenamento por até 3 anos.

- As lavagens dos biossorventes têm uma importante finalidade de evitar o aumento da carga orgânica para o efluente tratado, ficando o aporte máximo abaixo do padrão de emissão. Os biossorventes lavados em meio neutro apresentam melhor desempenho de remoção de cromo nos testes com solução sintética. Nos testes com efluente industrial, estas lavagens não diminuem o desempenho de maneira significativa.
- O teor de cinzas dos biossorventes é um importante indicativo de viabilidade para o processo de recuperação do cromo, por incineração, após biossorção. A araucária e o pinus apresentam teor de 3% enquanto para o eucalipto esse valor é de 17%, o qual cai para 0,37% após a lavagem.
- Em relação ao desempenho de remoção de Cr(VI) e Cr(III) pelos biossorventes:
 - A redução do cromo hexavalente é bastante rápida, pois ocorre em menos de 15 minutos. A cinética de biossorção do cromo trivalente demonstra que o processo ocorre em até 2 horas de contato.
 - Os valores máximos de biossorção de cromo foram de 35 mg g^{-1} para a araucária, 53 mg g^{-1} para o eucalipto, 102 mg g^{-1} para o pinus e 80 mg g^{-1} para o carvão ativado por vapor (CVB). O processo de lavagem em meio neutro do biossorvente araucária, usado como modelo, apresentou pequena melhora de desempenho (40 mg g^{-1}). A biossorção de cromo pela araucária segue o modelo de adsorção de Langmuir.
 - Para redução do cromo hexavalente e remoção do cromo trivalente, tanto nos testes com solução sintética quanto nos testes com efluente industrial, o melhor biossorvente é o pinus. Nos testes com

os extratos dos bioissorventes as maiores conversões de cromo hexavalente a trivalente é com o extrato do eucalipto. A remoção/redução de cromo hexavalente é mais eficiente que a remoção do cromo trivalente.

- Os testes com carvões ativados, em batelada, mostram bom desempenho, porém o carvão ativado quimicamente (CQC) se mostrou pior que todos os bioissorventes, já o carvão ativado por vapor (CVB) é o que apresenta melhor desempenho de remoção de cromo.
 - O processo em fluxo contínuo demonstra pior desempenho que a batelada, na remoção do cromo trivalente. Por outro lado, a remoção do cromo trivalente mostrou-se mais eficiente com os bioissorventes do que com o carvão ativado granulado (CAG).
 - Os testes em sistema misto, utilizando em conjunto a batelada e o fluxo contínuo, demonstram ser viáveis. No tratamento do efluente foi possível atingir o limite ambiental para cromo hexavalente, na primeira etapa por batelada, e para cromo trivalente ao final do teste. Esses resultados permitem propor um método de tratamento que integra a utilização dos três bioissorventes deste estudo, solucionando problemas como, por exemplo, a sazonalidade.
- Quanto ao estudo de recuperação do cromo adsorvido nos bioissorventes:
 - Observa-se que, de acordo com a norma de lixiviação, os resíduos obtidos do processo de bioissorção de cromo são perigosos.
 - A dessorção visando o reaproveitamento dos bioissorventes e a obtenção de uma solução com alta concentração de cromo, para possível reutilização, não foi eficiente.

- A incineração dos biossorventes carregados com cromo com finalidade de obtenção do óxido de cromo (III) pareceu viável. Os testes de pureza indicaram compostos com aproximadamente 40% de cromo e 15% de chumbo e ferro, após o teste de biossorção em efluente industrial.

- Os estudos mostraram que o método de tratamento de efluente industrial de galvanoplastia com cromo total, através da biossorção com resíduos florestais da araucária, eucalipto e pinus, sugerida no presente trabalho, é eficiente e viável. Tal método garante o atendimento aos limites ambientais, comprovando o bom desempenho dos biossorventes que estão disponíveis em quantidade, a baixo custo e necessitando de pouco preparo para seu uso.

7 REFERÊNCIAS

ABRAF - Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas, Adaptação Anuário Estatístico 2008 e 2010.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Produtos químicos para tratamento de água de abastecimento - Carvão antracitoso - Especificação e métodos de ensaio, NBR 14234. Rio de Janeiro, 1998. 16 p.

_____Carvão pulverizado – Determinação da massa específica aparente, MB 3413. Rio de Janeiro, 1991. 1 p.

_____Carvão ativado pulverizado - Determinação do número de iodo - Método de ensaio, NBR 12073. Rio de Janeiro, 1991. 4 p.

_____Análise imediata do carvão, MB 15. Rio de Janeiro, 1940. 5 p.

_____Lixiviação de resíduos – procedimento, NBR 10005. Rio de Janeiro, 2004. 16 p.

_____Solubilização de resíduos – procedimento, NBR 10006. Rio de Janeiro, 2004. 3 p.

_____Resíduos sólidos – classificação, NBR 10004. Rio de Janeiro, 2004. 71 p.

_____ Determinação de cromo hexavalente pelo método da Difenilcarbazida. NBR 13738. 1996. 2 p.

_____ Carvão ativado pulverizado - Determinação granulométrica - Método de ensaio. NBR 12075. 1991. 2 p.

_____ Águas - Determinação de resíduos (sólidos) - Método gravimétrico - Método de ensaio. NBR 10664. 1989. 7 p.

ABREU, M. A. **Reciclagem do resíduo de cromo da indústria do curtume como pigmentos cerâmicos**. São Paulo. 2006. Tese. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

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

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

ANTAS, T. Z. e ALMEIDA, A. C. Aves como bioindicadores de qualidade ambiental. Aplicação em áreas de plantio de eucalipto Aracruz/Funatura. Espírito Santo. 2003. Disponível em:
<http://www.agrosoft.org.br/agropag/211362.htm>. Acesso em 10/06/2011.

AQUINO, T. F. Aplicação de resíduo de chumbo como pigmento em massas cerâmicas. In: **3º Semana de Ensino, Pesquisa e Extensão**. Universidade Federal de Santa Catarina. 2003.

ARACRUZ CELULOSE. **Revista Eucalipto & Meio Ambiente**. Em Tempos de Aquecimento Global. O Eucalipto e o Uso de Defensivos. Outubro de 2008. Disponível em: <http://www.aracruz.com.br/eucalipto/pt/defensivo.html>. Acesso em 10/06/2011

ARACRUZ CELULOSE. Celulose de Eucalipto. Porque Eucalipto? http://www.aracruz.com.br/show_prd.do?act=stcNews&menu=true&id=107&lastRoot=16&lang=1. Acesso em: 07/10/2008

ARIEF, V. O. et al. Recent Progress on Biosorption of Heavy Metals from Liquids Using Low Cost Biosorbents: Characterization, Biosorption Parameters and Mechanism Studies. **Clean**. 36. 12. p. 937 – 962. 2008.

ASTM. American Society for Testing and Materials. Standard test method for determination of contact pH with activated carbon, D6851. 2011. 2 p.

ASTM. American Society for Testing and Materials. Standard test method for water solubles in activated carbon, D5029. 2009. 3 p.

BARROS, F. S. **Utilização de resíduo de chumbo em forma de pó em compósitos poliméricos e como revestimento em superfícies metálicas para serem aplicados em instalações radiológicas**. Curitiba. 2009. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia. Universidade Federal do Paraná.

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

BATTESTIN, V. Fontes e aplicações de taninos e tanases em alimentos. **Alimentos e Nutrição**. 15. 1. p. 63-72. 2004.

BATOSTI, P. V. et al. Biossorção de cromo III utilizando a biomassa de palha de milho. In: **XIX Encontro de Química da Região Sul**. Tubarão. 2012.

BLÁZQUEZ, G. et al. The effect of pH on the biosorption of Cr(III) and Cr(VI) with olive stone. **Chemical Engineering Journal**. 148. p. 473-479. 2009.

_____Batch and continuous packed column studies of chromium (III) biosorption by olive stone. **Environmental Progress & Sustainable Energy**. 30. 4. p. 576-585. 2010.

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. p. 143-153. 2006.

BRASIL, Ministério de Minas e Energia; Balanço Energético Nacional; Brasília; 153p. 1999.

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. 53p. 2005.

BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**. 32. 5. p. 759-769. 1994.

BUENO, B. Y. M. et al. Biosorption of lead(II), chromium(III) and copper(II) by *R. opacus*: Equilibrium and kinetic studies. **Minerals Engineering**. 21. p. 65–75. 2008.

BUENO e CARVALHO. Remoção de Chumbo(II) em Sistemas Descontínuos por Carvões Ativados com Ácido Fosfórico e com Vapor. **Química Nova**. 30. 8. p. 1911-1918. 2007.

CALERO, M. et al. Study of Cr(III) biosorption in a fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials**. 171. p. 886-893. 2009.

CAN, M. Y. et al. Response surface optimization of the removal of nickel from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. **Bioresource Technology**. 97. p. 1761–1765. 2006.

CARNEIRO, A. C. O. Reatividade dos taninos da casca de *Eucalyptus grandis* para produção de adesivos. **Cerne**. 7. 1. p. 001-009. 2001.

CARRARA, S. M. C. M. **Estudos de viabilidade do reuso de efluentes líquidos gerados em processos de galvanoplastia por tratamento físico-químico**. Campinas. 1997. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Estadual de Campinas.

CESTARI, A. R. et al. Adsorption of anionic dyes on chitosan beads. 1. The influence of the chemical structures of dyes and temperature on the adsorption kinetics. **Journal of Colloid and Interface Science**. 280. p. 380–386. 2004.

CHAUHAN, D. and SANKARARAMAKRISHNAN, N. Modeling and evaluation on removal of hexavalent chromium from aqueous systems using fixed bed column. **Journal of Hazardous Materials**. 185. p. 55-62. 2011.

CHEN, J. P et al. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. **Carbon**. 41. p. 1979–1986. 2003.

CONAMA - Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011, Dispõe sobre as Condições e Padrões de Lançamentos de Efluentes. Diário Oficial da União. Brasília. 2011. Disponível em: www.mma.gov.br Acesso em: 23.11.2012

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

COUTINHO, André L. C. **Estudo comparativo do crescimento inicial de plantas obtidas de pinhões de duas procedências e três variedades de pinheiro brasileiro**. Porto Alegre. 2007. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Ecologia, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL.

CONSELHO REGIONAL DE ENGENHARIA E AGRONOMIA DO RS. Programa Galha Azul realiza “chuva de pinhões”. **Conselho em Revista**. Set/Out. 2012.

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

DAVIS, T. et al. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. **Water Research**. 37. p. 4311-4330. 2003.

DELLA, V. P. et al. Utilização do subproduto da recuperação metálica de escórias de aços inoxidáveis na síntese de pigmentos cerâmicos; caracterização da matéria-prima. **Cerâmica**. 51. p. 111-116. 2005.

DETTMER, A. et al. Obtaining sodium chromate from ash produced by thermal treatment of leather wastes. **Chemical Engineering Journal**. 160. p. 8-12. 2010.

DERBAL, K. A. **Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane**. Thèse. Du doctorat en sciences en genie des procedes. Universite mentouri de constantine. Faculte des sciences de l'ingenieur. Departement de chimie industrielle. 2012.

DÍAZ, C. E. B. et al. A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction. **Journal of Hazardous Materials**. 223-224. p. 1-12. 2012.

EMBRAPA. Cultivo do Eucalipto. Agosto 2003. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Eucalipto/CultivodoEucalipto/index.htm>. Acesso em: 07/10/2009.

FOELKEL, C. Casca da árvore do eucalipto. **Eucalyptus Online Book & Newsletter**. Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel e Grau Celsius. Seção capítulos do book online. Edição N° 25. 2010. http://www.eucalyptus.com.br/capitulos/capitulo_casca.pdf. Acesso em 15/06/2011.

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

GABALLAH, I. e KILBERTUS, G. Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks. **Journal of Geochemical Exploration**. 62. p. 241–286. 1998.

GARG, U. K. et al. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass. **Journal of Hazardous Materials**. 140. p. 60–68. 2007.

GHODBANE, I. et al. Kinetic and equilibrium study for the sorption of cadmium(II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark. **Journal of Hazardous Materials**. 152. p. 148–158. 2008.

GOERTZEN, S. L. et al. Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination. **Carbon**. 48. p. 1252 –1261. 2010.

GREENBERG A. E., CLASCERI L. S., EATON A. D. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. APHA. American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation, Washington DC. 1992.

HACK, Cristina S., **Monitoramento da qualidade da água e caracterização de resíduos florestais em uma microbacia sob a influência do cultivo de eucaliptos no sul do Brasil**. Porto Alegre. 2009. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia dos Materiais (PGETEMA). PUCRS.

HSU, L. C. et al. Cr(VI) removal on fungal biomass of *Neurospora crassa*: the importance of dissolved organic carbons derived from the biomass to Cr(VI) reduction. **Environmental Science Technology**. 44, p. 6202-6208. 2010.

HUAMÁN PINO, G. A. **Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (*Cocos nucífera*)**. Rio de Janeiro, 2005. 113p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

IBGE. Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura 2010. <http://www.ibge.gov.br/extracaovegetal2010>. Acesso em 13/11/2012.

IDREES, M. et al. Preparação de estruturas biossorbentes de Cr^{3+} . Quantificação por espectrofluorimetria em meio micelar. In: **XVIII Encontro de Química da Região Sul. SBQ**. Curitiba. 2010.

JOSEPH, O. **Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués**. Thèse. L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. Sciences de l'Environnement Industriels et Urbains. Chimie de Lyon (Chimie, Procédés, Environnement). 2009.

KURODA, E. K. et al. Caracterização e escolha do tipo de carvão ativado a ser empregado no tratamento de águas contendo microcistinas. In: **23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. 2005.

LARA, M. A. M. **Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados**. Granada. 2008 Tesis Doctoral. Programa de Doctorado em Ciencia y Tecnología del Medio Ambiente. Universidad de Granada.

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

LOPES, E. C. N. et al. An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes. **Journal of Colloid and Interface Science**. 263. p. 542–547. 2003.

MADEIRA, Vivian S. **Desenvolvimento de um Carvão Adsorvente para Remoção de Íons Ferro em Águas Naturais**. Florianópolis, 2003. 89p.

Dissertação de Mestrado - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina.

MIMURA, A. M. S. et al. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{+2} , Al^{+3} , Ni^{+2} e Zn^{+2} . **Química Nova**. 33. 6. p.1279-1284. 2010.

MOHAN, D. e 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. p. 762-811. 2006.

MONSER, L. e ADHOUM, N. Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater. **Separation and Purification Technology**. 26. p.137-146. 2002.

MONSER, L. e ADHOUM, N. Tartrazine modified activated carbon for the removal of Pb(II), Cd(II) and Cr(III). **Journal of Hazardous Materials**. 161. p.263-269. 2009.

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. 29. 3. p. 461-470. 2005.

MORENO, R. M. et al. Predição da porosidade e capacidade de adsorção em carvões ativados utilizando iodo e azul de metileno. In: **VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**. UNICAMP. 2005.

MUHAMAD, H. et al. Batch and continuous fixed-bed column biosorption of Cd^{2+} and Cu^{2+} . **Chemical Engineering Journal**. 158. p. 369-377. 2010.

MULLER, C. C. et al. Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. 14. 1. Jan/mar. pg. 29-38. 2009.

NAMASIVAYAM, C. e SURESHKUMAR, M. V. Removal of chromium(VI) from water and wastewater using surfactant modified coconut coir pith as a biosorbent. **Bioresource Technology**. 99. p. 2218–2225. 2008.

OICKLE, A. M. et al. Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant. **Carbon**. 48. p. 3313 –3322. 2010.

PAPROCKI, Alexandre. **Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão visando sua utilização na descontaminação de Drenagem Ácida de Mina (DAM)**. Porto Alegre. 2009. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

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

_____ Studies on hexavalent chromium biosorption by chemically-treated biomass of *Ecklonia* sp. **Chemosphere**. 60. p. 1356–1364. 2005.

_____ Biosorption process for treatment of electroplating wastewater containing Cr(VI): Laboratory-Scale feasibility test. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. 45. p. 5059-5065. 2006.

_____ Development of a new Cr(VI)-biosorbent from agricultural biowaste. **Bioresource Technology**. 99. p. 8810–8818. 2008.

_____Pyrolysis characteristics and kinetics of oak trees using thermogravimetric analyzer and micro-tubing reactor. **Bioresource Technology**. 100. p. 400–405. 2009.

_____The past, present, and future trends of biosorption. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**. 15. p. 86-102. 2010.

_____Optimum condition for the removal of Cr(VI) or total Cr using dried leaves of *Pinus densiflora*. **Desalination**. 271. p. 309-314. 2011.

PERES-MARIN, A. B. et al. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste **Journal of Hazardous Materials**. B139. p. 122–131. 2007.

PEREIRA, M. C S. **Produção e consumo de produtos florestais: perspectivas para a região sul com ênfase em Santa Catarina**. Florianópolis: BRDE/AGFLO/GEPLA, 2003. 51p. Disponível em: http://www.brde.com.br/media/brde.com.br/doc/estudos_e_pub/Producao%20e%20Consumo%20de%20Produtos%20Florestais.pdf Acesso em 24/06/2011

PEREIRA, M. R. et al. Chromium adsorption in olive stone activated carbon. **Adsorption**. 12. p. 155-162. 2006.

PINUSLETTER. http://www.celso-foelkel.com.br/pinus_04.html. Acesso em: 07/10/2009

PIRAJÁN, J. C. M. e GIRALDO, L. Heavy metal ions adsorption from wastewater using activated carbon from orange peel. **E-Journal of Chemistry**. 9. 2. p. 926-937. 2012.

REDE METROLÓGICA RS. Recuperação Energética através da Combustão de Resíduos. **Jornal da Metrologia**. Ed. 92. Set/Out. 2012.

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

ROSSINI, Gustavo. **Emprego da Sulfatação na Recuperação de Metais de Lodos Galvânicos**. Porto Alegre. 2006. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL.

SAHMOUNE, M. N. e LOUHAB, K. Kinetic analysis of trivalent chromium biosorption by dead *Streptomyces rimosus* biomass. **The Arabian Journal for Science and Engineering**. 35. 2. p. 69-80. 2010.

SANTOS, Fernanda A. dos. **Uso das escamas da pinha da *Araucaria Angustifolia* para biosorção de metais pesados de efluente industrial de galvanoplastia**. Porto Alegre. 2007. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

SANTOS et al.. Melhoria da qualidade de efluente industrial com o uso de resíduos da *Araucaria angustifolia* para biosorção de cromo e ferro. In: **VI Simpósio de Qualidade Ambiental**. 2008. Porto Alegre. Anais.

SANTOS et al. O uso de resíduos florestais como biosorventes naturais para a remoção de cromo em soluções aquosas. In: **VII Simpósio de Qualidade Ambiental**. 2010. Porto Alegre. Anais.

SANTOS et al. Tratamento de efluente de galvanoplastia por meio da biossorção de cromo e ferro com escamas da pinha da *Araucaria angustifolia*. **Revista da Escola de Minas**. 64. 4. p. 499-504, out.-dez. 2011.

SANTOS et al. Cr(III) Biosorption by Forest Wastes from *Araucaria angustifolia* and *Pinus elliottii*: Biosorbent Surface Characterization and Chromium Quantification by Spectrofluorimetry in Micellar Medium. **Desalination and Water Treatment**. p. 1–10. 2013.

SARIN, V and PANT, K. Thermodynamic and breakthrough column studies for the selective sorption of chromium from industrial effluent on activated eucalyptus bark. **Bioresource Technology**. 97. p. 1986–1993. 2006.

SCHNEIDER, Ivo 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/ltem/pdf/Ivo-Trabalho1.pdf Acesso em 18.04.2006

SCHNEIDER, R. M. et al. Otimização das condições operacionais na remoção de cromo em coluna de carvão. In: **23° Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. 2005.

SCIBAN, M. e KLASNJA, M. Wood sawdust and wood originate materials as adsorbents for heavy metal ions. **Holz Roh Werkst Journal**. 62. p. 69-73. 2004.

SEKHAR, M. R. et al. Utilization of subabul (*Leucaena leucocephala*) leaf meal in layer rations. **Indian Journal of Animal Nutrition**. 15. 3. p. 194-197. 1998.

SHIMIZU, J. Y. Embrapa Florestas. Sistemas de Produção, 5. Nov./2005
http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Pinus/CultivodoPinus/03_1_pinus_elliotti.htm. Acesso 29/06/2011

SHUKLA, D. e VANKAR, P. S. Efficient biosorption of chromium(VI) by dry *Araucaria* leaves. **Environmental Science and Pollution Research**. 19. p. 2321-2328. 2012.

SILVA, Telma. S. S. **Estudo de tratabilidade físico-química com uso de taninos vegetais em água de abastecimento e de esgoto**. Rio de Janeiro. 1999. Dissertação. Fundação Oswaldo Cruz. Escola Nacional de Saúde Pública. Pós-Graduação de Saúde Pública.

SILVA, Edson A. **Estudo da remoção de íons cromo(III) e cobre(II) em colunas de leito fixo pela alga marinha *Sargassum sp.*** Campinas. 2001. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS.

SOUZA, R. S. et al. Adsorção de cromo(VI) por carvão ativado granular de soluções diluídas utilizando um sistema batelada sob pH controlado. **Acta Amazonica**. 39. 3. p. 661-668. 2009

SOUZA, F. B. et al. Modeling of trivalent chromium speciation in binding sites of marine macroalgae *Sargassum Cymosum*. **Clean Technologies and Environmental Policy**. p. 1-11. 2013.

STADELLA, C. C. et al. Efeito da utilização de solução tampão sobre a biossorção de cromo (III) pela biomassa da alga marinha *Sargassum sp.* **Acta Scientiarum Technology**. 25. 1. p. 77-82. 2003.

STAPPE, J. L. e BALLONI, E. A. O uso de resíduos da indústria de celulose como insumos na produção florestal. Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais - IPEF, n.40, p.33-37, dez.1988. Disponível em:
<http://www.ipef.br/publicacoes/scientia/nr40/cap05.pdf>. Acesso em 24/06/2011

SUASSUNA, J. A cultura do pinus: uma perspectiva e uma preocupação. Fundação Joaquim Nabuco. Disponível em:
<http://www.fundaj.gov.br/docs/tropico/desat/pinus.html>. Acesso em 29/06/2011

SUD, D. et al. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions-A review. **Bioresource Technology**. 99. p. 6017 – 6027. 2008.

TSAI, W. T. et al. Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane. **Bioresource Technology**. 97. p. 488–493. 2006.

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

UCUN, H. et al. Biosorption of lead (II) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. **Desalination**. 154. p. 233-238. 2003.

VAGHETTI, J. C. P. et al. Application of Brazilian-pine fruit coat as a biosorbent to removal of Cr(VI) from aqueous solution—Kinetics and equilibrium study. **Biochemical Engineering Journal**. 42. p. 67–76. 2008.

VAGHETTI, J. C. P. **Utilização de biossorventes para remediação de efluentes aquosos contaminados com íons metálicos**. Porto Alegre. 2009. Tese. Programa de Pós-Graduação em Química, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL.

VALE, A. T. et al. Disponibilidade de energia na forma de calor da biomassa lenhosa de um cerrado sensu stricto da região de Brasília. In: **Encontro de Energia no Meio Rural**. 2003. Anais 3.

VAZ, L.G.L. **Performance do processo de coagulação/floculação no tratamento do efluente líquido gerado na galvanoplastia**. Toledo. 2009. Dissertação. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. UNIOESTE.

VÁZQUEZ, G. et al. Antioxidant activity and phenolic content of chestnut (*Castanea sativa*) shell and eucalyptus (*Eucalyptus globulus*) bark extracts. **Industrial Crops and Products**. 28. p. 279–285. 2008.

VEIT, M. T. et al. Biossorção de níquel e cromo de um efluente de galvanoplastia utilizando alga marinha pré-tratada em coluna. **Acta Scientiarum Technology**. 31. 2. p. 175-183. 2009.

VEIT, M. T. et al. Biossorção de cromo(III) em coluna de leito fixo. **Estudos Tecnológicos**. 4. 2. p. 88-104. Mai/ago. 2008.

VIEIRA, R. H. S. F. e Volesky, B. Biosorption: a solution to pollution?. **International Microbiology**. 3. p. 17–24. 2000.

VIDOR, Flavio Luis Reis, PIRES, M., DEDAVID, Berenice Anina, MONTANI, Pedro D. B., GABIATTI, A. Inspection of wooden poles in electrical power distribution networks in southern Brazil. **IEEE Transactions on Power Delivery**. 25. p. 479 – 484. 2010.

VILAR, V. J. P. et al. Insights into trivalent chromium biosorption onto protonated brown algae *Pelvetia canaliculata*: Distribution of chromium ionic species on the binding sites. **Chemical Engineering Journal**. 200-202. p.140-148. 2012.

VOLESKY, B. **Sorption and Biosorption**. Chemical Engineering. McGill University. Montreal. 2003.

VOLESKY, B. Biosorption and me. **Water Research**. 41. p. 4017-4029. 2007.

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

VOLESKY, B. et al. Biosorption of trivalent chromium on the brown seaweed biomass. **Environmental Science and Technology**. 35. p. 4353-4358. 2001.

ZHAO, N. et al. Surface properties of chemically modified activated carbons for adsorption rate of Cr (VI). **Chemical Engineering Journal**. 115. p. 133–138. 2005.

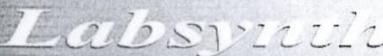
ZHENG, Y. et al. Characterization of hexavalent chromium interaction with Sargassum by X-ray adsorption fine structure spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and quantum chemistry calculation. **Journal of Colloid and Interface Science**. 356. p. 741-748. 2011.

ZOUBOULIS, A.I. et al. Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils. **Process Biochemistry**. 39. p. 909-916. 2004.

ANEXOS

Anexo A

Ficha de análise do carvão ativado comercial da marca Synth (CVS)

  		FAB. : NOV/2007
		VAL. : NOV/2012
DEPARTAMENTO DE CONTROLE DE QUALIDADE		Origem -----
BOLETIM TÉCNICO		
PRODUTO CARVÃO ATIVADO GRANULADO		LOTE 107487
FÓRMULA -----	PESO MOLECULAR -----	CHAVE AUTENTICIDADE SCAWZ-QBVUU-YDWOQ-LGQWH
TESTES	LIMITES	RESULTADOS
01 CARACTERÍSTICAS	Granulo, negro, inodoro	de acordo
02 CONST. NÃO CARBONIZÁVEIS	Passa o teste	P.T
03 PERDA POR SECAGEM	máx. 10,0%	6,27%

DATA EMISSÃO	ANALISTA	RESPONSÁVEL	RESULTADO
03/12/2007	PATRICIA	IZILDA MORELLI	APROVADO

CERTIFICADO EMITIDO VIA SISTEMA INTEGRADO COM APROVAÇÃO ELETRÔNICA

Página 01 de 01

Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda.

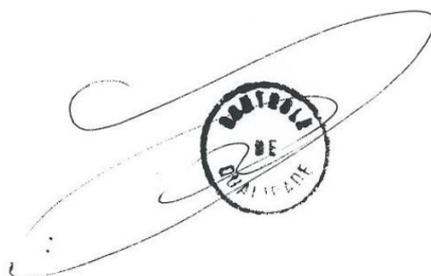
Anexo B

Ficha de análise do carvão ativado comercial da marca Brascarbo (CVB)

**LAUDO DE ANÁLISE****REMESSA DE AMOSTRA**

CLIENTE: União Brasileira Ed. e Assistência - PUCRS
PRODUTO: Carvão Ativado Pulverizado
TIPO: CarboActiv V PLUS
ASPECTO: Pó preto fino e inodoro
LOTES: 203
DATA DE FABRICAÇÃO: 03/2011
VALIDADE: 03 ANOS
QUANTIDADE: 25 Kg
DATA DE REMESSA: 19/03/2011
NOTA FISCAL: 703

Análises	Pas. # 325 Mesh, %	Número de lodo, mg/g	Umidade, %	Cinzas, %	Solúveis em Água, %
203	99,73	906,56	1,30	3,00	0,98



Anexo C

Ficha de análise do carvão ativado comercial da marca Clarimex (CQC)



LAUDO DE ANÁLISES

REMESSA DE PRODUTO

CLIENTE: UNIÃO BRAS. EDUC E ASSISTENCIA - PUCRS
 PRODUTO: CARVÃO ATIVADO PULVERIZADO
 TIPO: CLARIMEX 061 CAE PLUS
 ASPECTO: PÓ PRETO FINO E INODORO
 LOTES: RA 10-1274
 DATA DE FABRICAÇÃO: AGO/10
 DATA DE VALIDADE: 03 ANOS
 QUANTIDADE: 20 KG.

RESULTADOS

Análises / Lotes	Solúveis em água %	PM # 325 Mesh %	Adsorção de Azul de Metileno g/ 100 g	Umidade %	pH	Adsorção de Iodo mg I ₂ / g	Clarificação em Melaço
	4 máx.	80 mín.	28,5 mín.	10 máx.	2,0 – 4,0	850 mín.	170 mín.
RA 10-1274	3,46	88,40	28,66	8,56	3,02	880,41	189,02

CONTROLE QUALIDADE

Lídio José de Lima Filho
 Responsável Técnico
 CRQ Nº 09200393

Anexo D

Ficha de análise do carvão ativado comercial granulado (CAG)

Nome do produto: Carvão Ativado
FISPQ nº: 01
Data da última revisão: 10/03/2012

1. Identificação do produto e da empresa

- Nome do produto: carvão ativado
- Código interno de identificação do produto: carvão ativado
- Nome da empresa: Albimar Indústria e Comércio Ltda.
- Endereço: Rua Barbosa Filho, 1131 – Gravataí – RS – CEP 94020-190
- Telefone da empresa: (51) 3488-1929
- Fax: (51) 3488-1174
- E-mail: albimarr@terra.com.br

2. Composição e informação sobre os ingredientes

- Substância: carbono
- Nome químico comum ou nome genérico: carvão vegetal ativado
- Sinônimo: carvão ativado, carbono vegetal ativado
- Registro no *Chemical Abstract Service* (nº CAS): 7440-44-0
- Ingredientes que contribuam para o perigo: não aplicável

3. Identificação de perigos

- Perigos mais importantes: combustão espontânea
- Efeitos do produto
- Efeitos adversos à saúde humana: não é tóxico em condições ambientes
- Efeitos ambientais: não poluente
- Perigos físicos e químicos: monóxido e dióxido de carbono podem ser gerados em caso de incêndio
- Perigos específicos: contato com oxidantes fortes como ozônio, oxigênio líquido, permanganato e cloro podem resultar em fogo
- Principais sintomas: o pó pode causar irritação leve dos olhos e pequena lesão mecânica
- Classificação do produto químico: 1362
- Visão geral de emergências: recomendada exaustão local

4. Medidas de primeiros socorros

- Medidas de primeiros socorros
- Inalação: remover para local fresco e ventilado*
- Contato com a pele: lavar com água e sabão
- Contato com os olhos: lavar com água em abundância, por no mínimo 15 minutos
- Ingestão: ingerir água. Se a pessoa possuir sintomas gastrointestinais, consultar um médico
- Quais ações devem ser evitadas: nunca forneça líquidos a uma pessoa inconsciente
- Descrição breve dos principais sintomas e efeitos: não aplicável
- Proteção do prestados de socorros e/ou notas para o médico: composição do produto: carbono inerte

* o alto teor de umidade do carvão ativado ECOCARBO elimina a emissão de particulados durante o Manuseio

5. Propriedades físico-químicas

- Estado físico: sólido
- Forma: pó e granulado
- Cor: preto
- Odor: inodoro
- PH: 4 a 11
- Temperatura de auto-ignição: aproximadamente 350°C
- Densidade: 0,25 a 0,65 g/cm³
- Solubilidade: insolúvel em água e solventes orgânicos

Anexo E

Tabela E1: Caracterização das demais amostras coletadas do efluente de galvanoplastia.

Parâmetros	Coleta 4	Coleta 5
pH	1,99	12,3
Oxigênio dissolvido (mg O ₂ L ⁻¹)	33,0	37,1
Condutividade (mS cm ⁻¹)	4,14	29,2
Cor (mg Pt-Co L ⁻¹)	160	220
Turbidez (NTU)	49,6	23,7
Absorção UV _{254nm} (cm ⁻¹)	2,61	4,86
DBO ₅ (mg O ₂ L ⁻¹)	nm	nm
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	832	> 1.500
Cromo(VI) (mg L ⁻¹)	50,7	90,0
Cromo(III) (mg L ⁻¹)	24,9	38,5
Cromo total (mg L ⁻¹)	75,6	128,5
Níquel (mg L ⁻¹)	0,29	2,94
Ferro total (mg L ⁻¹)	8,99	10,08
Sódio (mg L ⁻¹)	8,97	2080
Alumínio (mg L ⁻¹)	12,11	7,00
Chumbo (mg L ⁻¹)	0,49	82,5
Zinco (mg L ⁻¹)	4,55	9,34
Cobre (mg L ⁻¹)	3,85	3,08
Magnésio (mg L ⁻¹)	1,58	nd
Manganês (mg L ⁻¹)	0,31	0,21
Potássio (mg L ⁻¹)	11,42	nd
Cálcio (mg L ⁻¹)	nd	nd

nm – não medido; nd – não detectado

Anexo F

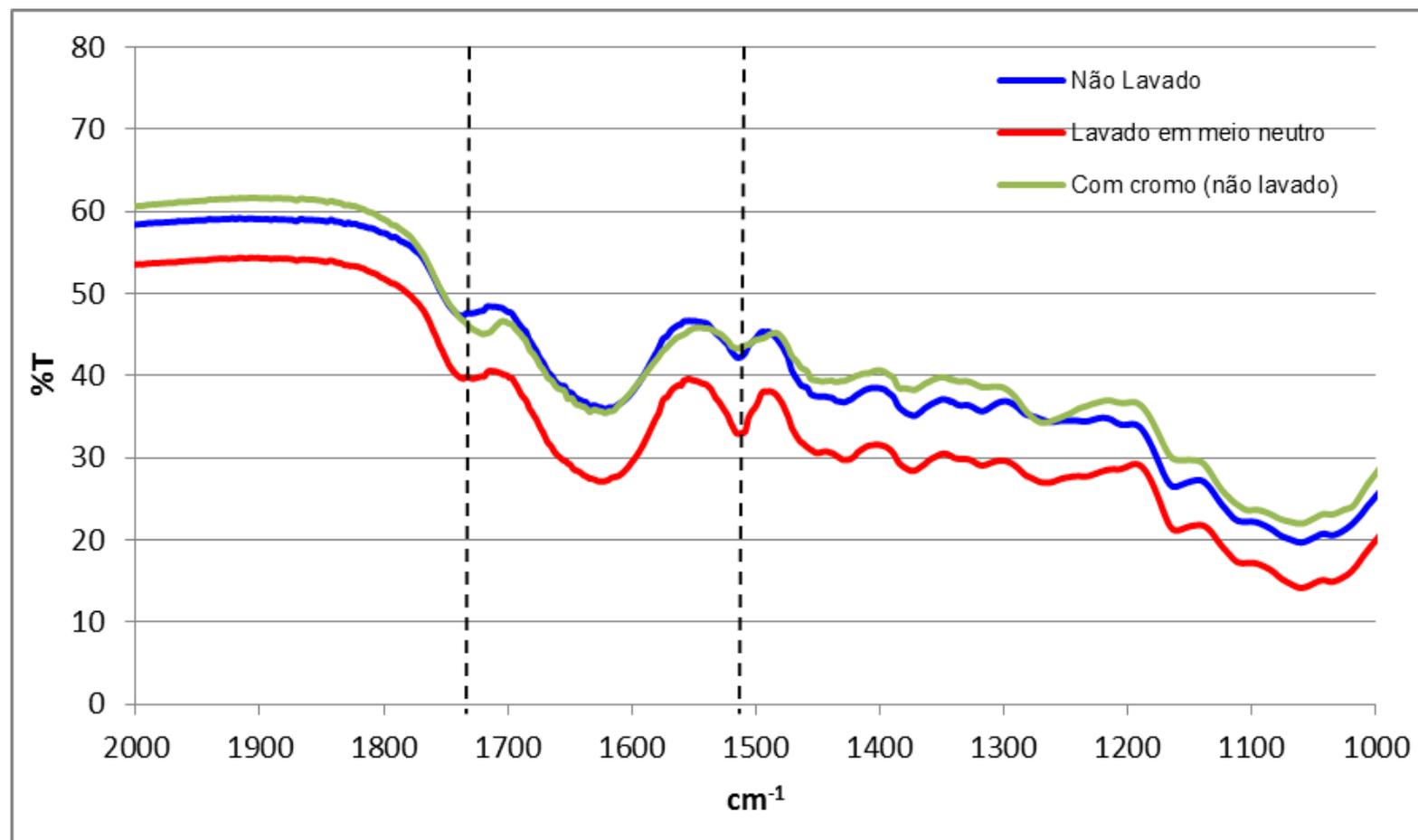


Figura F1: Detalhamento dos picos destacados na Figura 5.5

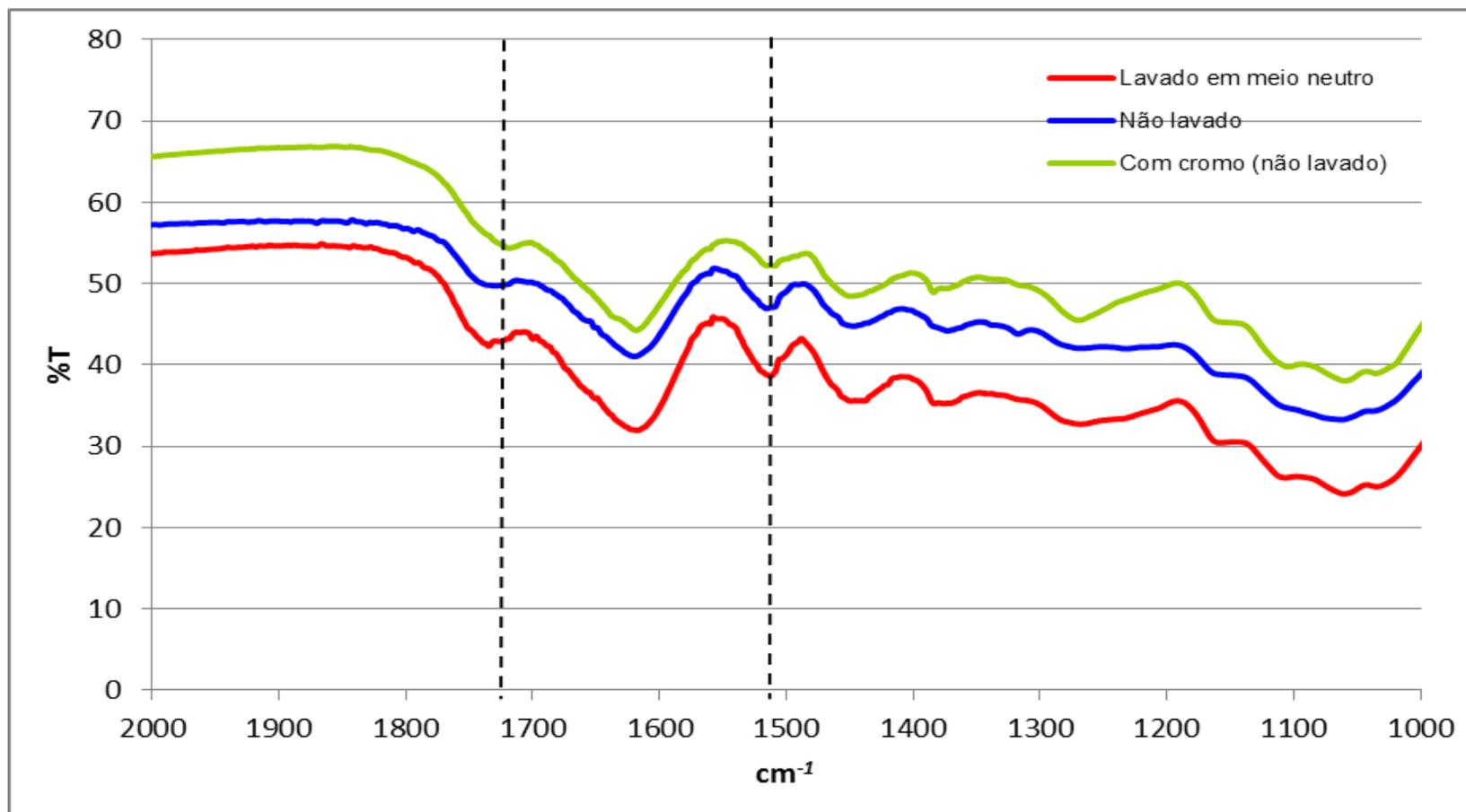


Figura F2: Detalhamento dos picos destacados na Figura 5.6

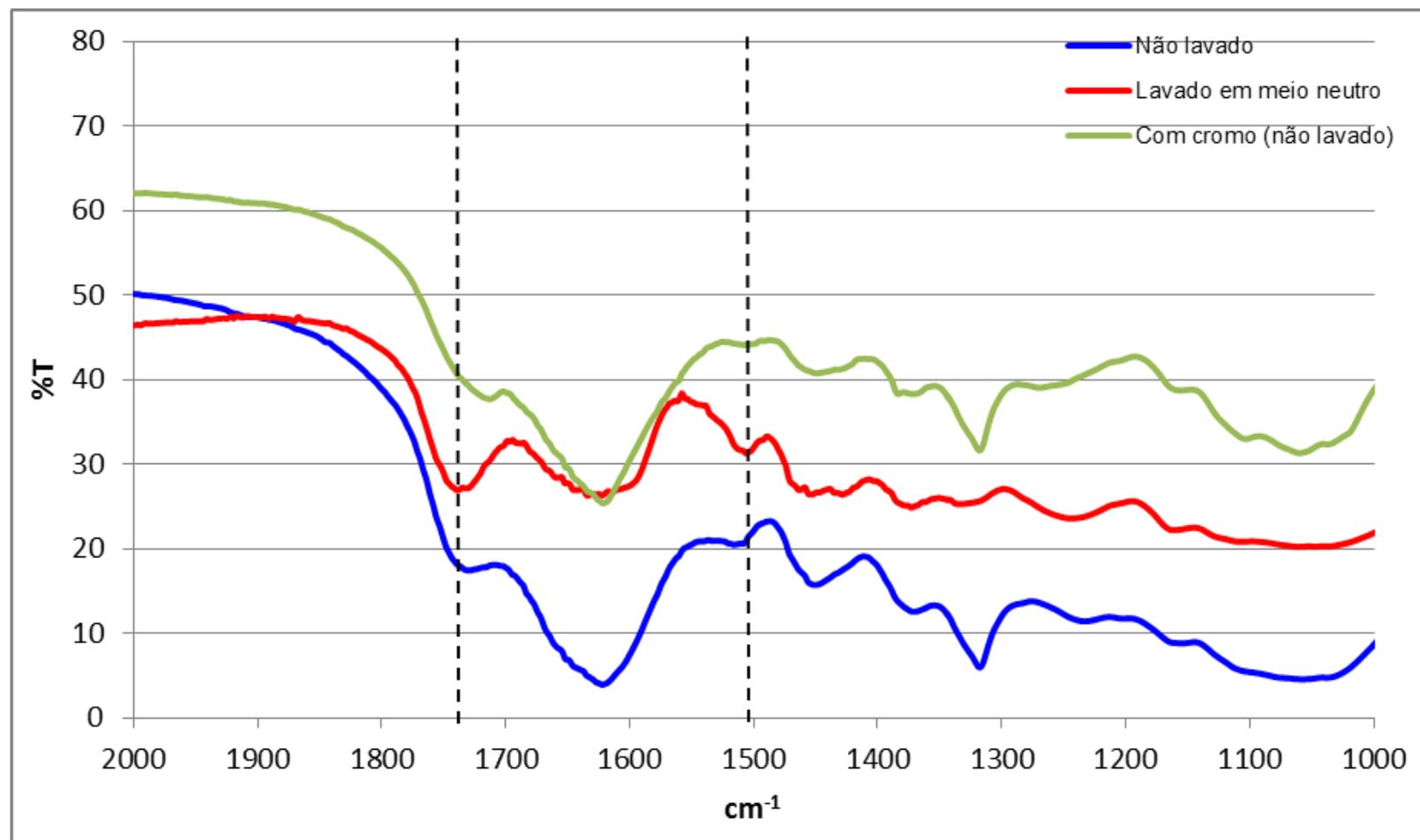


Figura F3: Detalhamento dos picos destacados na Figura 5.7

Anexo G

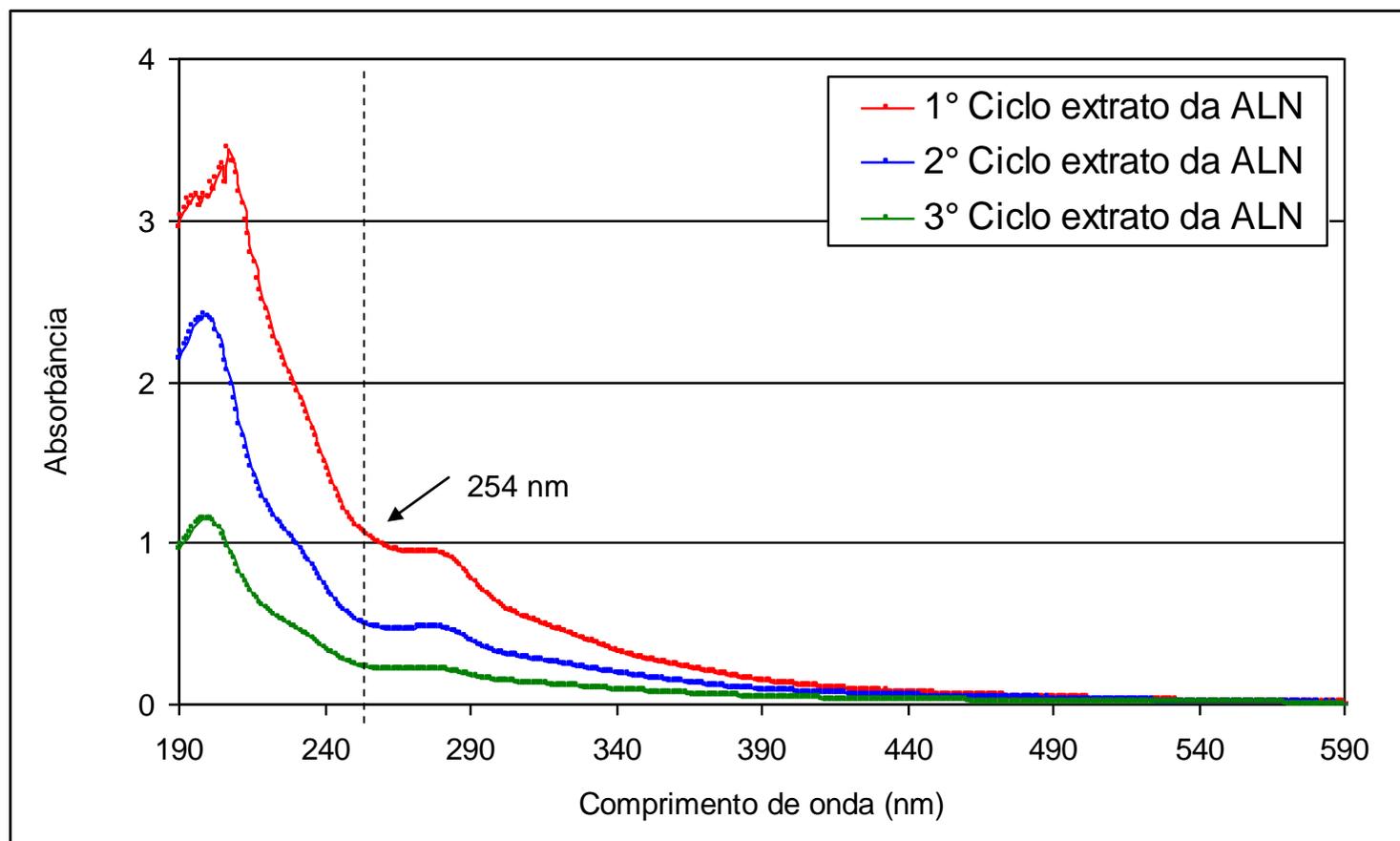


Figura G1: Espectros UV-VIS dos extratos produzidos da lavagem (1º, 2º e 3º ciclo) em meio natural da araucária

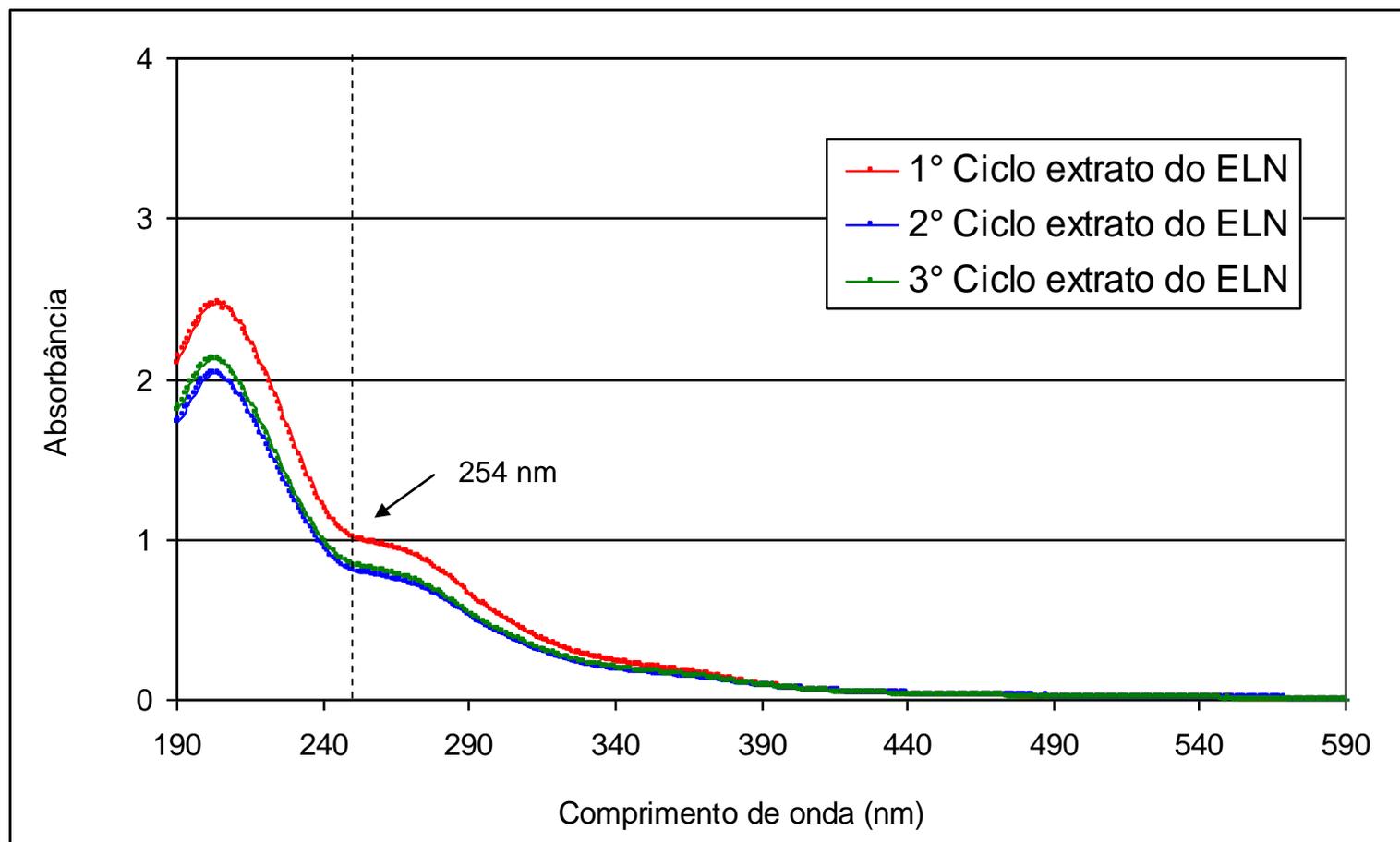


Figura G2: Espectros UV-VIS dos extratos produzidos da lavagem (1°, 2° e 3° ciclo) em meio natural do eucalipto

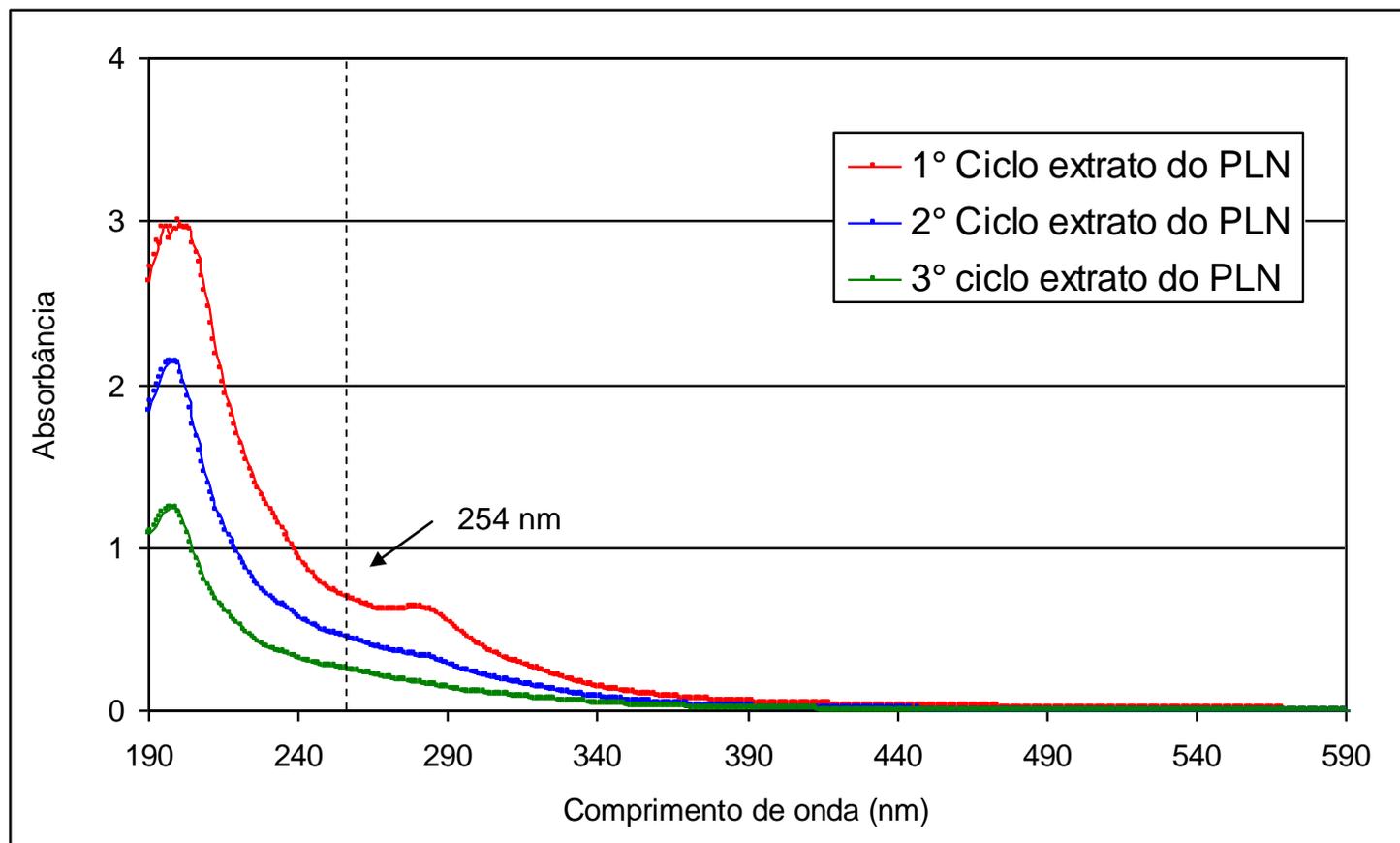


Figura G3: Espectros UV-VIS dos extratos produzidos da lavagem (1°, 2° e 3° ciclo) em meio natural do pinus

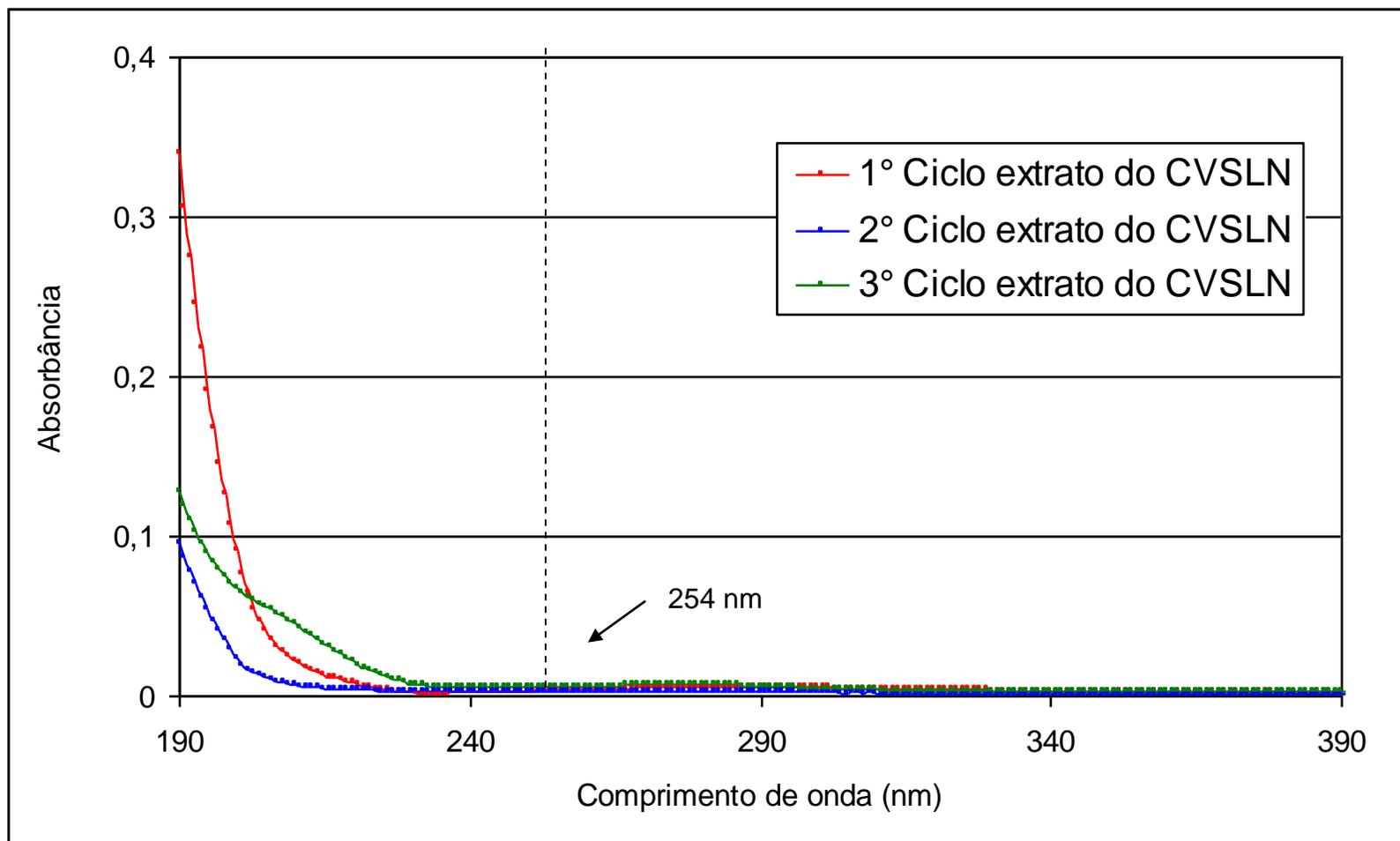


Figura G4: Espectros UV-VIS dos extratos produzidos da lavagem (1°, 2° e 3° ciclo) em meio natural do carvão ativado (CVS)

Anexo H

Tabela H1: Comparativo do desempenho da araucária para remoção/redução de Cr(VI) antes e após armazenamento em quatro diferentes formas por um ano (ver Tabela 4.1).

Experimentos	Dosagem do biossorvente (g L ⁻¹)	[Cr(VI)] ₀ (mg L ⁻¹)	Tempo de contato (h)	Araucária recém preparada		Araucária preparada com secagem e armazenada por um ano em ambiente controlado (material 1)		Araucária preparada com secagem e armazenada por um ano em ambiente não controlado (material 2)		Araucária preparada sem secagem e armazenada por um ano em ambiente controlado (material 3)		Araucária preparada sem secagem e armazenada por um ano em ambiente não controlado (material 4)	
				Remoção de Cr(VI) (%)	Atendimento limite ambiental	Remoção de Cr(VI) (%)	Atendimento limite ambiental	Remoção de Cr(VI) (%)	Atendimento limite ambiental	Remoção de Cr(VI) (%)	Atendimento limite ambiental	Remoção de Cr(VI) (%)	Atendimento limite ambiental
1	0,5	5,10	0,5	73	não	84,8	não	83,8	não	66,7	não	77,1	não
2	3,0	5,10	0,5	99	<i>sim</i>	99,9	<i>sim</i>	99,9	<i>sim</i>	98,7	<i>sim</i>	99,9	<i>sim</i>
3	0,5	5,10	4,0	99	<i>sim</i>	99,9	<i>sim</i>	99,6	<i>sim</i>	99,8	<i>sim</i>	99,9	<i>sim</i>
4	3,0	5,10	4,0	99	<i>sim</i>	99,9	<i>sim</i>	99,0	<i>sim</i>	99,2	<i>sim</i>	99,9	<i>sim</i>
5	0,5	42,65	0,5	17	não	34,2	não	32,9	não	29,6	não	46,6	não
6	3,0	42,65	0,5	93	não	96,8	não	97,1	não	92,1	não	93,6	não
7	0,5	42,65	4,0	36	não	40,4	não	45,2	não	41,7	não	53,0	não
8	3,0	42,65	4,0	99,9	<i>sim</i>	99,9	<i>sim</i>	99,8	<i>sim</i>	99,9	<i>sim</i>	99,9	<i>sim</i>

Anexo I

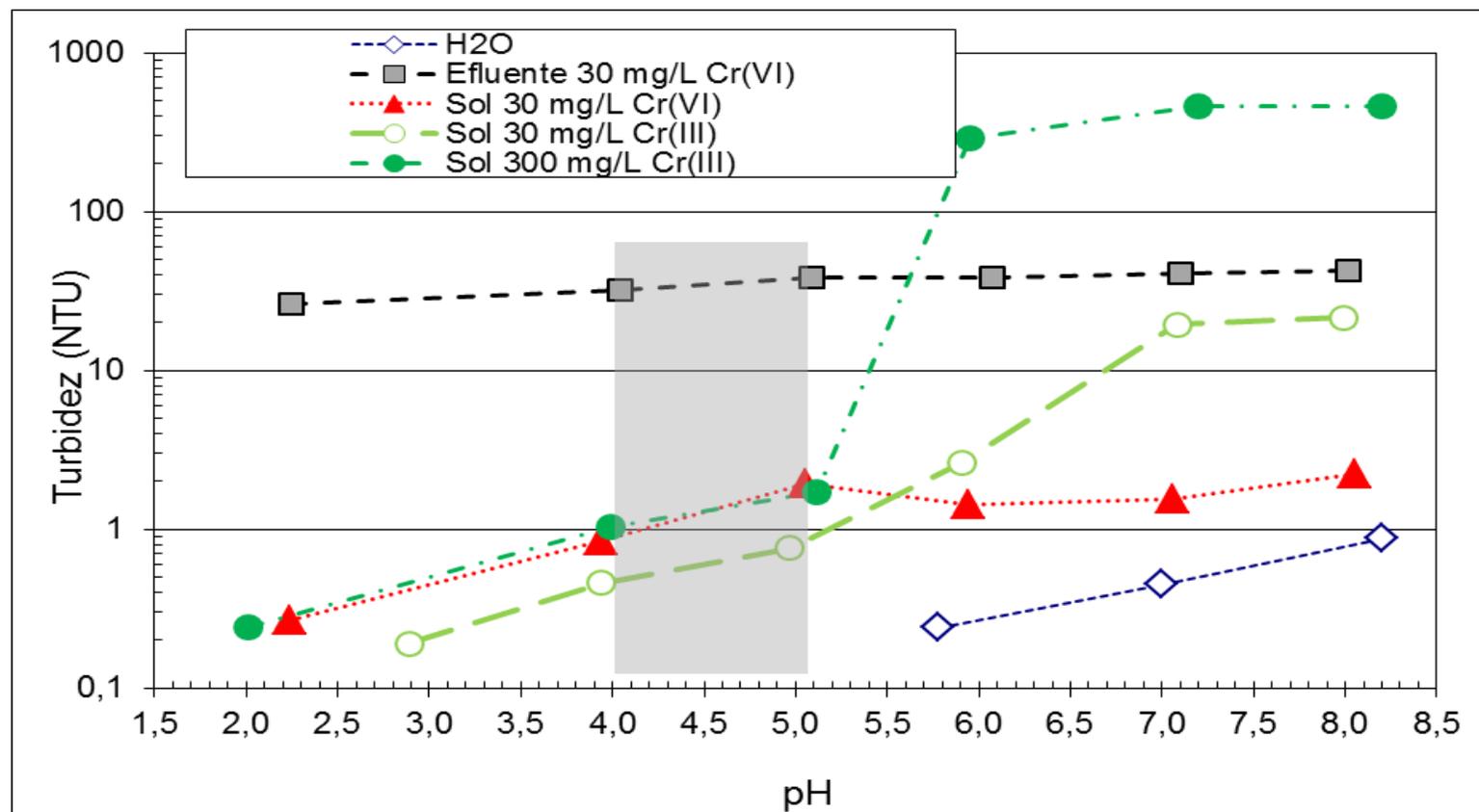


Figura I1: Medidas de pH versus turbidez de soluções com Cr(III) e Cr(VI). A zona cinza indica a região de trabalho utilizada neste estudo.

Anexo J

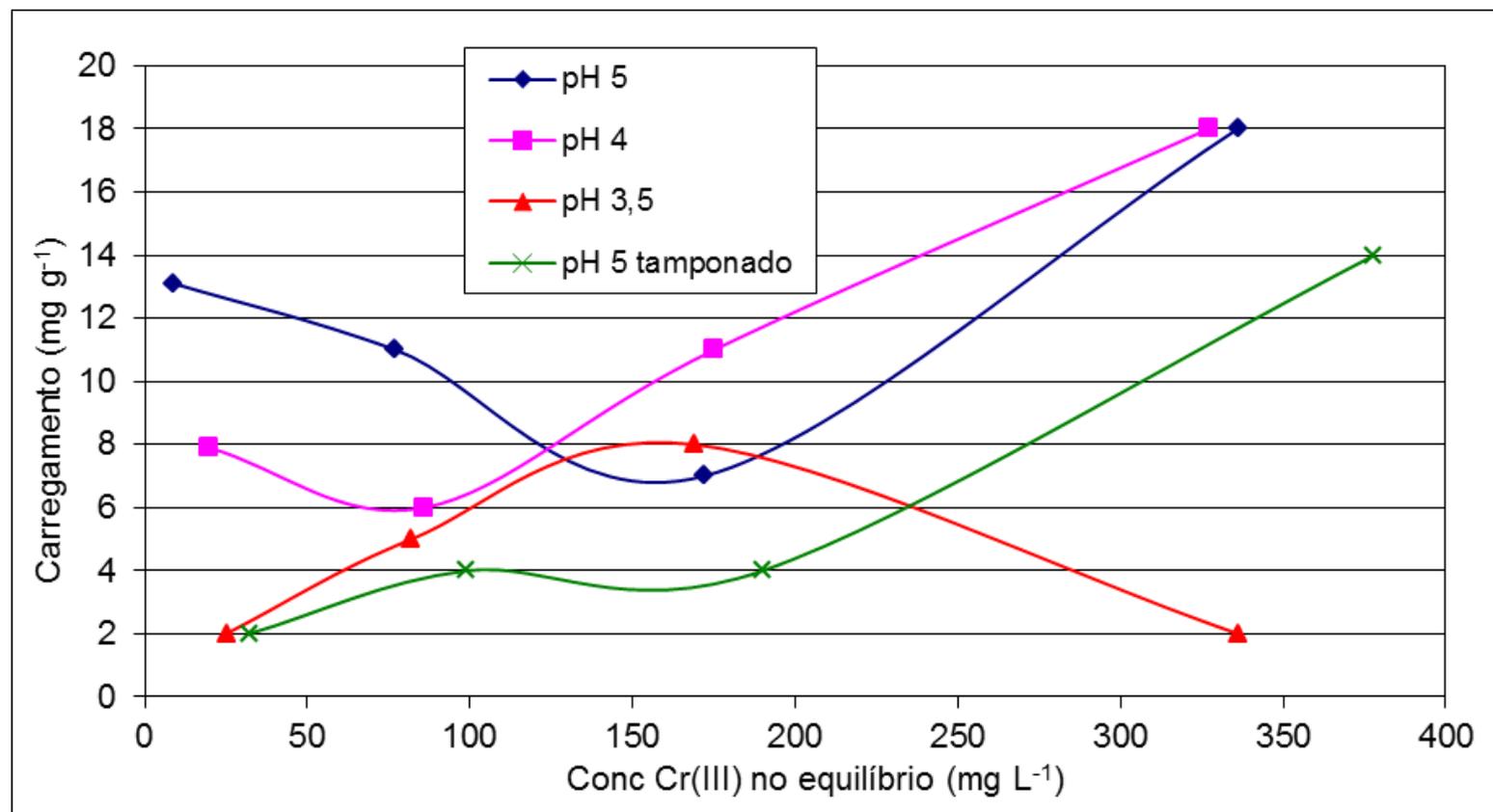


Figura J1: Isotermas obtidas em diferentes pHs

Anexo K

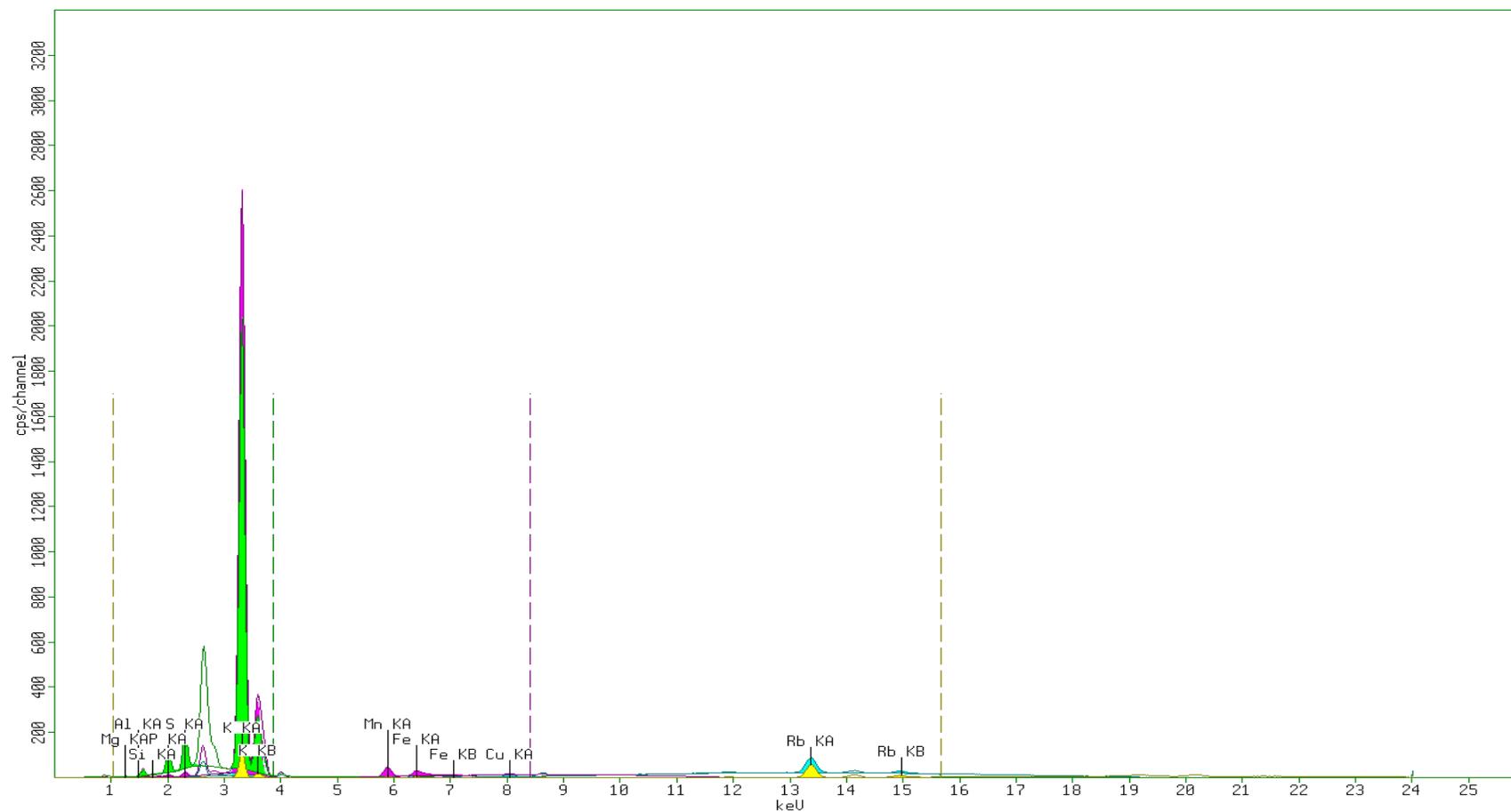


Figura K1: Espectros FRX das cinzas da araucária

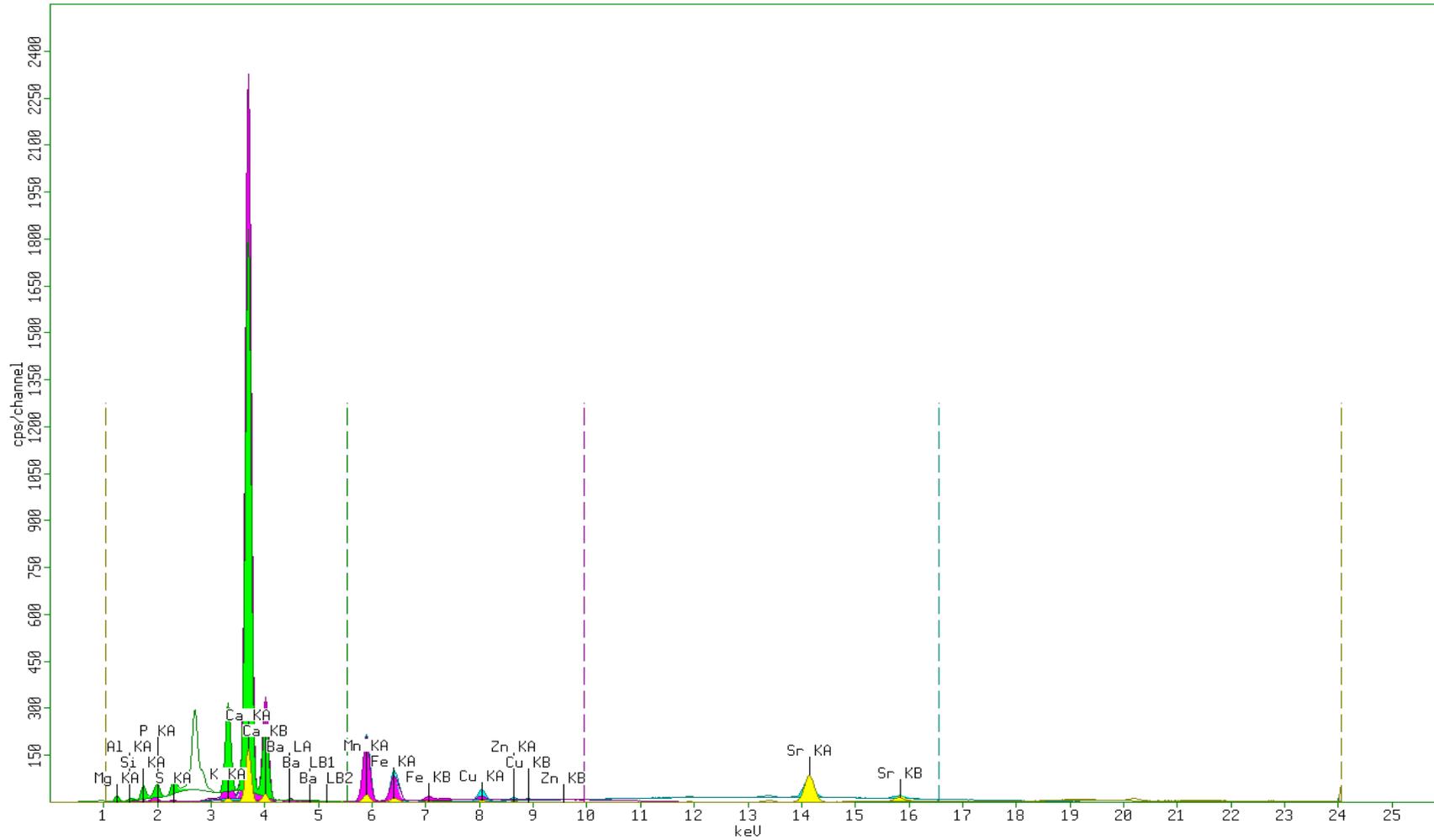


Figura K2: Espectros FRX das cinzas do eucalipto

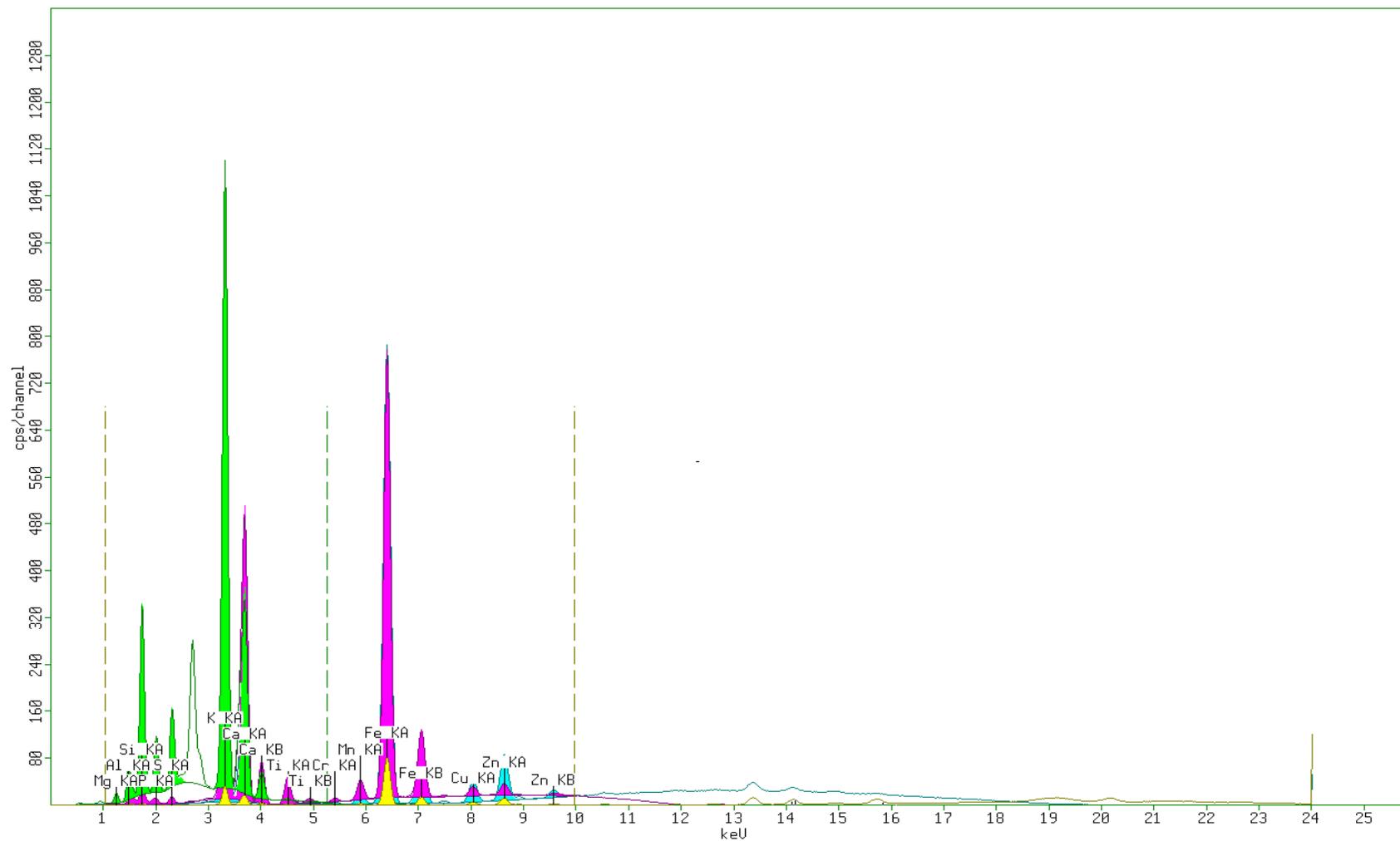


Figura K3: Espectros FRX das cinzas do pinus

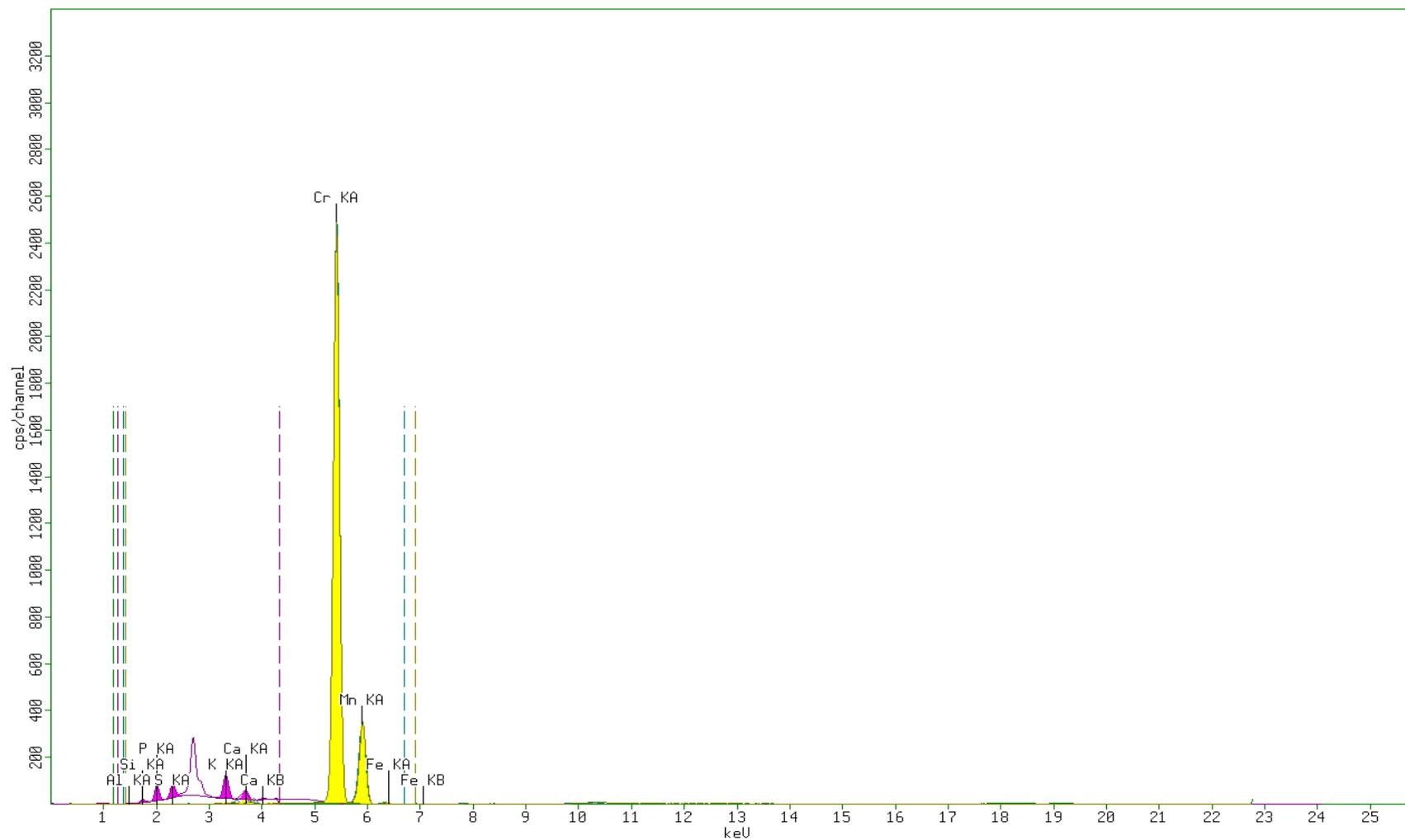


Figura K4: Espectros FRX das cinzas da araucária após contato com solução de cromo(III) de solução sintética

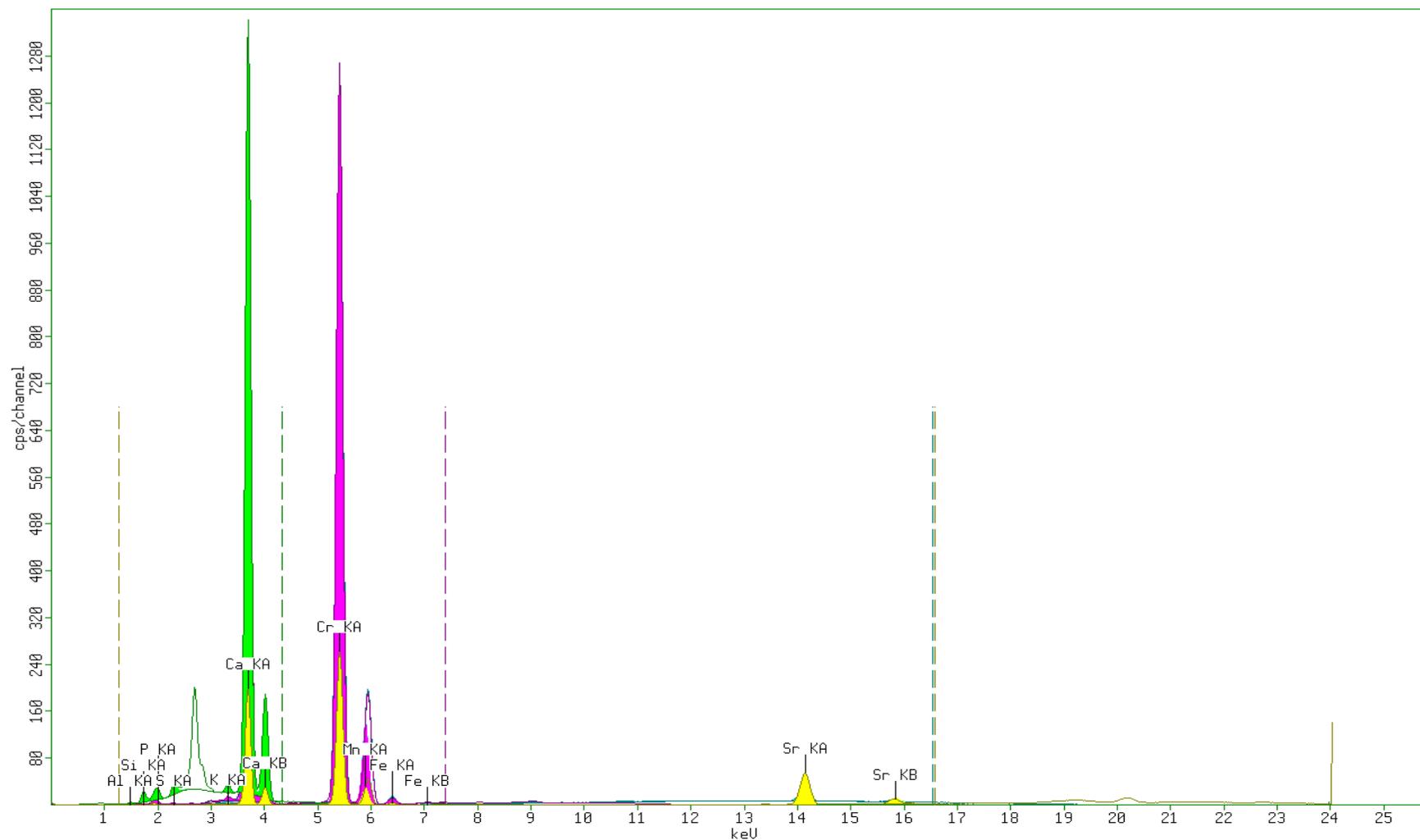


Figura K5: Espectros FRX das cinzas do eucalipto após contato com solução de cromo(III) de solução sintética

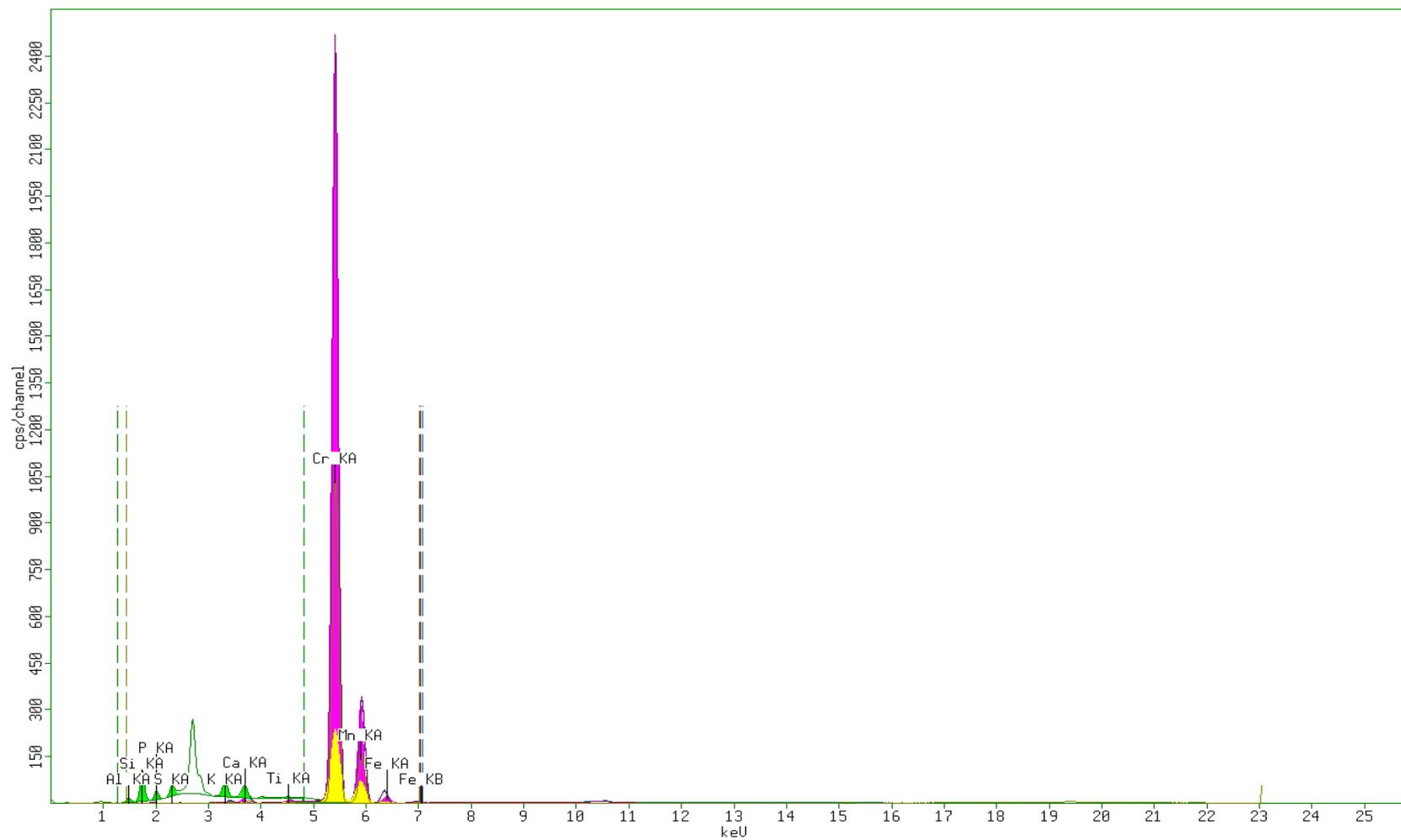


Figura K6: Espectros FRX das cinzas do pinus após contato com solução de cromo(III) de solução sintética

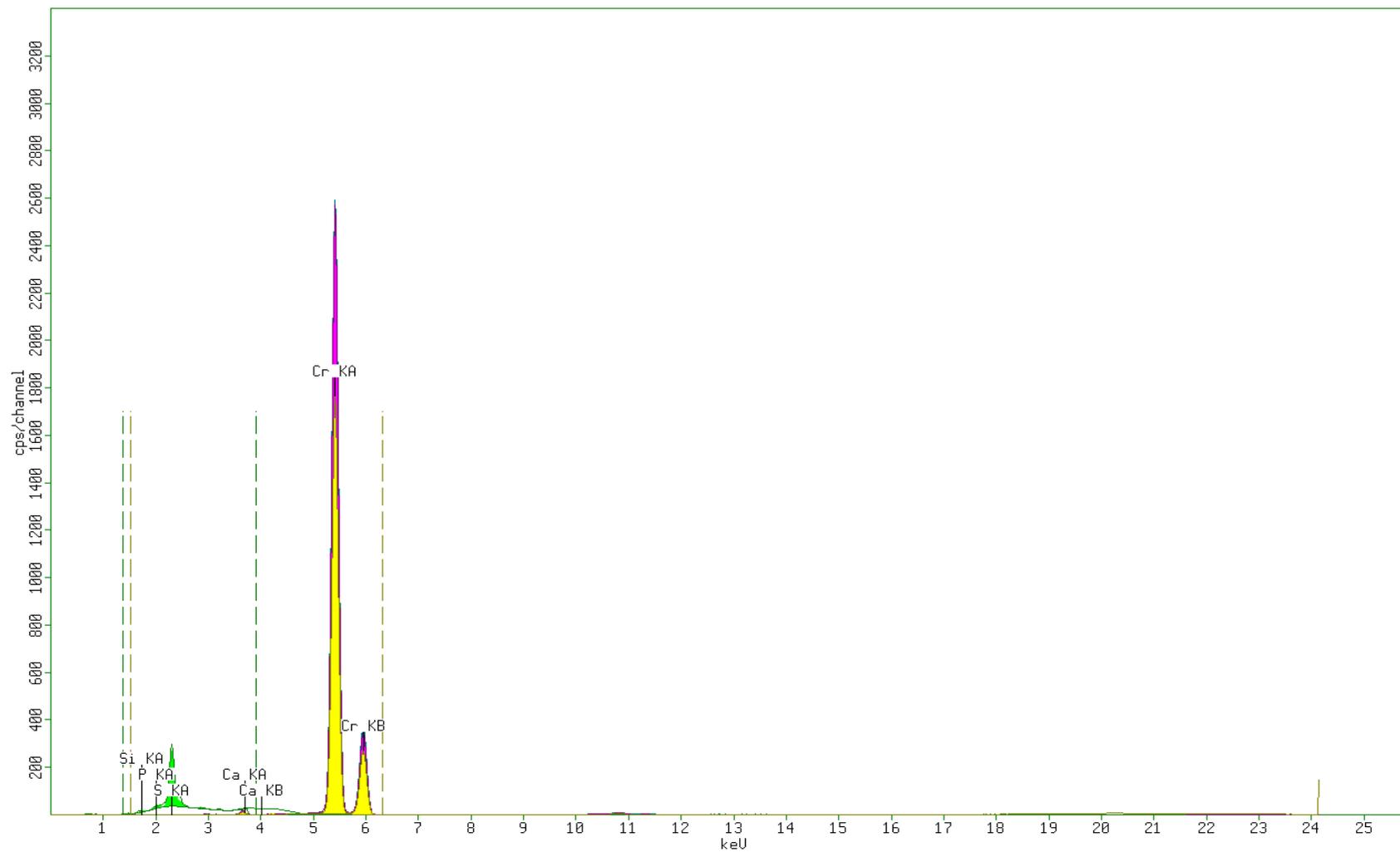


Figura K7: Espectros FRX do óxido de cromo(III) utilizado como padrão de comparação

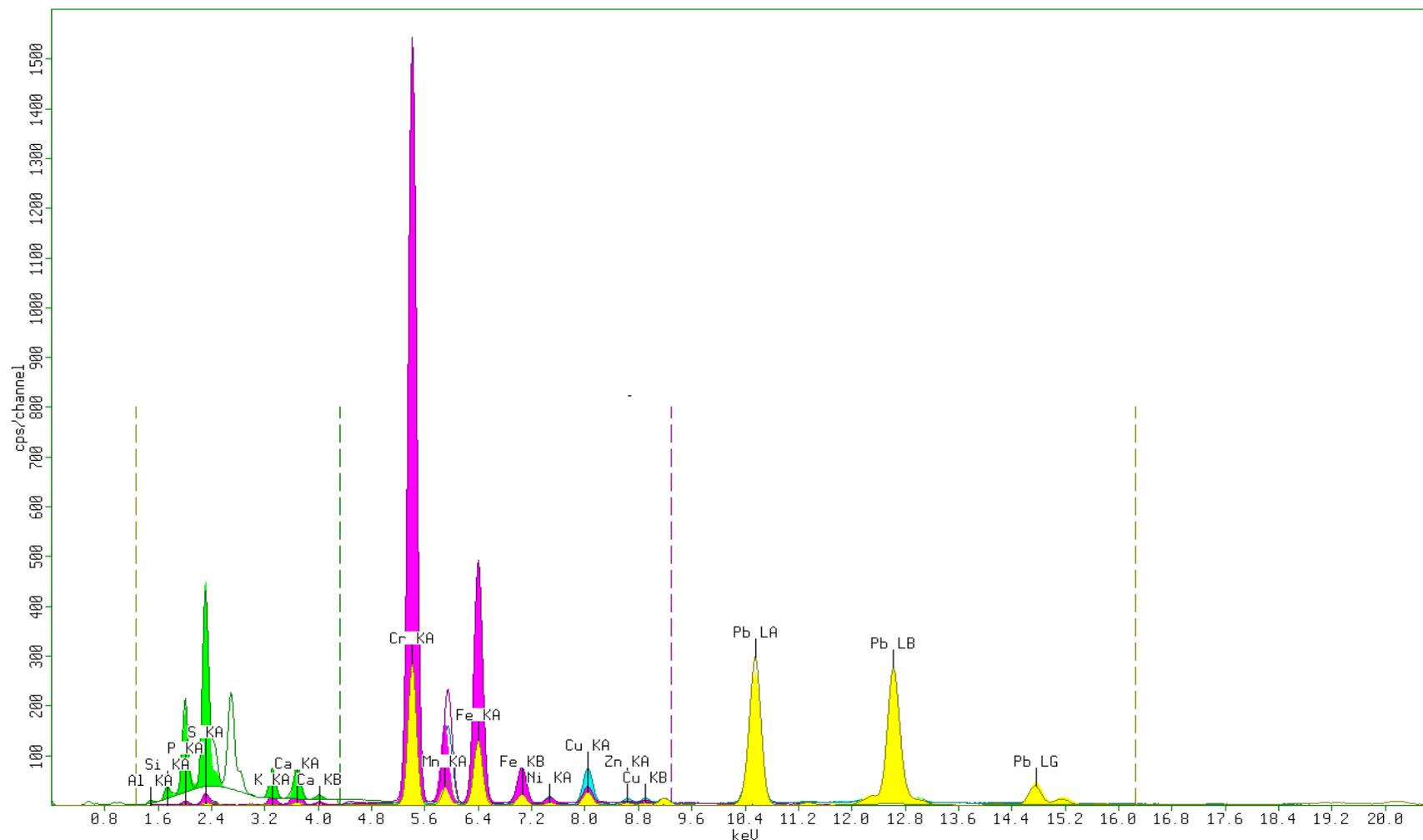


Figura K8: Espectros FRX das cinzas da araucária após contato com efluente industrial

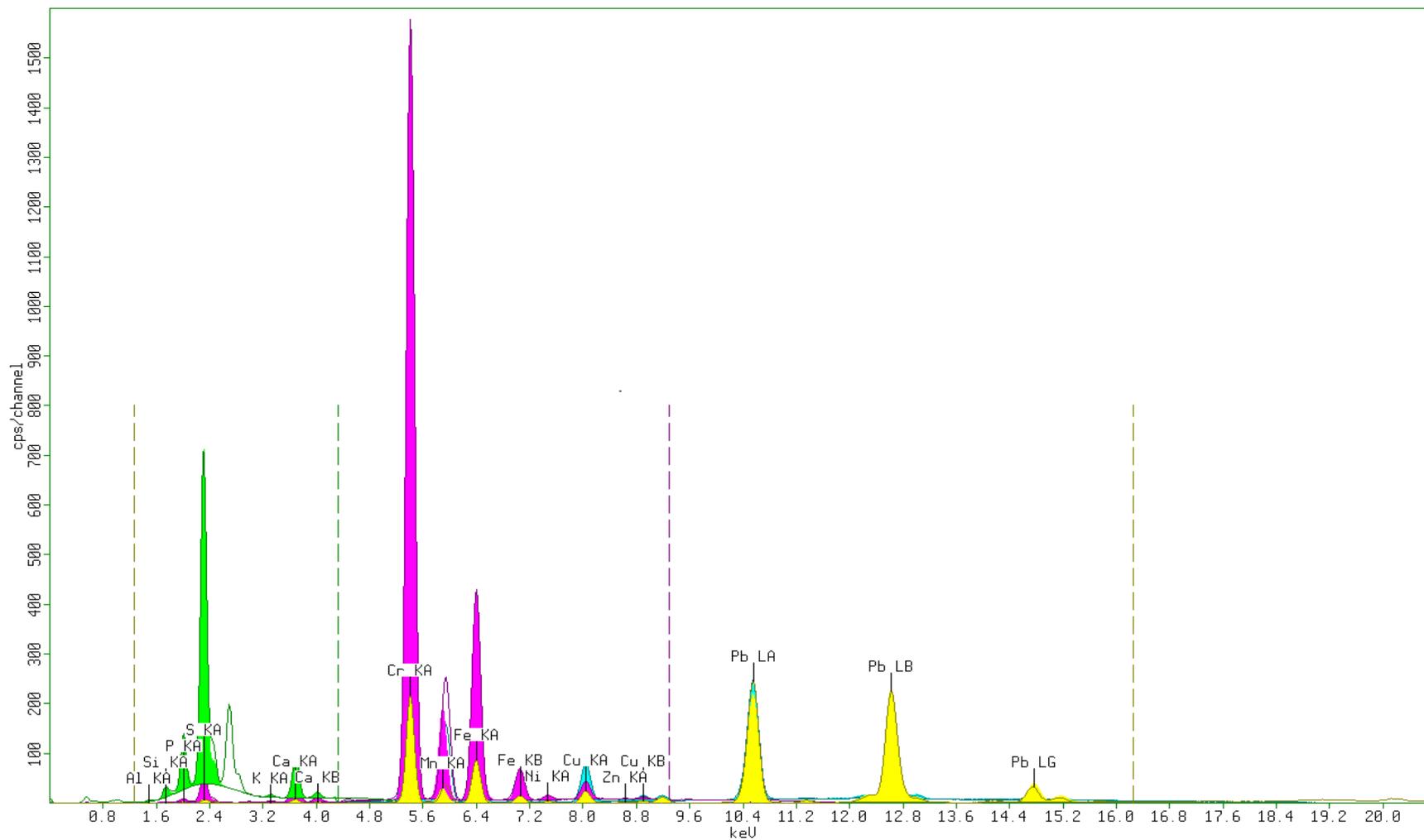


Figura K9: Espectros FRX das cinzas do eucalipto após contato com efluente industrial

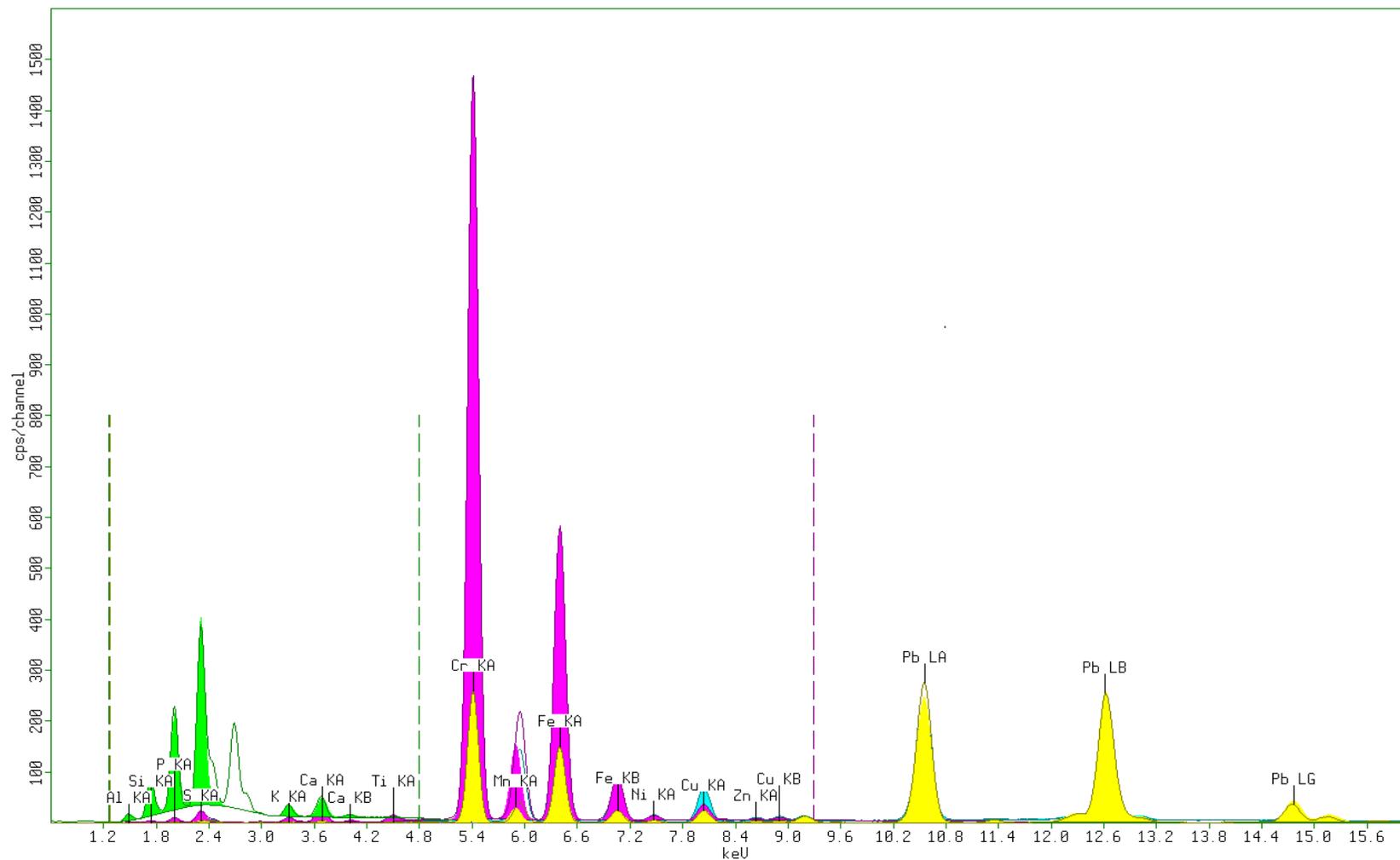


Figura K10: Espectros FRX das cinzas do pinus após contato com efluente industrial

Anexo L

Tabela L1: Valores (%) dos elementos encontrados por fluorescência de RX (FRX) nos compostos obtidos após queima dos biossorventes antes e após contato com cromo de solução sintética de Cr(III) e efluente industrial e também o composto óxido de cromo III comercial.

Elementos	<i>Araucária</i>			<i>Eucalipto</i>			<i>Pinus</i>			Padrão Cr₂O₃
	Antes	Após Sol. Cr(III)	Após Efluente	Antes	Após Sol. Cr(III)	Após Efluente	Antes	Após Sol. Cr(III)	Após Efluente	
Cr	nd	89	41	nd	42	38	nd	84	37	96
Fe	nd	nd	16	2	nd	12	9	1	18	nd
Pb	nd	nd	14	nd	nd	12	nd	nd	13	nd
S	3	1	10	1	nd	22	3	nd	11	3
K	92	nd	2	5	nd	nd	33	nd	1	nd
Ca	nd	nd	3	78	52	4	21	nd	2	nd
Si	nd	1	2	2	1	2	21	5	6	nd
Mn	1	8	3	4	3	3	nd	7	3	nd
P	2	1	5	1	nd	4	3	nd	6	nd
Restante	2	nd	3	7	1	2	10	1	4	1