

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
COORDENAÇÃO DE QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO E LICENCIATURA EM QUÍMICA**

**RAFAELA CANDIDO OLIVEIRA DA SILVA
RAFAELA OLIVEIRA**

**BIOSSORÇÃO DE CROMO (VI) UTILIZANDO CASCAS DE
JABUTICABA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PATO BRANCO

2011

RAFAELA CANDIDO OLIVEIRA DA SILVA
RAFAELA OLIVEIRA

**BIOSSORÇÃO DE CROMO (VI) UTILIZANDO CASCAS DE
JABUTICABA**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado à Comissão de Diplomação do Curso de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Pato Branco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.
Orientador: Dra. Raquel Dalla Costa da Rocha.

Pato Branco – PR
2011

TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **BIOSSORÇÃO DE CROMO (VI) UTILIZANDO CASCAS DE JABUTICABA** foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° **021B2** de 2011.

Fizeram parte da banca os professores.

Raquel Dalla Costa da Rocha.

Edilson da Silva Ferreira.

Larissa Macedo dos Santos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus e a Nossa Senhora Aparecida por nos ter dado sabedoria e iluminado nossos caminhos para que pudéssemos concluir este trabalho.

Gostaríamos de agradecer a nossa Orientadora Professora Dra. Raquel Dalla Costa da Rocha, pelos ensinamentos e ajuda.

À nossa família pela compreensão, colaboração e apoio nos momentos difíceis. E também as nossas amigas Raquel Ludwichk e Genice Iurckevicz pelo companheirismo e apoio durante a realização desse trabalho.

Agradecer às estagiárias do laboratório da Universidade pela colaboração e compreensão na realização das atividades práticas, e as alunas de iniciação científica pela ajuda.

Ao laboratório de Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Pato Branco, pelo espaço cedido para a realização das atividades.

*“A mente que se abre a uma nova idéia
jamais voltará ao seu tamanho original”.*

(EINSTEIN, Albert)

RESUMO

OLIVEIRA, Rafaela; SILVA, Rafaela C. O. Biossorção de Cromo (VI) Utilizando Cascas de Jabuticaba. 2011. 36 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2011.

A grande geração de efluentes com altos níveis de metais, como cromo (VI), advindos de processos industriais como indústrias têxteis, de refinarias de petróleo e de galvanizações, tem gerado muita preocupação devido à sua grande capacidade poluidora. Os tratamentos tradicionais usados para remover metais, especialmente em baixas concentrações (abaixo de 100 mg L^{-1}), mostram-se ineficientes, uma vez que eles não podem garantir que a concentração dos metais esteja dentro dos limites requeridos pelos padrões regulatórios. Por esses motivos se tem buscado novas alternativas de tratamento, as quais sejam eficientes e mais baratas que os processos já utilizados. Uma boa proposta de tratamento para esses resíduos seria o processo de biossorção, o qual consiste em adsorver os metais pesados encontrados nos efluentes através de materiais biológicos. Esse trabalho propõe a utilização de cascas de jabuticaba como biossorventes para soluções de cromo (VI). As cascas de jabuticaba mostraram-se uma biomassa eficiente na biossorção do cromo e de baixo custo, pois não necessita de pré-tratamentos e principalmente pode ser reaproveitada de outros processos industriais como a fabricação de sucos e geleias.

Palavras-chave: Biossorção. Casca Jabuticaba. Cromo (VI).

ABSTRACTS

OLIVEIRA, Rafaela; SILVA, Rafaela C. O. Biosorption of Chromium (VI) using shells jaboticaba. 2011. 36 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2011.

The great generation of effluents with high levels of metals such as chromium (VI), coming from industrial processes such as textile, oil refineries and galvanizing, has generated much worry due to its large capacity polluting. The traditional treatments used to remove metals, especially at low concentrations (below 100 mgL^{-1}), were inefficient, since they cannot guarantee that the concentration of metals is within the limits required by regulatory standards. For these reasons it has sought new treatment alternatives, which are efficient and cheaper than the processes already in use. A good deal of treatment for these residue would be the biosorption process, which is to adsorb heavy metals found in effluent using biological materials. This work proposes the use of peels jaboticaba as biosorbent solutions of chromium (VI). The shells jaboticaba proved an efficient biomass in biosorption of chromium and cheap, it does not require previous treatments a and especially can be reused for other industrial processes such as the manufacture of juices and jellies.

Keywords: Biosorption, peels jaboticaba, chromium (VI).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Gráfico de Pareto para o Processo de Adsorção do Cr (VI) utilizando Cascas de Jabuticaba	25
Figura 2: Relação entre os valores observados e preditos pela equação	26
Figura 3: Superfície de resposta para a variável remoção de Cr (VI) no experimento fatorial 2^3 na interação pH*massa	26
Figura 4: Superfície de resposta para a variável remoção de Cr (VI) no experimento fatorial 2^3 na interação tempo*massa.....	27
Figura 5: Estudo Cinético da Biossorção do Cromo (VI) Utilizando a Casca de Jabuticaba.....	28
Figura 6: Isotermas de Langmuir e Freundlich para a biossorção de cromo (VI) por Casca de Jabuticaba para temperatura constante.....	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Fatores utilizados para Planejamento Fatorial 2^3	21
Tabela 2: Planejamento Fatorial 2^3 para o Processo de Adsorção de Cr (VI) com Cascas de Jabuticaba- nível (-1, +1) e ponto central (0).....	21
Tabela 3: Média dos Resultados da Caracterização das Cascas de Jabuticaba.	23
Tabela 4: Estimativa dos efeitos A, B e C e suas interações.	24
Tabela 5: Parâmetros encontrados para Modelo de Isoterma de Langmuir.....	30
Tabela 6: Parâmetros encontrados para Modelo de Isoterma de Freundlich.....	30

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS	11
2.1 OBJETIVO GERAL.....	11
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
3 REFERENCIAL TEÓRICO	12
3.1 JABUTICABA	12
3.2 CROMO HEXAVALENTE (CR (VI))	13
3.3 BIOSSORÇÃO	14
3.4 ADSORÇÃO	16
3.4.1 Adsorção Física.....	17
3.4.2 Adsorção Química.....	17
3.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	18
3.5.1 Isoterma de Langmuir.....	18
3.5.2 Isoterma de Freundlich.....	19
4 MATERIAIS E MÉTODOS	20
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES NATURAIS.....	20
4.2 DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS DE ADSORÇÃO	20
4.3 ESTUDO CINÉTICO DA ADSORÇÃO	21
4.4 EQUILÍBRIO – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	22
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	23
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES NATURAIS.....	23
5.2 DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS DE ADSORÇÃO	24
5.3 ESTUDO CINÉTICO DA ADSORÇÃO	28
5.4 EQUILÍBRIO – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	29
CONSIDERAÇÕES FINAIS	32
REFERÊNCIAS	33

1 INTRODUÇÃO

A grande geração de efluentes líquidos com altos níveis de elementos potencialmente tóxicos, advindos de processos industriais, tem gerado preocupação devido à sua grande capacidade poluidora. Os tratamentos convencionais usados para remover metais de efluentes industriais incluem: precipitação, coagulação, redução, processos com membranas, troca iônica e adsorção. Entretanto, a aplicação de tais processos normalmente apresenta elevado custo e restrição, uma vez que não podem garantir que a concentração dos metais esteja dentro dos limites requeridos pelos padrões regulatórios, estabelecidos pelos órgãos ambientais. Estes tratamentos produzem resíduos difíceis de tratar, ou podem se apresentar muito dispendiosos, especialmente quando a concentração de metais no efluente está abaixo de 100 mg L^{-1} (ROCHA et al., 2005).

Por esses motivos tem-se buscado novas alternativas de tratamento, as quais sejam eficientes e mais baratas que os processos já utilizados. Uma boa proposta de tratamento para esses resíduos seria o processo de biossorção, o qual consiste em adsorver os elementos potencialmente tóxicos encontrados nos efluentes através de materiais biológicos. Dentre esses materiais, destacamos as cascas de frutas ou partes de vegetais que podem ser usados como biossorbentes para a retenção de elementos potencialmente tóxicos.

O principal objetivo deste trabalho consiste em avaliar o potencial de biossorção das cascas de jabuticaba como um método alternativo na remoção da concentração de cromo (VI).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo geral estudar a aplicabilidade de cascas de jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*) como adsorventes naturais no processo de adsorção de íons cromo (VI).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar as cascas de jabuticaba;
- Determinar as condições ótimas de adsorção (pH, quantidade de adsorvente e tempo de adsorção);
- Estudar a cinética de adsorção do processo;
- Ajustar as isotermas de adsorção.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 JABUTICABA

A flora brasileira é rica em frutas silvestres comestíveis, as quais constituem um patrimônio genético e cultural de inestimável valor. Dentre as espécies nativas de importância regional no sul do Brasil, destaca-se a jabuticabeira (*Plinia* sp.), pertencente à família Myrtaceae (DANNER et al., 2006).

As jabuticabeiras são consideradas nativas no Sul e no Sudeste do Brasil. A *Myrciaria jaboticaba* conhecida como Sabará e *Myrciaria cauliflora*, são as principais e mais conhecidas espécies de jabuticabeiras. Apesar de distribuídas no Brasil, no Paraguai e na Argentina, a jabuticabeira ganhou mais importância econômica em nosso país (SANTOS–SEREJO et al., 2009).

A jabuticaba, embora popular em todo o País, não chega a ter valor comercial muito alto, por ser muito perecível, mas tem sua venda assegurada. Apesar de ser grande a produção de um único pé, depois de colhida, a fruta tem uma vida útil de até três dias, o que prejudica a sua comercialização (LIMA et al., 2008).

Além do consumo ao natural, a jabuticaba pode ser utilizada para vários fins, tanto culinários quanto medicinais, presta-se à elaboração de vários produtos, como sucos, xaropes, geleias. A polpa fermentada produz licor, vinho e vinagre (SANTOS–SEREJO et al., 2009).

A casca é adstringente, útil contra diarreia e irritações da pele. Também tem indicações na medicina popular como antiasmáticas, na inflamação dos intestinos e hemoptise, possuindo altos teores de antocianinas, ácidos fenólicos e flavonoides (LIMA et al., 2008).

Na fabricação de geleias e fermentado de jabuticaba, normalmente as cascas e sementes são desprezadas (ASQUIERI et al., 2009). Estes juntos representam aproximadamente 50% da fruta. Um maior aproveitamento dessas frações agregaria maior valor a fruta. Tomando como exemplo a uva que tem óleo muito apreciado na indústria cosmética, extraído de suas pequenas sementes, a semente da jabuticaba também deveria ser analisada. As cascas ricas em pigmentos, talvez possam ser utilizadas na indústria alimentícia como corante.

Escassos estudos são encontrados na literatura quanto aos constituintes químicos, sobretudo os compostos bioativos, principalmente em relação às frações da fruta, sendo estas em publicações de abrangência local (LIMA et al., 2008).

A jabuticaba é rica em antocianinas, um pigmento natural que, além da capacidade de conferir cor, também possui capacidade antioxidante na captura de radicais livres, responsáveis, dentre outras ações, pela proliferação de células tumorais e pelo envelhecimento precoce (SILVA et al., 2010).

Além dos usos como produtos derivados a jabuticabeira pode ser utilizada como uma planta ornamental, pela beleza de sua vegetação (SANTOS–SEREJO et al., 2009).

3.2 CROMO HEXAVALENTE

O uso intenso de produtos que contêm elementos potencialmente tóxicos aumenta os níveis de poluição em diferentes ecossistemas, causando efeitos adversos e alterando os padrões dos ciclos biogeoquímicos naturais. Portanto, os metais têm recebido atenção especial, uma vez que não são biodegradados, permanecendo como contaminantes persistentes nos ecossistemas e cadeias alimentares (KIELING-RUBIO et al., 2010).

O cromo é um elemento de considerável importância ambiental e geológica e, no ambiente, ocorre principalmente como cromo (III) ou cromo (VI). As funções bioquímicas e os efeitos do cromo são dependentes de seu estado de oxidação (SUSSULINI; ARRUDA, 2006). A presença de cromo (III) na dieta de animais e humanos é importante, pois está relacionada com o metabolismo de glicose, lipídeos e proteínas. Contudo, o cromo (VI) é tóxico, carcinogênico e mutagênico para animais e humanos (MATOS et al., 2008).

As maiores fontes de cromo (VI) são antropogênicas, oriundos principalmente de indústrias têxteis, de refinarias de petróleo e de galvanizações, e este é transferido ao ambiente por meio de emissões pelo ar ou pela água. Já o cromo (III) aparece difundido em níveis diminutos na natureza (SUSSULINI; ARRUDA, 2006).

A especiação redox do cromo é um fator importante, pois possibilita um monitoramento ambiental adequado da toxicidade dos íons. O monitoramento de

cada especiação redox possibilita um controle ambiental mais adequado do que apenas a quantificação do teor total do elemento (MATOS et al., 2008).

Segundo RESOLUÇÃO CONAMA nº 397, de 3 de abril de 2008, o nível máximo de cromo (VI) permitido para lançamento de efluentes é de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ de cromo (VI) (BRASIL, 2008).

3.3 BIOSORÇÃO

O estudo de tecnologias para remover metais do meio ambiente se faz cada vez mais presente, pelo fato dos metais não se decomporem como a matéria orgânica, e assim acumularem-se nos níveis tróficos das cadeias alimentares. Mesmo em quantidades pequenas, muitos cátions de metais são tóxicos, tornando o processo de depuração das águas custoso e, em muitas vezes, economicamente inviável.

Tecnologias tradicionais de remoção de metais potencialmente tóxicos, especialmente em baixas concentrações (abaixo de 100 mg L^{-1}), mostram-se ineficientes e/ou de alto custo. Sendo assim, outras tecnologias são necessárias para que se possa reduzir a concentração dos metais no ambiente. Dentre esses métodos, a biossorção apresenta um grande potencial para alcançar esses objetivos (SEOLATTO, 2005).

O processo mais usado para remoção de metais pesados é a precipitação química (aproximadamente 75% das indústrias de tratamento de superfícies), usando hidróxidos, carbonatos, sulfetos ou alguma combinação destes. Antes da precipitação o cromo (VI) presente deve ser reduzido na solução com metabissulfito de sódio, sulfato ferroso ou ferro metálico (COSTA et al., 2000).

No entanto, a precipitação é ideal para efluentes contendo altas concentrações de metais, acima de 100 mg L^{-1} . Em concentrações diluídas o precipitado apresenta baixa cinética de sedimentação, obrigando a adição extra de outros sais (como FeCl_3 e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) ou de polieletrólitos. Também, o método de precipitação química muitas vezes não permite atingir os padrões exigidos pela legislação, sendo necessária a aplicação de um processo completar para o polimento final do efluente (COSTA et al., 2000).

A biossorção que é a captação passiva de íons metálicos através de materiais biológicos, e é uma tecnologia que vem emergindo na remoção de íons metálicos de soluções contaminadas é de grande importância, uma vez que apresenta baixo custo de operação, alta eficiência e possível regeneração do biossorvente (SEOLATTO et al., 2009). Destaca-se como uma grande alternativa para remoção de metais, pois, quando comparada com os processos convencionais, apresenta reconhecidas vantagens como: os metais podem ser removidos da solução independentemente do grau de toxidez; os tempos de operação são pequenos quando o equilíbrio é alcançado; não produz compostos secundários com toxicidade e pode ser altamente seletiva (FERREIRA et al., 2007).

A biossorção de uma única espécie de íon metálico é afetada por diversos fatores, incluindo as propriedades específicas da superfície do organismo e os parâmetros físico-químicos da solução, tais como o pH, temperatura, concentração inicial do metal e da biomassa (SEOLATTO, 2005).

Durante a captação passiva (biossorção), o metal é rapidamente adsorvido na superfície da célula da biomassa durante o contato com a solução de metal (SEOLATTO, 2005).

Materiais de origem biológica como os biossorventes possuem a capacidade de adsorver e/ou absorver íons metálicos dissolvidos. Entre estes materiais estão os microorganismos (bactérias, microalgas e fungos) e vegetais macroscópicos (algas, gramíneas, plantas aquáticas). Partes ou tecidos específicos de vegetais (casca, bagaço, semente) também apresentam a capacidade de acumular metais pesados (COSTA et al., 2011).

Os biossorventes provenientes de biomassa morta apresentam a vantagem de poderem ser reutilizados, após a dessorção do metal por meio de um efluente adequado. Este procedimento evita também problemas associados com a disposição do metal retido pelo biossorvente, usualmente por aterramento ou queima da biomassa (ROCHA et al., 2005).

O principal atrativo da biossorção é o baixo custo associado a um bom desempenho de remoção; materiais naturais abundantes ou resíduos de processos industriais podem ser usados como biossorventes com desempenho comparável àquele de resinas de troca iônica (ROCHA et al., 2005).

A biomassa utilizada como adsorvente deve apresentar preferencialmente as seguintes propriedades (SEOLATTO, 2005).

- Captação e remoção de metais rápida e eficiente;
- Baixos custos de produção do material biossorvente e possibilidade de reutilização;
- A separação do biossorvente e da solução deve ser rápida, eficiente e de baixo custo;
- Alta seletividade de adsorção e dessorção do metal de interesse.

3.4 ADSORÇÃO

A adsorção é geralmente usada na remoção de compostos orgânicos refratários, ou metais presentes em diversos tipos de efluentes. É uma operação unitária que envolve o contato entre um sólido e um fluido, originando uma transferência de massa da fase fluida para a superfície do sólido. São duas as fases entre as quais os constituintes se distribuem diferentemente, havendo uma tendência de acumulação de uma substância sobre a superfície da outra (FERNANDES, 2005).

A adsorção é um fenômeno espontâneo, ocorrendo com a diminuição da energia livre superficial, diminuindo a desordem do sistema, isto é, as moléculas adsorvidas perdem grau de liberdade e, portanto, há uma diminuição de entropia. Os átomos da superfície apresentam uma força resultante para dentro que deve ser balanceada, ou seja, na direção normal à superfície, o campo de elementos da rede não está balanceado, assim as moléculas adsorvidas sobre uma superfície são mantidas por forças que provêm desta superfície. A tendência a neutralizar este tipo de ação, gera uma energia superficial, a qual é responsável pelo fenômeno de adsorção (FERNANDES, 2005).

A adsorção pode ocorrer em uma única camada de moléculas (adsorção unimolecular ou monomolecular), ou também pode ocorrer em diversas camadas (adsorção multimolecular). O processo de adsorção é, muitas vezes, reversível, de modo que a modificação da temperatura e/ou pressão, pode provocar a fácil remoção do soluto adsorvido no sólido (FERNANDES, 2005).

Dependendo da força de adsorção, isto é, da força das ligações que ocorrem entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente, pode-se diferenciar dois tipos principais de adsorção: adsorção física e adsorção química e também as

equações mais comuns para as isotermas de adsorção, as quais incluem os modelos de: Freundlich e Langmuir (FERNANDES, 2005).

3.4.1 Adsorção Física

A adsorção física ocorre quando forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. As moléculas do fluido aderem à superfície do adsorvente sólido e fica estabelecido um equilíbrio entre o fluido adsorvido e a fase fluida restante. Envolve fenômeno de condensação ou atração por forças de *Van der Waals*. No interior do sólido, moléculas são completamente circundadas por moléculas similares e, entretanto, sujeitas as forças de equilíbrio. Por causa dessas forças residuais serem suficientemente fortes, elas podem aprisionar moléculas de soluto com o qual o sólido está em contato. Este fenômeno é chamado de adsorção física. Na adsorção física nenhuma ligação é quebrada ou feita, e a natureza química do adsorbato é, portanto, inalterada (FERNANDES, 2005).

O aumento da temperatura produz uma diminuição notável na quantidade adsorvida. Os dados de uma adsorção física podem ser expressos, muitas vezes, por meio de uma equação empírica (FERNANDES, 2005).

3.4.2 Adsorção Química

Na adsorção química formam-se ligações químicas entre o adsorvente e o adsorbato, e envolve o rearranjo dos elétrons do fluido que interage com o sólido e a consequente formação da ligação química. O adsorbato sofre uma mudança química e é geralmente dissociado em fragmentos independentes, formando radicais e átomos ligados ao adsorvente (FERNANDES, 2005).

A adsorção química é irreversível ou dificilmente reversível. O calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza dos calores de reação. A variação de entalpia é positiva, indicando então que o processo é endotérmico, ou seja, um aumento na temperatura favorece a adsorção (SCHNEIDER, 2006).

3.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas são uma relação de termodinâmica de equilíbrio entre as fases fluida e sólida do sistema. Elas mostram a capacidade de adsorção de um adsorvente. Dessa forma, o processo de adsorção pode ser avaliado quantitativamente por meio das isotermas (SCHNEIDER, 2006).

3.5.1 Isoterma de Langmuir

É o modelo mais simples de isotermas de adsorção. A teoria de Langmuir assume que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza aquelas que envolvem combinação química. Este modelo se encaixa na adsorção física e considera que o sistema é ideal, as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados (SCHNEIDER, 2006). Cada sítio pode acomodar uma, e somente uma entidade adsorvida, satisfazendo assim a regra da monocamada e a energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos (FERNANDES, 2005).

Essa forma de isoterma é a mais utilizada e pode ser expressa como:

$$q_e = \frac{q_{máx} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

Onde, q_e é a quantidade adsorvida na partícula no equilíbrio (mg g^{-1}), $q_{máx}$ é a capacidade máxima de adsorção, relacionada à cobertura de uma monocamada (mg g^{-1}), b é o grau de afinidade (L g^{-1}), constante de equilíbrio de adsorção e C_e é a concentração na fase líquida no equilíbrio (mg L^{-1}).

Outro parâmetro que pode ser determinado é o fator r , o qual é chamado de fator de separação. Seu valor está relacionado à qualidade da adsorção. Valores entre 0 e 1 representam uma adsorção favorável, valores superiores a 1 representam uma adsorção desfavorável e um valor nulo representa uma adsorção

irreversível (OLIVEIRA; FRANCO, 2009). O cálculo para encontrar esse valor de r é determinado pela seguinte equação:

$$r = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0}$$

Nessa equação, C_0 é a maior concentração de adsorvato utilizada nos testes.

3.5.2 Isoterma de Freundlich

A Isoterma de Freundlich corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção e não prevê a saturação do adsorvente (adsorção química). A dedução matemática desse modelo admite uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorvato (SCHNEIDER, 2006).

Este modelo pode ser expresso por:

$$q_e = k_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$$

Onde, q_e é a quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio (mg g^{-1} carvão) e C_e é a concentração na fase líquida no equilíbrio (mg L^{-1}) (FERNANDES, 2005). O parâmetro k_f é a constante de Freundlich e o parâmetro $1/n$ fornece informações sobre a isoterma. Ele indica se a adsorção é favorável (valores entre 0 e 1) ou desfavorável (OLIVEIRA; FRANCO, 2009).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES NATURAIS

Foi determinada a quantidade de umidade e cinzas pelo método de calcinação, e a quantidade de fibra bruta pelas metodologias propostas pelo Instituto Adolfo Lutz (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

O pH_{pzc} (ponto de carga zero) foi determinado pelo método apresentado por CASTILLA et al. (2000). Que consiste em adicionar uma determinada quantidade do material a ser avaliado em água destilada e manter sob agitação por um período mínimo de 48 horas, e em seguida fazer a leitura do pH.

4.2 DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS DE ADSORÇÃO

As condições experimentais de adsorção para o íon cromo (VI), foram determinadas por meio de planejamento experimental – fatorial 2^3 , em regime batelada, utilizando o Jar-test. Em cada copo de béquer foram colocados 50 mL da solução de cromo com diferentes pH e as diferentes massas de biossorvente.

As variáveis de entrada correspondem a pH, quantidade de adsorvente e tempo de experimento. Para o pH foram utilizados os valores 5,0, 5,5 e 6,0. A quantidade do adsorvente foi variada 0,1, 0,3 e 0,5 g mL⁻¹ e o tempo de experimento corresponde a 5, 7,5 e 10 minutos. Os demais parâmetros foram constantes, como temperatura ambiente, concentração da solução de cromo (50 mg L⁻¹) e agitação constante de 120 rpm. A variável resposta para essa etapa foi à porcentagem de remoção de cromo (VI) (%).

Os valores para os diferentes fatores utilizados são mostrados Tabela 1. Na Tabela 2 encontra-se o planejamento fatorial utilizado para realização dos testes.

Tabela 1: Fatores utilizados para Planejamento Fatorial 2³.

Fatores	-1	0	+1
pH	5,0	5,5	6,0
Quantidade Adsorvente (g)	0,1	0,3	0,5
Tempo de Experimento (min.)	5	7,5	10

Tabela 2: Planejamento Fatorial 2³ para o Processo de Adsorção de Cr (VI) com Cascas de Jabuticaba- nível (-1, +1) e ponto central (0).

Ensaio	pH	Quantidade Adsorvente (g)	Tempo de Experimento (min)
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	+1
3	-1	+1	+1
4	+1	+1	-1
5	+1	-1	-1
6	+1	-1	+1
7	+1	+1	-1
8	+1	+1	+1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

A quantificação dos íons cromo (VI) nas amostras do experimento fatorial foi realizada por espectroscopia UV – com agente de complexação, pelo método colorimétrico da difenilcarbazida, conforme NBR 13738 (ABNT, 1996). No qual a solução de cromo a ser avaliada deve estar com pH ajustado em aproximadamente 1,00, para então adicionar a difenilcarbazida deixando a solução em repouso por 5 a 10 minutos para estabilização da cor para que em seguida seja realizada a leitura das amostras em espectrofotômetro.

4.3 ESTUDO CINÉTICO DA ADSORÇÃO

A avaliação da cinética de biossorção do cromo (VI) pela casca de jabuticaba foi realizada em regime batelada e utilizando os parâmetros obtidos na

otimização do processo – pH e massa do adsorvente. Em copos de béqueres foram colocados 700 mL da solução de cromo em 4 concentrações diferentes de cromo (VI), que foram de 3, 5, 7 e 10 mg L⁻¹ e 4,2 g de biossorvente. As amostras foram mantidas sob agitação constante (120 rpm) e retiradas uma alíquota em intervalos pré-determinados durante um período de 40 minutos. As amostras retiradas foram analisadas por Espectrofotometria.

4.4 EQUILÍBRIO – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção foram obtidas pela adição de 0,1 g de cascas de jaboticaba em soluções de cromo (VI) com concentrações de 20, 30, 40 e 50 mg L⁻¹, mantidas sob agitação durante 40 minutos.

A quantificação dos íons cromo (VI) nas amostras foi realizada por espectroscopia UV – com agente de complexação, pelo método colorimétrico da difenilcarbazida, conforme NBR 13738 (ABNT, 1996).

Os resultados experimentais foram ajustados a modelos matemáticos de isotermas de adsorção de Langmuir e Freudlich.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES NATURAIS

As cascas de jabuticaba foram avaliadas através dos seguintes parâmetros: umidade, cinzas, fibra bruta e pH.

As médias dos resultados obtidos na caracterização físico-química das cascas são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Média dos Resultados da Caracterização das Cascas de Jabuticaba.

Parâmetros	Valores Encontrados
Umidade (%)	11,2 ± 0,161
Cinzas (%)	0,676 ± 0,217
Fibra Bruta (%)	8,93 ± 0,166
pH	2,69 ± 0,100

Os valores obtidos na caracterização não são muito comparáveis com literaturas conhecidas por se tratar de um trabalho novo. Os teores de umidade diferem dos encontrados na literatura, pois referem-se a cascas secas e não in natura, como é frequentemente encontrado na literatura, como em trabalhos realizados por LIMA et al. (2008), que encontrou um valor de 75,84%.

Os teores de fibra bruta encontrado que foi de 8,9%, semelhantes aos valores obtidos por LIMA et al. (2008), que foram de 6,77% para a variedade Paulista e 6,8% para a Sabará.

O valor de pH encontrado, assemelha-se aos obtidos por LIMA et al. (2008), de 3,47, para a variedade Paulista e 3,39 para a Sabará. Considerando que, as características das amostras podem variar com o período do ano, a temperatura e o clima da região onde são cultivadas.

Para os teores de cinzas o resultado obtido por LIMA et al. (2008), foi de 2,88 %, bem acima do encontrado no presente trabalho, que foi de 0,67663 %, essa diferença deve-se ao fato de que as cascas utilizadas na caracterização já haviam sido utilizadas, por se tratar de reaproveitamento de outros processos.

5.2 DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS DE ADSORÇÃO

Através do planejamento experimental foi possível verificar a influência do pH, tempo e massa de adsorvente estabelecidos para a verificação da remoção de cromo (VI) de uma solução. Na Tabela 4 encontra-se a estimativa dos efeitos para as variáveis de entrada pH, massa e tempo de experimento e suas interações.

Tabela 4: Estimativa dos efeitos A, B e C e suas interações.

	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade (DF)	Média Quadrática (MQ)	F	p
A (pH)	220,50	1,000	220,50	6,0690	0,0690
B (massa)	456,02	1,000	456,02	12,551	0,0240
C (tempo)	10,125	1,000	10,125	0,2770	0,6250
Interação entre A e B	100,82	1,000	100,82	2,7750	0,1710
Interação entre A e C	6,1250	1,000	6,1250	0,1690	0,7020
Interação entre B e C	117,05	1,000	117,05	3,221	0,1470
Erro	145,33	4,000	36,333		0,0500
Total	1055,96	10,000	220,50		

A visualização dos fatores significativos para o experimento também pode ser determinada através do gráfico de Pareto (Figura 1), onde são determinados os valores e as combinações de fatores que são significativos.

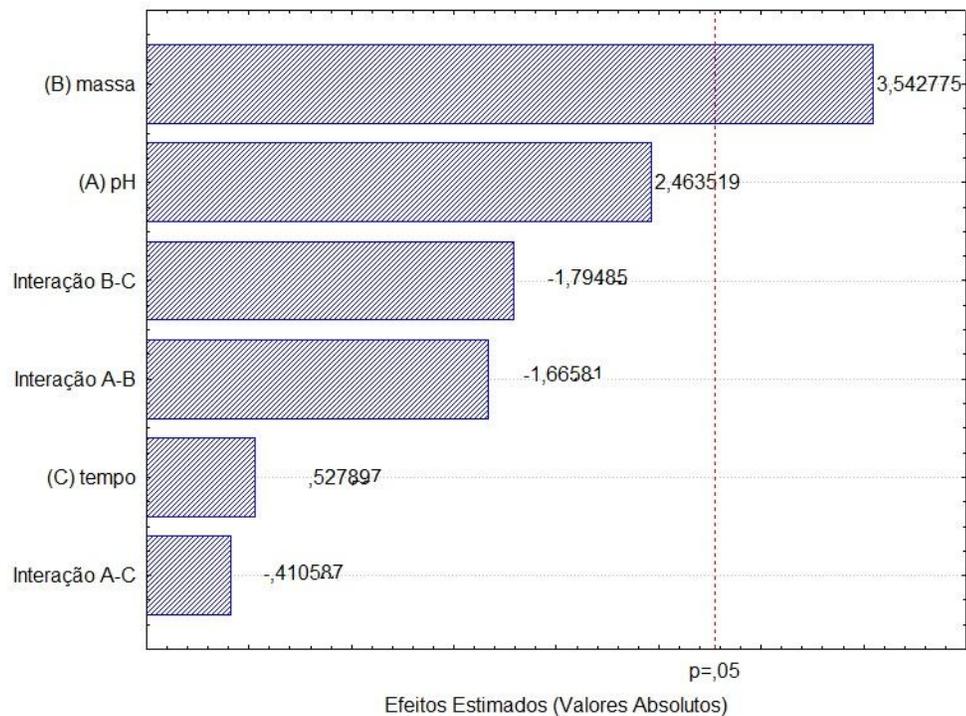


Figura 1: Gráfico de Pareto para o Processo de Adsorção do Cr (VI) utilizando Cascas de Jabuticaba

Através dos resultados verifica-se que dentre as três variáveis de entrada utilizadas para a realização do experimento o único fator significativo foi à quantidade de massa de adsorvente utilizada.

A Figura 2 apresenta a dispersão dos pontos para a relação ideal entre os valores preditos e os observados.

Observou-se que há pouca dispersão dos pontos em torno da reta de igualdade.

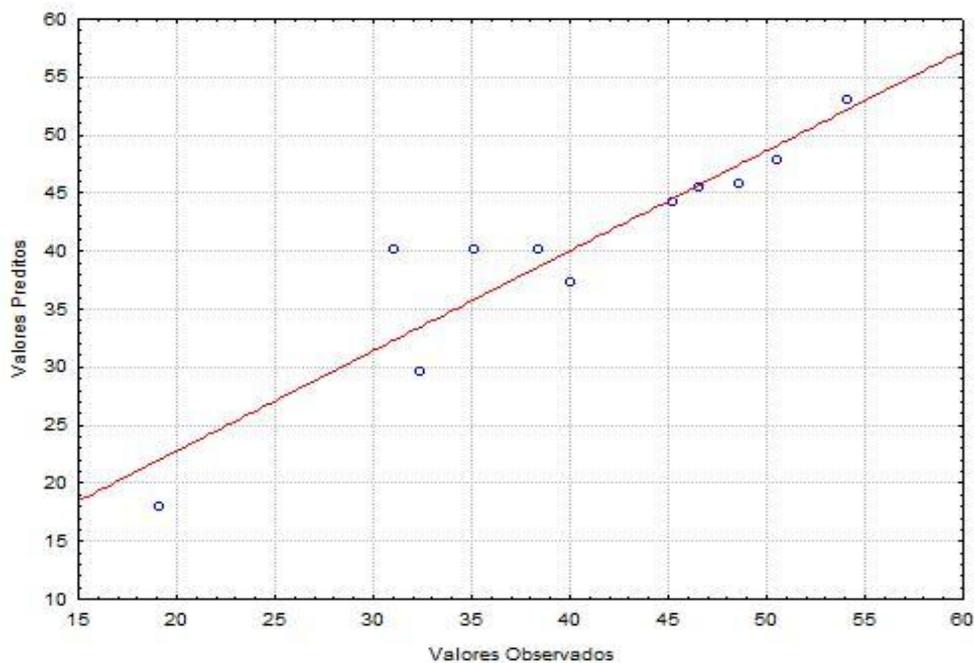


Figura 2: Relação entre os valores observados e preditos pela equação

A Figura 3 apresenta a superfície de resposta para a interação pH - massa de adsorvente em relação a variável resposta porcentagem de remoção de íons cromo (VI).

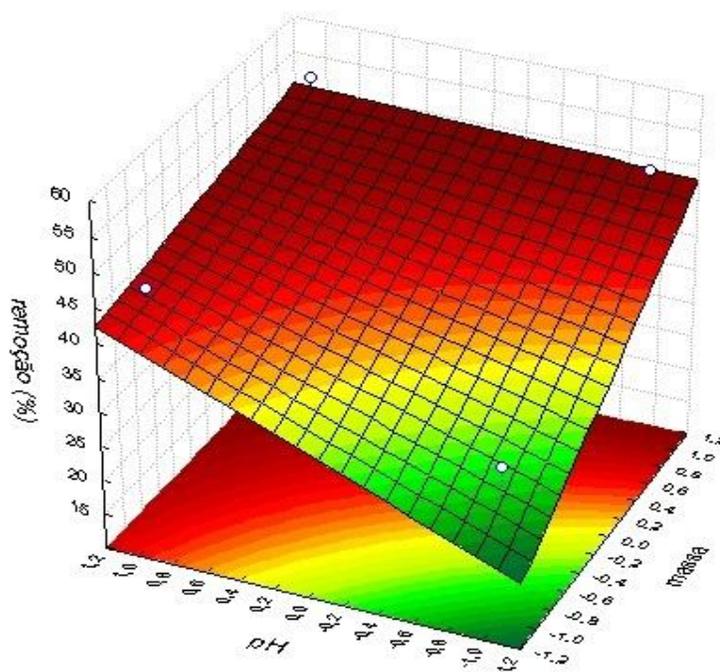


Figura 3: Superfície de resposta para a variável remoção de Cr (VI) no experimento fatorial 2^3 na interação pH*massa

Verifica-se que a quantidade de massa de adsorvente utilizada no experimento foi significativa, pois conforme o aumento de massa adicionada há um aumento na quantidade de íons removidos. O valor do pH dentro da faixa estudada de 5 a 6, não influenciou significativamente na quantidade de íons removidos da solução. Isso mostra que quanto mais adsorvente conter a solução mais íons serão removidos independente do pH (faixa de 5,0 e 6,0).

A Figura 4 apresenta a relação da massa de adsorvente e tempo na verificação da quantidade de íons cromo (VI) removidos da solução.

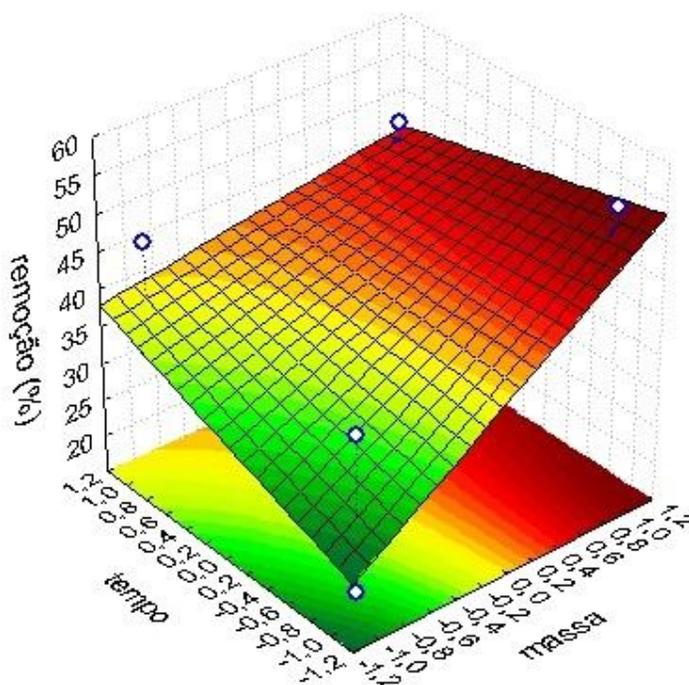


Figura 4: Superfície de resposta para a variável remoção de Cr (VI) no experimento fatorial 2^3 na interação tempo*massa

Observa-se uma maior remoção dos íons cromo (VI) da solução quando há uma elevada quantidade de adsorvente. Nota-se ainda que essa elevada remoção ocorre em um tempo reduzido.

Dessa forma, se confirma que a quantidade de massa do adsorvente é o fator que mais influencia na remoção dos íons cromo (VI) da solução e dessa forma o tempo assim como o pH é um fator que não influenciou significativamente nesse estudo.

A partir dos dados obtidos pelo experimento foi possível encontrar uma equação de remoção ($R^2 = 86,24\%$) que serve como modelo para esse estudo, possibilitando a determinação do comportamento de adsorção para diferentes massas de adsorvente, pH da solução e tempo de experimento.

$$\text{Remoção de Cr (VI) (\%)} = 40,136 + 5,250x_{\text{pH}} + 7,550x_{\text{massa}} + 1,125x_{\text{tempo}} - 3,550x_{\text{pH} \times \text{massa}} - 0,875x_{\text{pH} \times \text{tempo}} - 3,825x_{\text{massa} \times \text{tempo}}$$

5.3 ESTUDO CINÉTICO DA ADSORÇÃO

Os resultados do estudo cinético de biossorção do cromo (VI) pela casca de jabuticaba pode ser observado na Figura 5.

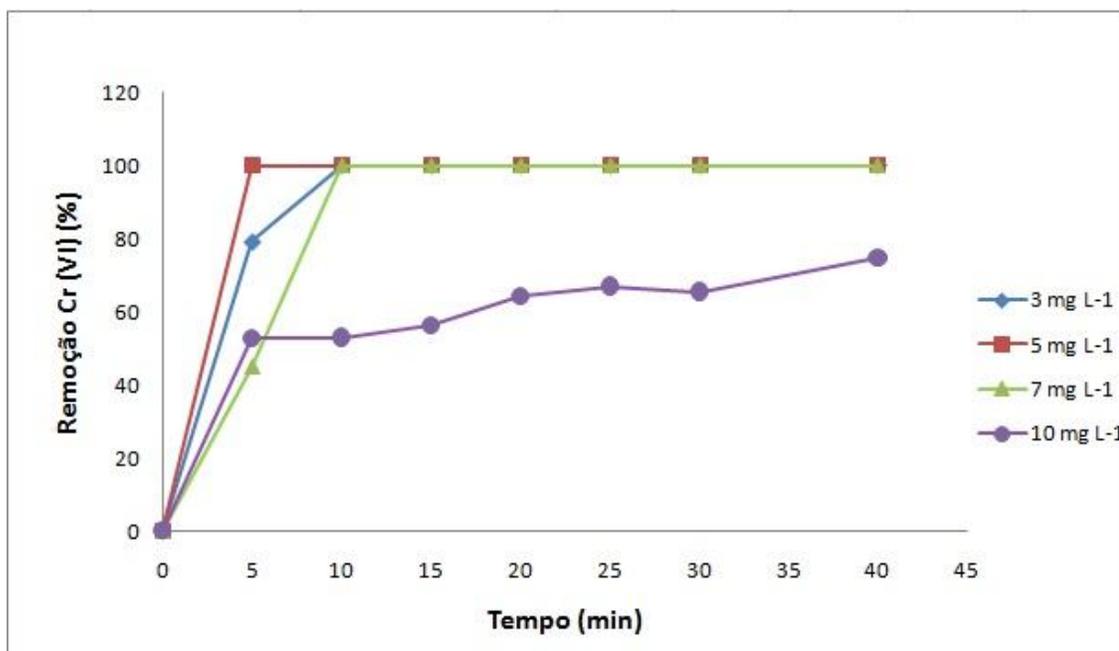


Figura 5: Estudo Cinético da Biossorção do Cromo (VI) Utilizando a Casca de Jabuticaba.

Observa-se que a concentração de cromo (VI) diminuiu com o tempo chegando a uma concentração de equilíbrio nos primeiros 5 minutos para a solução de 5 mg L⁻¹ já as soluções de 3 e 7 mg L⁻¹ atingem o equilíbrio após 10 minutos, alcançando uma biossorção constante. A solução de 10 mg L⁻¹ não atinge o

equilíbrio, porém ao decorrer de 10 minutos a remoção de íon não foi significativa. A cinética de bioadsorção apresentou duas fases, uma fase inicial (rápida) contribuindo significativamente para a captação de equilíbrio e outra fase mais lenta não foi significativa.

As cascas de jabuticaba possuem características de bioadsorvente, com potencial de utilização em processos de tratamento de efluentes que contenham cromo, pois a remoção nas condições estudadas mostra-se eficiente e rápida.

Outros adsorventes naturais foram pesquisados para potencial aplicação em remoção de cromo. Rocha (2005) apresenta a utilização da biomassa de *Saccharomyces cerevisiae* no tratamento de efluentes que contenham cromo, o qual mostrou que mais de 80% da capacidade de bioadsorção da biomassa foi alcançada, porém com 8 horas de contato e que 48 horas foram necessárias para que o sistema atingisse o equilíbrio. As cascas de jabuticaba mostram-se mais eficientes, pois o equilíbrio é alcançado em pouco tempo de experimento, com 5 a 10 minutos.

Veit (2009) investigou a remoção dos íons cromo e níquel presentes no efluente processo de galvanoplastia pela biomassa de alga marinha pré-tratada *Sargassum filipendula*. Os resultados obtidos demonstraram que a alga empregada demonstrou boa capacidade de bioadsorção dos íons metálicos. Porém necessita passar por um pré-tratamento, o que agrega um maior valor ao processo. Enquanto a casca da jabuticaba é uma biomassa barata, que não necessita de pré-tratamentos e principalmente pode ser reaproveitada de outros processos industriais como a fabricação de fermentados, sucos e geleias.

5.4 EQUILÍBRIO – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

O equilíbrio de bioadsorção dos íons cromo (VI) foi modelado utilizando isotermas de adsorção, que expressam a relação entre a concentração do adsorbato e seu grau de adsorção na superfície do adsorvente.

A tendência das curvas de bioadsorção em relação aos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich é apresentada na Figura 6.

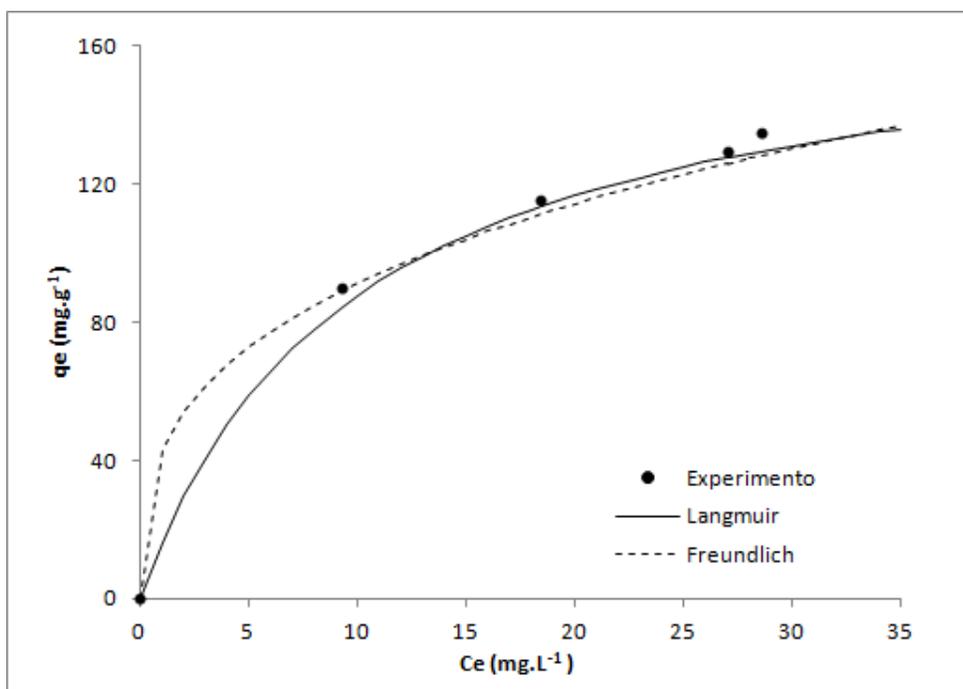


Figura 6: Isotermas de Langmuir e Freundlich para a biossorção de cromo (VI) por Casca de Jabuticaba para temperatura constante

A Tabela 5 apresenta o resultado dos parâmetros obtidos para o modelo de Langmuir e a tabela 6 para os parâmetros encontrados para o modelo de Freundlich.

Tabela 5: Parâmetros encontrados para Modelo de Isoterma de Langmuir

$b \text{ (L g}^{-1}\text{)}$	$q_{\text{máx}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	R^2
0,1016	174,2	0,9982

Tabela 6: Parâmetros encontrados para Modelo de Isoterma de Freundlich.

K_f	n	R^2
43,27	-0,3242	0,9930

Através do coeficiente de determinação pode-se verificar que a adsorção de cromo (VI) utilizando cascas de jabuticaba tem maior tendência a seguir o modelo proposto por Langmuir.

Outro fator determinado foi o fator r , o qual está relacionado com a qualidade de adsorção. O valor obtido para r foi 0,0534, o que significa que essa adsorção é favorável.

A isoterma de Langmuir é um processo de adsorção física que compreende um sistema de monocamadas, onde os íons da solução são adsorvidos somente na superfície das cascas.

O resultado da cinética também confirma esse modelo de isoterma, pois o fato dos íons cromo (VI) da solução serem adsorvidos em um tempo relativamente curto indica que esse sistema realmente segue o modelo de Langmuir, pois o curto tempo para adsorção nos mostra que os íons devem estar dispostos na superfície das cascas de jabuticaba.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A casca de jabuticaba mostrou-se uma alternativa para bioissorvente, por ser uma biomassa de baixo custo, que não necessita de pré-tratamentos e principalmente por ser reaproveitada de outros processos industriais como a fabricação de sucos e geleias. Outra vantagem desse processo é o tempo de equilíbrio para remoção dos íons cromo (VI).

O emprego do modelo matemático e dos parâmetros de equilíbrio de Langmuir para as soluções sintéticas descreveu satisfatoriamente a dinâmica de adsorção dos íons cromo. Sendo assim a casca de jabuticaba possui característica de um adsorvente com monocamada (adsorção física), o qual retira rapidamente os íons do cromo (VI) da solução e os mantém na superfície do bioissorvente.

A bioissorção com cascas de jabuticaba também pode ser empregada como um processo complementar para o polimento final do efluente, que já foi anteriormente tratado, pois outros tratamentos convencionais como precipitação muitas vezes não permitem atingir os padrões exigidos pela legislação, sendo necessária a aplicação de um processo para completar o tratamento.

REFERÊNCIAS

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13738**: Água – Determinação de cromo hexavalente - Método Colorimétrico da Difenilcarbazida, Nov 1996.

ASQUIERI, E. R.; SILVA, A. G. M.; CÂNDIDO, M. A.. Aguardente de jaboticaba obtida da casca e borra da fabricação de fermentado de jaboticaba. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, 29(4): 896-904, out.-dez. 2009.

BRASIL. RESOLUÇÃO CONAMA nº397, de 3 de abril de 2008. Correlação: Altera o inciso II do § 4º e a Tabela X do § 5º do art. 34 da Resolução CONAMA nº357/05 e acrescenta os §6º e 7º. Diário Oficial da União República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 7 abril. 2008. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=563>>. Acesso em: 19 abr. 2011.

CASTILLA, M. C.; RAMÓN, L. V. M.; MARIN, C. F., Changes in Surface Chemistry of Activated Carbons by Wet Oxidation. **Carbon**, v. 38, p. 1995-2001, 2000.

COSTA, C. A.; SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO J. Plantas Aquáticas Secas: uma Alternativa Moderna para Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 5, n.1-2, p. 19-24, 2000.

COSTA, C.A.; SCHNEIDER, I.A.H.; RUBIO, J. **Remoção de Metais Pesados por Sorção em Subproduto do Beneficiamento de Carvão**, 2011. Disponível em <http://www6.ufrgs.br/ltn/attachments/164_SBC-Saneamento.pdf>. Acesso em 19 abr. 2011.

DANNER, M. A. et al. Enraizamento De Jaboticabeira (*Plinia Trunciflora*) Por Mergulhia Aérea. **Rev. Bras. Frutic.**, Jaboticabal - SP, v. 28, n. 3, p. 530-532, Dezembro 2006.

FERNANDES, R. **Adsorventes Alternativos para Remoção de Fenol em Solução Aquosa**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

FERREIRA, J. M. et al. Estudo do Equilíbrio e Cinética da Biossorção do Pb²⁺ por *Saccharomyces cerevisiae*. **Química Nova**, vol. 30, n. 5, p. 1188-1193, 2007.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos Físico-Químicos para Análises de Alimentos**. 4 ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

KIELING-RUBIO, M.A.; DROSTE, A.; WINDISCH, P.G. Germination and sporophytic development of *Regnellidium diphyllum* Lindman (Marsileaceae) in the presence of hexavalent chromium. **Brazilian Journal of Biology**. São Carlos, vol.70, n.4, p. 1149-1153, 2010.

LIMA, A. J. B.; CORRÊA, A. D.; ALVES, A. P. C. Caracterização Química do Fruto Jaboticaba (*Myrciaria cauliflora* Berg) e de suas frações. **ARCHIVOS LATINOAMERICANOS DE NUTRICION Organo Oficial de la Sociedad Latinoamericana de Nutrición**, Vol. 58 N° 4, 2008.

MATOS, W. O. et al. Especificação redox de cromo em solo acidentalmente contaminado com solução sulfocrômica. **Química Nova**. São Carlos, vol.31, n.6, p. 1450-1454, 2008.

OLIVEIRA de, V. F.; FRANCA, A. S. Estudo do Equilíbrio de Adsorção da Torta Prensada de Crambe (*Crambe Abyssinica*) em sua Aplicação como Biosorvente em Soluções Aquosas de Corante. In: VIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2009, Uberlândia.

ROCHA, E. R. L.; MARCATO, V. J.; COSSICH, E. S. Biossorção de cromo por biomassa de *saccharomyces cerevisiae*. In: VI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2005, São Paulo.

SANTOS – SEREJO, J. A.; DANTAS, J. L. L.; SAMPAIO, C. V.; COELHO, Y. S. **Fruticultura tropical: espécies regionais e exóticas**. Embrapa Informação Tecnológica. Brasília, DF, 2009.

SCHNEIDER, R.S., **Adsorção de Cromo (III) em Carvão Ativado**. 2006. 5f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, 2006.

SEOLATTO, A. A. **Biossorção De Cromo E Níquel Por Biomassa Da Alga Marinha *Sargassum filipendula***. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005.

SEOLATTO, A. A. et al. Remoção de níquel(II) de soluções aquosas pela biomassa *Sargassum filipendula* em múltiplos ciclos de sorção-dessorção. **Acta Scientiarum Technology**, v. 31, n. 1, p. 57-64, 2009.

SILVA, G. J. F. et al. Formulação e Estabilidade de Corantes de Antocianinas Extraídas das Cascas De Jaboticaba (*Myrciaria* Ssp.). **Alim. Nutr.**, Araraquara v. 21, n. 3, p. 429-436, jul./set. 2010.

SUSSULINI, A.; ARRUDA, M. A. Z. Determinação de cromo (VI) por espectrometria de absorção atômica com chama após a extração e pré- concentração no ponto nuvem. **Eclética Química**. Campinas, vol. 31, n.1, p. 73-80, 2006.

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**. Maringá, v. 31, n. 2, p. 175-183, 2009