

ADSORÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE EM EFLUENTE AQUOSO UTILIZANDO CASCA DE LARANJA

Data de submissão: 28/04/2023

Data de aceite: 02/06/2023

Felipe Ribeiro da Silva

Universidade São Francisco, Engenharia
Química
Campinas-SP
<http://lattes.cnpq.br/2224343791076475>

Nick Xavier

Universidade São Francisco, Engenharia
Química
Campinas-SP
<https://lattes.cnpq.br/0893072245587549>

Filipe Alves Coelho

Universidade São Francisco, Engenharia
Química
Campinas-SP
<http://lattes.cnpq.br/7316975557784147>

Roberta Martins da Costa Bianchi

Universidade São Francisco, Engenharia
Química
Campinas-SP
<http://lattes.cnpq.br/1178282277362723>

ecossistema, sendo de suma importância tratar os resíduos. Métodos de tratamentos vêm sendo propostos, como a redução química de Cr (VI) para Cr (III) e a adsorção. A adsorção é uma operação unitária, onde uma substância líquida ou gasosa se adere à superfície de outra substância sólida, denominada de adsorvente. Os adsorventes podem ser obtidos a partir de resíduos agroindustriais, como a casca de coco, casca da banana e casca da laranja. Este trabalho tem como objetivo propor um método de tratamento ao efluente sintético contendo Cr (VI), utilizando a farinha de casca de laranja como bioadsorvente. Os ensaios de adsorção foram realizados com a farinha seca (FN) e ativada quimicamente (FA), nas granulometrias de 10 e 40 mesh e massas de 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 g, imersas em 50 mL de solução de dicromato de potássio de 50 ppm, durante 1.440 minutos. O estudo cinético foi realizado com 2,0 g de FA de 40 mesh nas mesmas condições descritas acima. O decaimento da concentração de Cr (VI) foi determinado através do método de Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido por Micro-ondas. A remoção máxima de Cr (VI) foi de 74,4% com 150 minutos. As isotermas de adsorção foram ajustadas para os modelos lineares

RESUMO. O cromo hexavalente (Cr VI) é utilizado na cromagem e confere às peças ótimo efeito decorativo, resistência e durabilidade, porém, se torna um resíduo da indústria da galvanoplastia. Devido à sua toxicidade, podem ser prejudiciais ao

de Langmuir e Freundlich. O modelo cinético de pseudoprimeira ordem e a isoterma de Freundlich apresentaram os melhores ajustes. O método de tratamento proposto, por meio da adsorção, utilizando farinha da casca da laranja como bioadsorvente, se mostrou eficaz na remoção de Cr (VI). Além disso, a casca de laranja é considerada como um material de baixo custo, com elevada disponibilidade, tornando esse método promissor ao gerenciamento de resíduos industriais contendo Cr (VI).

PALAVRAS-CHAVE: Cromo hexavalente, resíduos da galvanoplastia, bioadsorventes, fibra adsorvente, casca de laranja.

ADSORPTION OF HEXAVALENT CHROME IN AQUEOUS EFFLUENT USING ORANGE PEEL

ABSTRACT. Hexavalent Cr (Cr VI) is used in chrome plating and gives the pieces a great decorative effect, resistance and durability, however, it becomes a residue of the galvanic industry. Due to their toxicity, they can be harmful to the ecosystem, so it is of paramount importance to treat waste. Treatment methods have been proposed, such as the chemical reduction of Cr (VI) to Cr (III) and adsorption. Adsorption is a unit operation, where a liquid or gaseous substance adheres to the surface of another solid substance, called adsorbent. Adsorbents can be obtained from agro-industrial residues, such as coconut peel, banana peel and orange peel. This work aims to propose a treatment method for synthetic effluent containing Cr (VI), using orange peel flour as a bioadsorbent. The adsorption tests were carried out with dry (FN) and chemically activated (FA) flour, in granulometries of 10 and 40 mesh and weights of 0.5, 1.0, 1.5, and 2.0 g were immersed in 50 mL of 50 ppm potassium dichromate solution for 1,440 minutes. The kinetic study was carried out with 2.0 g of 40 mesh FA under the same conditions described above. The decay of the Cr (VI) concentration was determined using the Microwave Induced Plasma Atomic Emission Spectrometry method. Maximum Cr(VI) removal was 74.4% at 150 minutes. The adsorption isotherms were fitted to the linear models of Langmuir and Freundlich. The pseudo-first order kinetic model and the Freundlich isotherm showed the best fits. The proposed treatment method, through adsorption, using orange peel flour as bioadsorbent, proved to be effective in removing Cr (VI). In addition, orange peel is considered a low-cost material with high availability, making this method promising for the management of industrial residues containing Cr (Vi).

KEYWORDS: Hexavalent chromium, galvanic residues, bioadsorbents, adsorbent fiber, orange peel.

1 | INTRODUÇÃO

A indústria da galvanoplastia tem sido cada vez mais cobrada pelo gerenciamento de seus resíduos e a busca por novos métodos de tratamento de efluentes tem sido alvo de muitos estudos (UCUN et al., 2003). A contaminação de água e solo por metais tóxicos é um problema grave e que leva muitos anos e investimentos para ser revertida. Os íons destes metais quando dissolvidos em água causam sérios problemas à saúde humana, porque não se degradam com o tempo e são bioacumulativos (MARTINS et al., 2015).

O Cr (VI) é um metal de grande importância para o tratamento de superfícies por

proporcionar excelente acabamento decorativo à peça, resistência à corrosão e a ranhuras, sendo utilizado em diversos processos de eletrodeposição, porém, seu descarte é um risco ao meio ambiente e a saúde dos seres vivos, quando realizado de maneira incorreta. Este é classificado como resíduo Classe I (perigoso), segundo a NBR-10004/87, é um metal bioacumulativo, tóxico e é considerado carcinogênico, por isso, a preocupação com o tratamento dos efluentes que o contenham (SALLET; CHIQUIM; ABAIDE, 2018). Tendo em vista este cenário, novas tecnologias para o tratamento de efluentes residuais estão sendo desenvolvidas, como redução química para formas de menor toxicidade e adsorção, visando um menor custo e alta eficiência no processo (COSTA et al., 2012).

A adsorção é uma operação unitária voltada à separação e purificação de compostos, sendo uma técnica muito utilizada na indústria (COSTA et al., 2012). Visando a redução de custos, novas alternativas vêm sendo estudadas para a substituição dos adsorventes comerciais como o carvão ativado e a alumina ativada, que geralmente possuem custo elevado, assim, a técnica de bioadsorção, que utiliza matéria orgânica oriunda principalmente de subprodutos agroindustriais, vem ganhando espaço no mercado (XAVIER et al., 2016).

Para se obter bons resultados no processo de bioadsorção, a escolha do composto adsorvente é de grande relevância, alguns estudos apresentam a utilização de resíduos de frutas como a casca de banana (ANNADURAI; JUANG; LEE, 2003), casca de jabuticaba, casca de coco (DO CARMO, 2013) e casca de laranja (ANNADURAI; JUANG; LEE, 2003; DO CARMO, 2013; DE SOUZA et al., 2012; SILVA, 2014) como bioadsorvente. A casca da laranja pode ser uma opção viável, para adsorver o Cr (VI), por ser constituído de celulose, hemicelulose, lignina, pectina e algumas proteínas vegetais, apresentando grupos funcionais, como álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, fenóis e ésteres, considerados como doadores de elétrons para os cátions metálicos, realizando a ligação entre o íon metálico e o bioadsorvente (MOREIRA, 2010).

Portanto, este trabalho tem como objetivo propor um método de tratamento de efluente contendo Cr (VI) a partir de um bioadsorvente constituído de farinha de casca de laranja.

2 | REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Galvanoplastia e seus resíduos

A galvanoplastia é a técnica de revestimento, no qual os íons de um metal em solução são depositados em uma superfície através da ação de uma corrente elétrica. Portanto, trata-se de uma técnica de eletrodeposição, que proporciona proteção de corrosão ou até mesmo para fins decorativos (WIEDERHOLT, 1965). Dentre os diferentes tipos de eletrodeposição tem-se a zincagem, niquelagem, prateação e a cromagem, que por sua

grande aplicabilidade em diversas áreas ganha destaque (ANTONETTI et al., 2021).

Comparado com outras indústrias, os rejeitos do segmento galvanico, chamam atenção devido a sua constituição, muitas vezes formado por metais tóxicos e substâncias classificadas como perigosas (MARTINS et al., 2015).

2.2 Cromagem

A cromagem proporciona ao material uma alta dureza, cor branca azulada, excelente resistência à corrosão, porque o metal não reage quimicamente com a umidade, oxigênio ou contaminantes na atmosfera. Além disso, apresenta boa durabilidade e resistência a ranhuras, dessa forma, o cromo tem sido eleito para o acabamento de peças, como, maçanetas de automóveis e torneiras (ANTONETTI et al., 2021). A Figura (1) representa o processo de eletrodeposição do cromo.

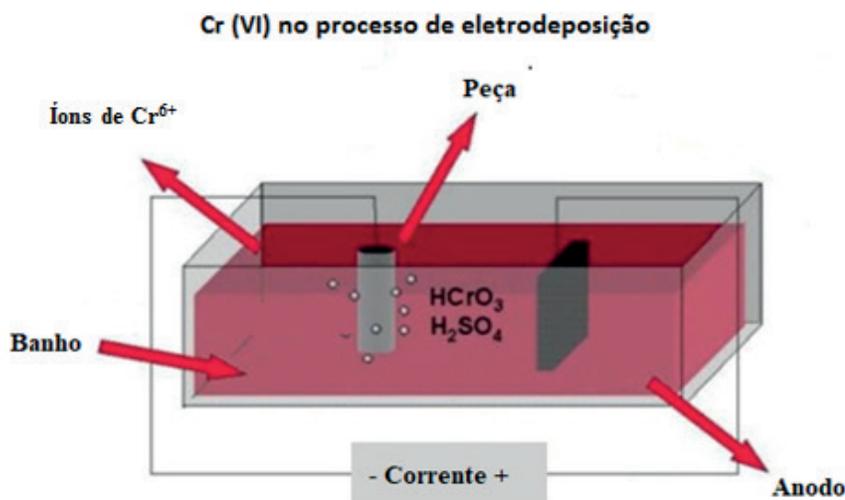


Figura 1. Banho de cromo hexavalente no processo de eletrodeposição. Fonte: Adaptada de Gonçalves et al., 2019.

2.2.1 Cromo Hexavalente

O banho de cromo hexavalente, conforme apresentado na Figura (2a), é o que oferece maior brancura à peça, sendo largamente usado na indústria decorativa para acabamento final. Atualmente, nenhum outro processo proporciona o mesmo efeito deste banho, portanto mesmo com implicações ambientais e de segurança do trabalhador, ainda não houve a substituição do cromo hexavalente na indústria. Com isso, a forma de se lidar com esses impactos continuam sendo estudadas (DA ROSA, 2019).

A preocupação com o cromo, principalmente em sua forma hexavalente (HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), se dá pela alta solubilidade em água, ser biocumulativo, tóxico se ingerido, inalado ou entrar em contato com a pele humana, causando irritações, inflamações e efeitos

corrosivos as mucosas e carcinogênico (MARTINS et al., 2015).

O cromo trivalente (Figura 2b), além de apresentar uma coloração diferente comparado com cromo hexavalente, confere a peça menor brancura e menor resistência à corrosão. Porém, em relação a toxicidade, é bem menos maléfico ao meio ambiente e a saúde do homem, pois, não atravessam as membranas celulares com facilidade como Cr (VI), (DA ROSA, 2019; DUBPERNELL, 2013).

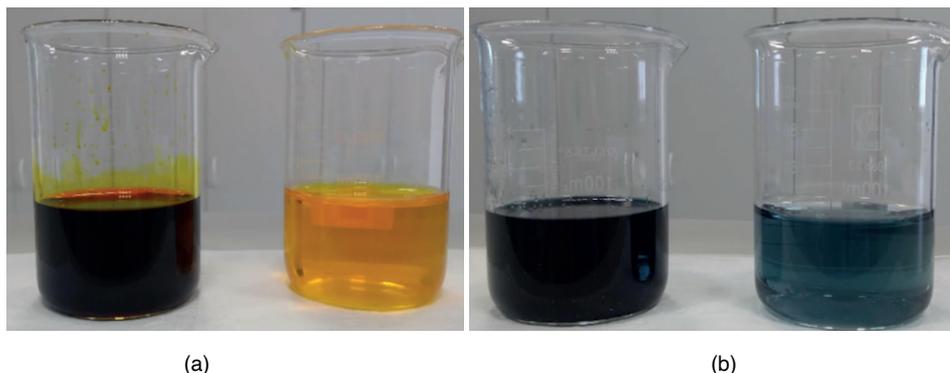


Figura 2. (a) Banho de cromo hexavalente (concentrado e diluído) e (b) cromo trivalente (concentrado e diluído). (Fonte: Próprios autores.)

2.3 Gerenciamento de resíduos na indústria da galvanoplastia

Os resíduos industriais constituem um problema ambiental e o seu gerenciamento deve ser conduzido de forma adequada, seja pelo tratamento, disposição final ou reciclagem. Segundo a NBR 1004/87, o Cr (VI) pode ser classificado como resíduo Classe I, ou seja, são os resíduos perigosos, que podem pôr em risco a saúde pública, provocar morte, provocar doenças e riscos ao meio ambiente se gerenciado de forma inadequada. Ele constitui os lodos do tratamento de efluentes líquidos provenientes do processo de eletrodeposição.

Na indústria da galvanoplastia há três tipos de resíduos, que são classificados de acordo com o seu estado físico, podendo ser sólidos, líquidos e gasosos. Os resíduos sólidos, provenientes da precipitação dos cátions presentes nos banhos eletrolíticos, são denominados como lodo. Já os gasosos, são os vapores provenientes da exaustão dos tanques, durante o processo de galvanoplastia, estes vapores passam por um sistema de “lavagem” de gases. Na torre de lavagem os poluentes contidos nos gases são absorvidos em uma solução de composição adequada que circula em contracorrente promovendo a condensação dos poluentes.

Por fim, os resíduos líquidos são tratados em banhos concentrados, com eficiência esgotada, ou diluídos (águas de lavagem), estes podem apresentar elevadas concentrações de metais pesados em solução (PONTES, 2000). Uma das alternativas para tratar os efluentes com o intuito de remover o Cr (VI) presentes nesses resíduos, pode ser via

redução química e por meio do processo de adsorção.

2.3.1 Redução química do cromo hexavalente

O cromo hexavalente, na indústria da galvanoplastia é, em geral, um efluente líquido e para realização do seu descarte, deve-se realizar o processo de redução de sua forma hexavalente para trivalente (PONTES, 2000).

Este processo se dá em sua maioria através da reação de redução com bissulfito de sódio, transformando o cromo hexavalente para trivalente, sendo que este último deve ser precipitado como hidróxido de cromo. As reações de redução podem ser expressas através das equações reacionais de redução do cromo hexavalente na sua forma de ácido crômico (Equação 1) e dicromato de potássio (Equação 2):



A precipitação na forma de hidróxido ocorre em pH acima de 5, através da utilização dos agentes alcalinos, hidróxido de cálcio, hidróxido sódio, hidróxido amônio e óxido de magnésio (MELLA, 2013).

2.3.2 Adsorção do cromo hexavalente

A adsorção é uma operação unitária, que através de um efeito físico-químico, um composto (podendo estar em fase gasosa ou líquida), passa para a superfície de outra fase sólida. A fase sólida, chamada de adsorvente, é a responsável pela realização da adsorção e o composto que passou para a superfície desta fase é chamado de adsorbato (PORPINO, 2009).

Existem diversos fatores que influenciam na adsorção, como por exemplo, pH, temperatura, tamanho das partículas do adsorvente, o tempo de contato, a massa de adsorvente e a chamada adsorção máxima, representando o equilíbrio do sistema (RAMALHO, 2012).

O carvão ativado é um exemplo de adsorvente amplamente usado, é utilizado na remoção de impurezas orgânicas e inorgânicas em águas residuais da indústria da galvanoplastia, devido a sua capacidade de remover metais pesados, como por exemplo, o Cr (HAMADI, 2001). Além do carvão ativado, há os bioadsorventes oriundos da casca de flamboyant, casca da banana, casca da laranja, entre outros (DE SOUZA et al., 2012; TEIXEIRA et al. 2021; DO CARMO 2013).

2.4 Bioadsorventes

Os bioadsorventes são materiais orgânicos que possuem habilidade de adsorver íons metálicos dissolvidos em meios aquosos. Podem ser desde microorganismos como

bactérias, fungos e microalgas, até resíduos de vegetais (casca, bagaço e semente), (LUZ et al., 2010). A adsorção de metais pesados, ocorre na biomassa destes materiais orgânicos, por meio da interação entre os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa (VIEIRA; VOLESKY, 2000). A grande vantagem de utilizar materiais bioadsorventes está no reduzido custo, pois a matéria-prima é geralmente proveniente de resíduos agroindustriais, sendo encontrado em grande abundância e disponibilidade. O custo no geral estará no preparo da amostra (secagem e ativação) do material orgânico adsorvente (COSTA et al., 2012).

O cálculo para determinação da capacidade de adsorção de um bioadsorvente é obtido através do cálculo da q_e , sendo este a massa de adsorbato retida pela massa de bioadsorvente, conforme Equação (3).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_f) \cdot V}{m} \quad (3)$$

Onde C_0 e C_f são as concentrações de íons metálicos presentes na solução no início (C_0) e no final (C_f) do processo. V é o volume da solução. E m é a massa de adsorvente presente.

2.4.1 Casca de laranja

A casca de laranja, considerada como um resíduo de indústrias alimentícias, pode ser utilizada como um adsorvente alternativo ao comercial, por apresentar baixo custo e elevada disponibilidade (KURNIWAN et al., 2006). Estudos demonstram a eficiência deste composto, na remoção de metais pesados, sobretudo na remoção de cromo em meio aquoso como mostrado por De Souza et al (2012) que atingiu uma remoção de 74,6 mg de Cr^{3+} /g de adsorvente e Dos Santos, (2016) uma remoção de 74,6 mg de Ba/g de adsorvente.

Essa remoção é possível devido a sua composição apresentar celulose, hemicelulose, lignina, pectina e algumas proteínas vegetais. Estes compostos apresentam grupos funcionais que promovem e realizam o fenômeno da adsorção, sendo eles: álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, fenóis e ésteres, que atuam como ligantes em íons metálicos em efluentes líquidos (SILVA, 2014).

2.5 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção são modelos matemáticos utilizados para relacionar a quantidade total de adsorvente necessária para realização do processo de adsorção (CAVALCANTE JR, 1998). Portanto, quando o sistema entra em equilíbrio, ou seja, a concentração de soluto (C) permanece constante, encontra-se também a capacidade máxima de adsorção (q_e). Para isso, coloca-se em contato a solução do composto a ser

adsorvido (adsorvato) com diferentes massas de adsorvente até se atingir o equilíbrio do sistema.

Os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais utilizados, por possibilitarem prever a capacidade máxima de adsorção do material, descrevendo o comportamento do adsorvente com o adsorvato. (NASCIMENTO et al., 2014).

2.5.1 *Isotermas de Langmuir*

O modelo matemático de Langmuir propõe que a superfície de adsorção seja homogênea, para que a adsorção seja constante, ocorrendo independente da extensão da superfície do adsorvente. É um dos mais utilizados nos estudos de adsorção, porém, por sua vez requer os seguintes cuidados:

- Os sítios ativos possuem energia equivalente;
- As moléculas adsorvidas não interagem entre si;
- O processo de adsorção ocorre em monocamada;
- Cada sítio ativo comporta apenas uma molécula adsorvida.

As Equações (4A e 4B) representam as isotermas de Langmuir em sua forma completa e linearizada (modelo utilizado para ajustar melhor os dados experimentais), respectivamente:

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_m}{1 + Q_m C_e} \quad (4A)$$

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m K_L C_e} \quad (4B)$$

Sendo Q_m é a constante de Langmuir (capacidade de adsorção teórica) (L/g), K_L é a constante relacionada a energia de adsorção (L/mg), C_e é a concentração do adsorbato no equilíbrio na solução (mg/L) e Q_e é a quantidade adsorvida por grama do adsorvente (mg/g).

2.5.2 *Isotermas de Freundlich*

O modelo matemático de Freundlich propõe a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução, podendo ser aplicado em:

- Sistemas não ideais: São sistemas em que a fonte de excitação é influenciada pela dinâmica da estrutura, ou seja, não podem ser conhecidos por uma dedução;
- Em superfícies heterogêneas: São superfícies que apresentam mais de um reagente;

- Processos de adsorção que ocorrerem em multicamada: Quando os sítios de adsorção geram a deposição de uma camada sobre a outra;

As Equações (5A e 5B) representam a isoterma de Freundlich em sua forma completa e linearizada, respectivamente:

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (5A)$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_f \quad (5B)$$

Sendo K_f é a constante de Freundlich (capacidade de adsorção teórica) (mg/g), n é um parâmetro empírico ($1 < n < 10$ indicam adsorção favorável), C_e é a concentração do adsorbato no equilíbrio na solução (mg/L) e Q_e é a quantidade adsorvida por grama do adsorvente (mg/g).

2.6 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção corresponde a taxa de remoção do adsorbato na solução em relação ao tempo, determinando a velocidade do processo de adsorção do adsorbato no adsorvente (PINO, 2005). A cinética pode ser observada através de diferentes processos (INGLEZAKIS et al., 2018):

- Através da transferência de massa: massa de moléculas da fase líquida para a superfície externa da partícula adsorvente;
- Através da difusão no poro: fenômeno de difusão das moléculas do fluido para o interior dos poros do adsorvente;
- Através da difusão na superfície: fenômeno de difusão das moléculas adsorvidas ao longo da superfície do poro.

Para realizar este estudo, usualmente se empregam dois modelos denominados de modelos de pseudoprimeira ordem e modelo de pseudosegunda ordem.

Os modelos de pseudoprimeira ordem se baseiam na suposição que a taxa de adsorção é proporcional ao número de sítios ativos livres, sendo expresso pela Equação (6):

$$q(t) = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (6)$$

Sendo $q(t)$ é a quantidade adsorvida no tempo t [mg/g], q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio [mg/g] e k_1 é a constante da cinética [min^{-1}].

Por outro lado, os de segunda ordem se baseiam na suposição que a taxa de adsorção está ligada ao quadrado do número de sítios ativos não ocupados e, pode ser

expresso pela Equação (7):

$$q(t) = q_e \frac{k_2 t}{1 + k_2 t} \quad (7)$$

Sendo $q(t)$ a quantidade adsorvida no tempo t [mg/g], q_e a quantidade adsorvida no equilíbrio [mg/g] e k_2 corresponde a constante da cinética [$\text{g min}^{-1}\text{mg}^{-1}$].

3 I METODOLOGIA

3.1 Preparo da amostra

As cascas de laranja utilizadas no experimento são do tipo *Hamlin*, cedidas por uma indústria do ramo alimentício produtora de suco de laranja. O material foi processado até se obter uma farinha. Para isso, foi realizada uma secagem de 5,7 kg de casca, em estufa com circulação de ar, durante o período de 32 horas a 70°C. Na sequência, o material seco foi triturado em um moinho de facas e depois tamisado em 10 e 40 mesh, a fim de padronizar a granulometria.

Em seguida, uma parte da farinha foi reservada, sendo denominada farinha da casca de laranja natural (FN), já a outra parte da farinha passou por um tratamento químico de ativação, gerando a farinha da casca de laranja ativada (FA). A ativação foi realizada com ácido clorídrico 0,1 mol.L⁻¹, na proporção de 10 mL/g de farinha a fim de promover a liberação dos sítios adsorptivos presentes na fibra da casca. A mistura permaneceu em agitação por 30 minutos e o líquido foi descartado. Todo o material foi lavado com água destilada repetidas vezes e seco em estufa com circulação de ar a 55°C durante 24 horas (NASCIMENTO et al., 2019).

3.2 Preparo da solução de Cr

Para realizar os testes de adsorção, foi utilizado o dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) como efluente sintético de cromo hexavalente. A solução de efluente sintético foi preparada em uma concentração de 50 ppm, equivalente a aproximadamente 17,7 ppm de cromo.

3.3 Experimento de bioadsorção

Para os ensaios de adsorção, foram utilizadas primeiramente oito alíquotas de 50 mL do efluente sintético na concentração de 50 ppm, quatro misturadas com FN e as outras quatro com FA, com diferentes massas de bioadsorvente, 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 g (DE SOUZA et al., 2012). As misturas foram agitadas em mesa agitadora a 150 rpm, durante 1440 minutos a 25°C, seguido de filtração das amostras. Após este período, foi retirada uma alíquota de aproximadamente 40 mL.

Para verificar a eficiência de adsorção do cromo hexavalente, foi utilizado 1 mL de

cada alíquota diluído 100 vezes em ácido nítrico 5% (v/v), a fim de realizar um comparativo com uma curva de calibração realizada a partir de uma solução padrão de cromo (Specsol®) nas concentrações de 0,1; 1,0; 5,0; 10,0; 15,0 ppm e submetidos a leitura em um espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES). Nas Figuras (3) e (4) estão descritos os processos de obtenção da amostra e o ensaio de adsorção, respectivamente.



Figura 3. Processo de obtenção da farinha da casca da laranja. (Fonte: Próprios autores.)

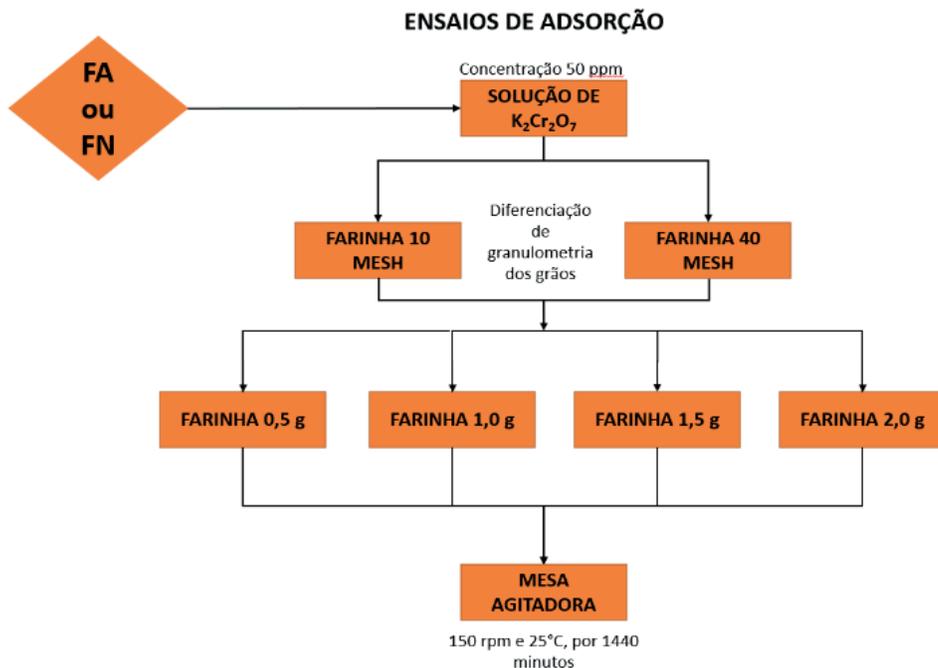


Figura 4. Processo do ensaio de bioadsorção. (Fonte: Próprios autores.)

3.4 Cinética de Adsorção

Para realizar o estudo cinético, foi selecionado a FA de 40 mesh em concentração de 2,0 g. Esta foi imersa em 50 mL de efluente sintético por 1440 minutos. Aliquotas de 1,2 mL foram retiradas a cada 15 minutos durante 150 minutos, depois outra em 900 minutos e a última em 1440 minutos, seguidas de uma diluição de cem vezes, para leitura em MP-AES. Na Figura (5), está descrito o processo de cinética de adsorção.

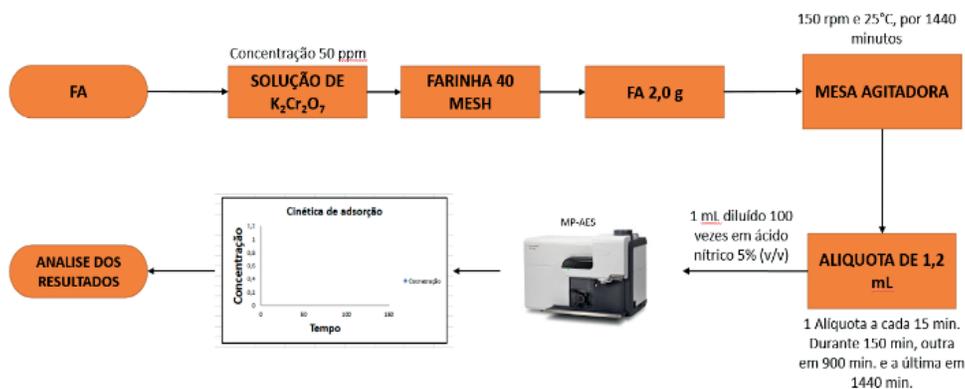


Figura 5. Processo de Cinética de Adsorção utilizando casca de laranja ativada. (Fonte: Próprios autores.)

3.5 Determinação da remoção do Cr (VI)

Os percentuais de remoção de Cr (VI), foram determinados a partir da Equação (8). Sendo C_0 é a concentração de cromo (IV) inicial e C_f é a concentração de cromo (IV) final.

$$Remoção (\%) = \left(\frac{C_0 - C_f}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (8)$$

Os cálculos das isotermas de adsorção foram obtidos por meio dos modelos de Langmuir e Freundlich. A Equação (9) apresenta o modelo de Langmuir.

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m K_L C_e} \quad (9)$$

Sendo Q_m a constante de Langmuir (capacidade de adsorção teórica) (L/g), K_L é a constante relacionada a energia de adsorção (L/mg), C_e é a concentração do adsorbato no equilíbrio na solução (mg/L) e Q_e é a quantidade adsorvida por grama do adsorvente (mg/g). O modelo de Freundlich foi determinado pela Equação (10).

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_f \quad (10)$$

4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

O fenômeno da adsorção é altamente dependente da superfície de contato do material adsorvente e da disponibilidade de seus grupos funcionais para realizar as interações químicas com o adsorvato (SOUZA et al., 2012). Como adsorvente, foram utilizadas cascas de laranja do tipo *Hamlin*, processadas em duas granulometrias, 10 e 40 mesh. Foi possível avaliar que com a redução do diâmetro médio dos grânulos, há o aumento da área de contato, favorecendo o processo de adsorção.

As Tabelas (1 e 2) apresentam os resultados relacionados a remoção do Cr (VI) em função da massa de adsorvente com 10 e 40 mesh, respectivamente. Vale ressaltar que para cada mesh, foi analisado o comportamento da farinha natural e ativada. A ativação promove o aumento da área superficial do material.

10 mesh				
Massa (g)	FN		FA	
	Concentração de Cr (mg/L)	% de Decaimento de Cr	Concentração de Cr (mg/L)	% de Decaimento de Cr
0,5	9,07	47,6	7,41	57,2
1,0	9,08	47,5	6,72	61,2
1,5	9,87	42,9	6,82	60,6
2,0	10,75	37,9	6,74	61,0

Tabela 1. Resultados do processo de remoção do Cr (VI) em efluente sintético, por meio da farinha da casca de laranja com 10 mesh, sem ativação (FN) e ativada (FA).

Fonte: Próprios autores.

40 mesh				
Massa (g)	FN		FA	
	Concentração de Cr (mg/L)	% de Decaimento de Cr	Concentração de Cr (mg/L)	% de Decaimento de Cr
0,5	8,25	52,3	7,36	57,5
1,0	8,06	53,4	5,37	69,0
1,5	8,89	48,6	4,67	73,0
2,0	9,26	46,5	5,01	71,0

Tabela 2. Resultados do processo de remoção do Cr (VI) em efluente sintético, por meio da farinha da casca de laranja com 40 mesh, sem ativação (FN) e ativada (FA).

Fonte: Próprios autores.

De acordo com os resultados apresentados acima, observa-se que as farinhas de 10

e 40 meshes com e sem ativação, foram capazes de remover uma dada quantidade de cromo (VI) do efluente. Contudo, para os adsorventes com menor diâmetro médio (40 mesh), a remoção do metal foi maior. De acordo com o trabalho de Marin e colaboradores (2015), a adsorção de um corante, por meio do adsorvente comercial Dowex™ Optipore™ SD-2, com partícula de menor diâmetro, foi superior. Dessa forma, quanto menor o diâmetro médio das partículas, maior será a superfície de contato, favorecendo a adsorção. Comparando as farinhas ativadas para ambos os meshes, com a farinha natural, observa-se que para 2g de farinha, houve um aumento na remoção do cromo (34,6% (10 mesh) e 37,8% (40 mesh), indicando que a ativação ácida promoveu o aumento da área superficial (DE SOUZA et al., 2012; SILVA, 2014). Além disso, pode-se inferir que o material adsorvente possui grupos funcionais capazes de interagir com o metal (NASCIMENTO et al., 2019).

Outra variável estudada foi a massa do bioadsorvente, sendo 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 g, verificou-se que as massas de 0,5 g de bioadsorvente para FN e 1,0 g para FA, na granulometria de 10 mesh, apresentaram os melhores resultados. Já na granulometria de 40 mesh o melhor resultado para FN foi de 1,0 g de bioadsorvente e para FA foi de 1,5 g. Este é um resultado interessante, porque para FN a menor massa de adsorvente resultou em uma maior capacidade de adsorção, corroborando com resultados obtidos por Teixeira et al. (2021), que observou que nem sempre uma maior concentração de bioadsorvente promove uma maior remoção de metal do efluente, devido a saturação do sistema. Entretanto, outros trabalhos apresentam que dentre as concentrações testadas, as maiores massas foram as que promoveram reduções superiores de metal no efluente (OLIVEIRA, 2013; SILVA, 2014). Fato observado para FA na granulometria de maior adsorção 40 mesh, para as massas de 1,5 e 2,0 g. Desta forma, optou-se por realizar o experimento de cinética de adsorção com FA de 40 mesh e 2g de massa de bioadsorvente, devido a maior remoção do metal. De acordo com Oliveira (2013) e Silva (2014), concentrações mais elevadas de bioadsorvente, promovem um maior decaimento do metal a ser removido.

A cinética de adsorção é a representatividade da taxa de remoção do adsorvato na solução em relação ao tempo, determinando a velocidade do processo de adsorção (PINO, 2005). O estudo da cinética de adsorção do Cr (VI) foi realizado até 1440 minutos, com leituras a cada 15 minutos iniciais, uma com 900 minutos e outra última com 1440 minutos. A Figura (6) mostra a remoção de Cr (VI) ao longo do tempo, utilizando os modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem. Observou-se que a maior adsorção de Cr (VI) ocorreu nos 30 primeiros minutos de reação que prosseguiu tendo um aumento de decaimento de cromo até o tempo de 150 minutos. Depois deste período não houve mais adsorção como mostrado nos tempos de coleta de 900 e 1440 minutos, o que sugere um fenômeno de dessorção ocorrido no meio reacional.

Ao analisar os dados, nota-se que até 150 minutos, os dois modelos cinéticos apresentaram o mesmo comportamento, porém, em 900 minutos e 1440 minutos, o comportamento se distingue, indicando que o modelo de pseudoprimeira ordem é o mais

eficiente, devido a melhor linearização e $R^2 = 0,97$, superior ao de pseudosegunda ordem ($R^2 = 0,81$).

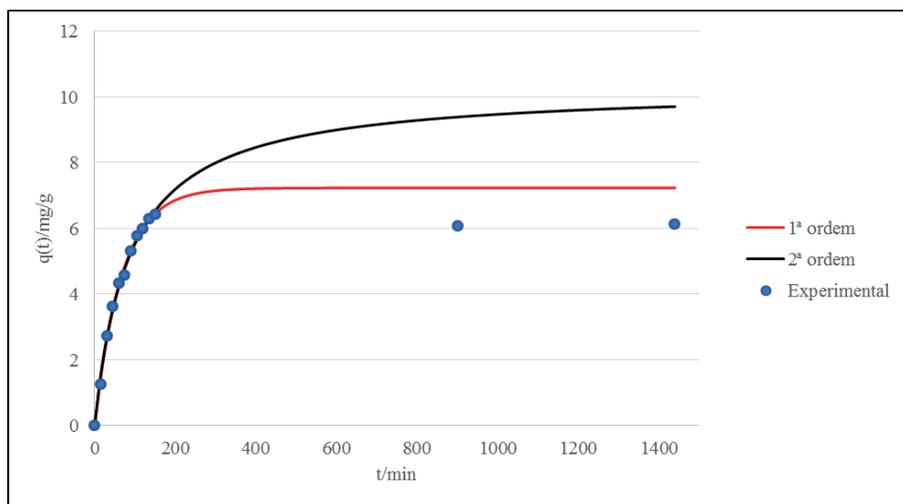


Figura 6. Cinética de decaimento da concentração de Cr (VI), realizada com a farinha ativada (FA) na concentração de 2,0 g. (Fonte: Próprios autores.)

Durante o experimento, observou-se que as amostras de 2,0 g de FA, de ambas as granulometrias, apresentaram uma certa viscosidade com o passar do tempo, isso se deve provavelmente ao fato de o material orgânico ter se intumescido com a água presente no meio e geleificado devido às fibras solúveis e os polissacarídeos presentes na casca da laranja (CLEMENTE et al., 2012). Este processo pode ter afetado o contato com os grupos funcionais do bioadsorvente e colaborado para o fenômeno de dessorção observado ao final da cinética.

De acordo com a cinética, a redução total de Cr (VI) foi de 74,40% até 150 minutos, indicando a viabilidade do processo de adsorção com o adsorvente oriundo da casca da laranja. De acordo com o trabalho de Carmo (2013), a remoção de cromo foi de 50% e 46% utilizando casca de coco e de jabuticaba, respectivamente. Teixeira e colaboradores (2021), obtiveram um resultado de aproximadamente 85,18%, utilizando biomassa proveniente de sementes de flamboyant.

Para avaliar a relação entre a superfície do adsorvente com o composto adsorvido no equilíbrio, foram determinadas as isotermas de adsorção a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich (TEIXEIRA et al., 2021). As Figuras 7 e 8 apresentam os modelos linearizados de Langmuir e Freundlich para todas as massas de FA, em ambas as granulometrias. Através das equações obtidas o R^2 mostrou que o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou por apresentar maior valor e consequentemente melhor linearização quando comparado ao modelo de Langmuir. O modelo de Langmuir, além de ter menor R^2 no comparativo das isotermas estudadas, apresentou resultados negativos no coeficiente

angular de sua reta, tanto para 10 quanto para 40 mesh, implicando em uma falha deste modelo matemático, aplicado aos dados obtidos no experimento, sendo assim, não pode ser utilizado. Esses resultados só seriam favoráveis caso C_e e q_e fossem diretamente proporcionais, ou seja, se quanto maior a concentração de Cr (VI) adsorvida por g de adsorvente maior o decaimento de Cr (VI).

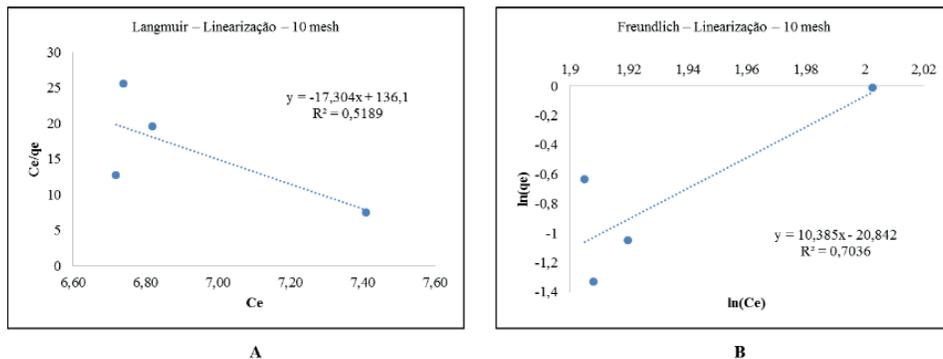


Figura 7. Isotherma de adsorção de Cr (VI) segundo o modelo de Langmuir para a farinha ativada de casca de laranja (FA) com granulometria de 10 mesh (A) e segundo o modelo de Freundlich para FA de 10 mesh (B). (Fonte: Próprios autores.)

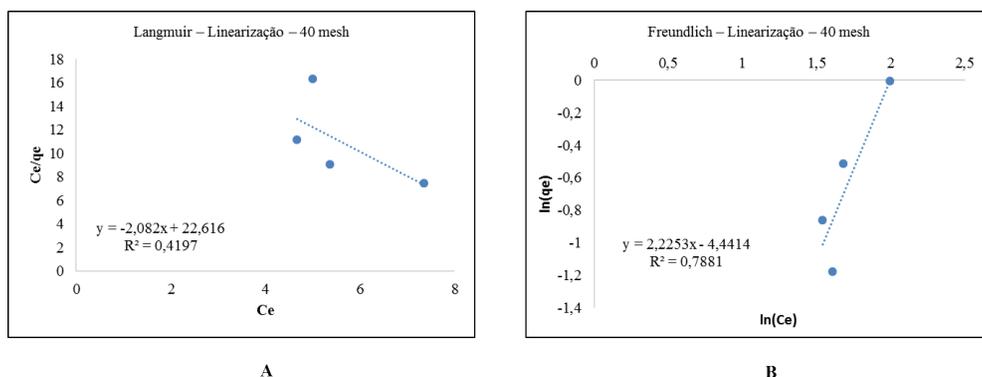


Figura 8. Isotherma de adsorção de Cr (VI) segundo o modelo de Langmuir para a farinha ativada de casca de laranja (FA) com granulometria de 40 mesh (A) e segundo o modelo de Freundlich para FA e 40 mesh (B). Fonte: Próprios autores.

Por meio da análise dos modelos matemáticos utilizados para as isothermas e para o estudo da cinética, percebeu-se que após o período de 150 minutos, acontece o fenômeno de dessorção no sistema. Este resultado, baseado no aspecto visual da alíquota que foi realizada a leitura espectrométrica, sugere uma possível ocorrência de alteração do material adsorvente, ocasionando em uma mudança das propriedades físico-químicas do meio, pois foi notado um aumento da viscosidade da solução com o decorrer da reação.

Após as análises da cinética, dos modelos aplicados para as isothermas e as alterações observadas no meio reacional, conclui-se que possivelmente a reação possa

ter alcançado o equilíbrio em um momento anterior a 1440 minutos, e que isso pode ter afetado o meio onde havia maior quantidade de bioadsorvente. Conforme mostrado nas isotermas de adsorção, o valor mais elevado que ocorreu com 0,5 g de adsorvente. No entanto, não exclui a hipótese que uma maior quantidade de bioadsorvente presente no meio pode favorecer uma maior redução de Cr (VI).

5 | CONCLUSÃO

A biomassa da casca da laranja apresenta capacidade adsorviva e a ativação química ácida, conferiu ao material um aumento na área superficial, melhorando a adsorção de Cr (VI). A redução máxima de Cr (VI) foi 74,4% em um tempo de 150 minutos para 2g de FA de 40 mesh, indicando que esse material pode ser utilizado como adsorvente, além de apresentar baixo custo, sendo considerado como resíduo industrial. Desta forma, a casca de laranja torna-se uma opção alternativa viável ao gerenciamento de resíduos de forma sustentável.

Deve-se levar em consideração o fato de que em 900 e 1440 minutos, foi observado um efeito de dessorção do Cr (VI), provavelmente, isso ocorreu devido ao aumento da viscosidade, observada de forma visual. Portanto, sugere-se para trabalhos futuros, que sejam realizados experimentos de cinética em um menor intervalo de tempo, para investigar se o equilíbrio reacional em um menor tempo de interação e assim, otimizar as condições do método proposto.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Universidade São Francisco por ceder seus laboratórios e a equipe técnica do laboratório, por todo suporte e auxílio necessário. À empresa do ramo alimentício de que doou as cascas de laranja utilizadas ao estudo. À Gabriela Ferri pelo auxílio quanto às informações sobre a laranja e, por fim, à empresa SurTec do Brasil, que permitiu realizar as análises em seu equipamento MP-AES.

REFERÊNCIAS

ANNADURAI, A., Juang, R.S., Lee, D.J., 2003, **Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels**, Water Science and Technology, Oxford, Vol. 47, pp. 185-190.

ANTONETTI, E. et al., 2021, **Análise dos processos de cromagem, niquelagem, zincagem e estanhagem**. Brazilian Journal of Development, Curitiba, v. 7, n. 10, p. 96828-96839.

CAVALCANTE JR, C. L., 1998, **Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial**. Tese submetida ao concurso público para Professor Titular do Departamento de Engenharia Química da UFC – Universidade Federal do Ceará, T CAVA Sepa R 0001, , 188p

CLEMENTE, E., Flores, A. C., Rosa, C. I. L. F., & Oliveira, D. M., 2012. **Características da farinha de resíduos do processamento de laranja**. RECEN-Revista Ciências Exatas e Naturais, 14(2), 257-269.

COSTA, F.; Silva, A.; Carvalho, E.; Silva, V.; Lima, L., 2012, **Uso da casca da banana como bioadsorvente em leito diferencial na adsorção de compostos orgânicos**. Encontro Nacional de Ciência, Educação e Tecnologia, p.1-8.

DA ROSA, M. C., 2019. **Influência da temperatura e da composição química do banho de cromo sobre as propriedades do revestimento de cromo duro**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil.

DE SOUZA, J. V. T. M.; Massocatto, C. L.; Diniz, K. M.; Tarley, C. R. T.; Caetano, J.; Dragunski, D. C., 2012. **Adsorção de cromo (III) por resíduos de laranja in natura e quimicamente modificados**. v. 33, n. 1, p. 03-16.

DO CARMO, T. S., 2013. "Biossorção de cromo hexavalente em cascas de frutas". Tese (Mestrado), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Brasil.

DOS SANTOS. Cruz, W. R., & Lima, Á. S., 2016. **Remoção De Íons De Bário Em Meio Aquoso Utilizando Casca De Laranja Como Adsorvente**. Tese (Mestrado), Universidade Tiradentes, Aracaju, Brasil.

DUBPERNELL, G., 2013. **Electrodeposition of chromium from chromic acid solutions**. Elsevier.

GONÇALVES, R., Medeiros, I. D., Gomes, K. C., Oliveira, A., & Galvão, G. (2019). **Efeitos Do Pós-Tratamento Térmico Em Superfícies Seletivas À Base De Óxidos De Cromo Obtidas Pelo Processo De Eletrodeposição**. ENCICLOPÉDIA BIOSFERA, 16(29).

HAMADI, N. K. et al., 2001. **Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust**. Chemical Engineering Journal, v. 84, n. 2, p. 95-105.

INGLEZAKIS, V. J.; Fyrillas, M. M.; Park, J., 2018. **Variable diffusivity homogeneous surface diffusion model and analysis of merits and fallacies of simplified adsorption kinetics equations**. Journal of hazardous materials, v. 367, n. 5, p. 224-245.

KURNIAWAN, T. A.; Chan, G. Y. S.; Lo, W. H.; Babel, S., 2006. **Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals**. Science of the Total Environment, Amsterdam, v. 366, p. 409-426.

LUZ, A. B.; Sampaio, J. A.; França, S. C. A., 2010. **Tratamento de Minérios**. 5 ed. Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia Mineral, p.946.

MARTINS, W. A.; De Oliveira, A. M. B. M.; De Moraes, C. E. P.; De Oliveira Coelho, L. F.; De Medeiros, J. F., 2015. **Reaproveitamento de resíduos agroindustriais de casca banana para tratamento de efluentes**. Pombal - PB: Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento, v.10, n.1, p.96-102.

Marin, P., Borba, C. E., Módenes, A. N., de Oliveira, S. P. D., Figueiredo, L. S., & Passaia, N., 2015. **Avaliação do efeito da temperatura, ph e granulometria do adsorvente na adsorção do corante azul reativo 5g**. Engvista. 17(1), 59-68.

MELLA, B., 2013. **Remoção de cromo de banhos residuais de curtimento através de precipitação química e eletrocoagulação**. 106f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil.

Montanher, C. C., de Camargo Coradin, D., & Fontoura-da-Silva, S. E. (2007). **Avaliação parasitológica em alfaces (*Lactuca sativa*) comercializadas em restaurantes self-service por quilo, da cidade de Curitiba, Paraná, Brasil**. Estudos de Biologia, 29(66).

MOREIRA, D., 2010. **Desenvolvimento de Adsorventes Naturais para Tratamento de Efluentes de Galvanoplastia**. 79f. Dissertação (Mestrado), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

MOREIRA, S. A., 2008. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo**. 151 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

NASCIMENTO, J. D. L.; Magalhães, G. A.; Portela, R. R.; Sousa, V. D. O.; Buarque, P. M. C.; Oliveira, M. D. S.; Moura, C. P. D., 2019. **Aplicação de processo adsorptivo para dessulfurização de combustíveis utilizando fibra de coco como adsorvente**. Matéria (Rio de Janeiro), v. 24, 2019.

NASCIMENTO, R. F. et al., 2014. **ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária. 256 p.

OLIVEIRA, R. F., 2013. **Estudo da adsorção de cromo hexavalente em altas concentrações**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

PINO, G.A.H., 2005. **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (cocos nucifera)**. DISSERTAÇÃO (MESTRADO) – PUC-RIO. RIO DE JANEIRO.

PONTES, H. de A., 2000. **Tratamento líquido de efluentes de galvanoplastia**. Paraná: Departamento de Engenharia Química.

PORPINO, KKP., 2009. **Biossorção de ferro (II) por casca de caranguejo**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Brasil.

RAMALHO, R., 2012. **Introduction to wastewater treatment processes**. Elsevier.

SALLET, K. T.; Chiquim, M. S.; Abaide, E. R., 2018. **Avaliação da capacidade de adsorção de corante azul de metileno utilizando casca de banana in natura como biossorvente**. 12º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Gramado-RS.

SILVA, N. C. R., 2014. **Utilização da casca de banana como biossorvente para a adsorção de chumbo (II) em solução aquosa**. 42f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, Brasil.

TEIXEIRA, T. M.; Landuci, C. C.; Koga, R. Y.; Da Costa, F. B. G. R.; Vicente, J. G. P., 2021. **Bioadsorção do cromo hexavalente através da biomassa da semente de flamboyant**. Journal of Innovation and Science: research and application, v. 1, n. 1, p.1- 9.

UCUN, H.; Bayhana, Y. K.; Kaya, Y.; Cakici, A.; Algur, O. F., 2003. **Biosorption of lead (II) from aqueous solution by cone biomass of Pinus sylvestris**. Desalination, v. 154, n. 3, p. 233-238.

VIEIRA, R. H.; Volesky, B., 2000. "Biosorption: a solution to pollution?" .International microbiology, v. 3, n. 1, p. 17-24.

WIEDERHOLT, W., 1965. **The Chemical Surface Treatment of Metals**. In: R. Draper, Editor, pp. 145–179. Teddington.

XAVIER, L. O. et al., 2016. **Avaliação da farinha da casca de banana como adsorvente para Al³⁺**. Instituto Federal Santa Catarina, Santa Catarina.