



REMOÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE EM SOLUÇÕES AQUOSAS SINTÉTICAS UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO

Leonardo H. de OLIVEIRA¹; Ludmila B.Z de OLIVEIRA²; Eduarda M. D. FRINHANI³

¹Professor Doutor na Universidade do Oeste de Santa Catarina - UNOESC

²Graduada em Engenharia Química pela Universidade do Oeste de Santa Catarina - UNOESC

³Professora Doutora na Universidade do Oeste de Santa Catarina - UNOESC

leonardo.oliveira@unoesc.edu.br

Palavras-Chave: Adsorção, Metais Pesados, Modelos de Isotermas

Introdução

Metais pesados são elementos com densidade superior a 6 g/cm³, geralmente situados nas regiões centrais da tabela periódica. Elementos como cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobre (Cu), cromo (Cr), mercúrio (Hg), níquel (Ni) e zinco (Zn) são classificados como metais pesados devido à sua alta toxicidade e potencial de contaminação ambiental, sendo comumente encontrados como impurezas em diversos processos industriais (Moreira, 2007).

A intoxicação humana por metais pesados manifesta-se por sintomas específicos e um quadro clínico característico. O cromo hexavalente, por exemplo, é altamente tóxico e pode causar danos significativos aos rins e ao sistema respiratório. Os mecanismos de toxicidade envolvem a formação de complexos entre íons metálicos e grupos funcionais de enzimas, inibindo processos biológicos essenciais, bem como a interação com membranas celulares, alterando sua estrutura e comprometendo o transporte de íons vitais como Na⁺, K⁺ e Cl⁻, além de outras substâncias orgânicas necessárias à manutenção das funções celulares (Amorim, 2000).

O cromo (Cr) é o primeiro elemento do grupo VI B na tabela periódica, possui número atômico 24 e massa atômica de 51,99u. O mesmo apresenta uma variedade de estados de oxidação, que podem variar de +1 a +6. É importante ressaltar que os compostos de cromo no estado hexavalente são considerados cancerígenos (APHA, 2005). Diante disso, o processo de adsorção tem sido amplamente investigado como uma alternativa eficaz, com ênfase na busca por novos materiais com propriedades adsorventes aprimoradas.

A adsorção é um processo de transferência de massa que analisa a capacidade de determinados sólidos em concentrar substâncias presentes em líquidos ou gases em sua superfície, facilitando a separação dos componentes desses fluidos. À medida que os componentes são adsorvidos, eles se acumulam na superfície externa do sólido. Quanto maior a área superficial disponível por unidade de massa do adsorvente, mais eficiente será o processo de adsorção (Nascimento, 2014). Nesse processo, o material que realiza a adsorção é denominado adsorvente, enquanto a substância que é adsorvida é chamada de adsorbato. Ocorre então um equilíbrio dinâmico entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e aquelas que estão sendo liberadas pela superfície do adsorvente (Matos, 2015).



O adsorvato pode se aderir à superfície do adsorvente de duas maneiras distintas: por adsorção física (ou fisissorção) e por adsorção química (ou quimissorção). Na adsorção física, o adsorvato se conecta à superfície do adsorvente através de interações fracas, semelhantes às forças de Van der Waals. Esse processo é reversível, permitindo a regeneração do adsorvente. Já na adsorção química, o processo é irreversível e envolve interações mais fortes, por meio de ligações químicas. Durante esse processo, são envolvidas altas energias de adsorção, e as ligações se formam pela transferência de elétrons entre o soluto e a superfície do adsorvente (Barbosa, 2017).

As propriedades do adsorvente que precisam ser avaliadas para sua aplicação incluem dureza, área superficial específica, porosidade, tamanho das partículas, densidade, resistência a uma ampla gama de variáveis do processo na solução (como temperatura e pH) e teor do solvente, entre outras (Amorim, 2000).

O carvão ativado, também conhecido como carvão ativo, é um carvão tratado que resulta em um material com grande área superficial. Esse produto, um material carbônico e poroso, é indicado para aplicações tanto em meios líquidos quanto gasosos. Devido à sua estrutura rígida, o carvão ativado permite regenerações sucessivas, o que contribui para a economia das operações em leitos (Matos, 2015).

Uma das vantagens dos processos de adsorção é a utilização de adsorventes naturais obtidos a partir de resíduos agrícolas e subprodutos industriais. Isso se deve à disponibilidade, baixo custo e aproveitamento desses materiais (Barbosa, 2017).

A quantificação da captura de espécies metálicas pode ser calculada por meio de isotermas, onde uma quantidade específica da espécie é adsorvida pelo material sólido, estabelecendo um equilíbrio com a quantidade não adsorvida presente na solução (Moreira, 2007). A palavra "isoterma" está relacionada ao fato de que os ensaios são conduzidos em temperatura constante, ou seja, em condições isotérmicas (Nascimento, 2014).

O objetivo da presente pesquisa foi determinar experimentalmente o percentual de remoção de cromo hexavalente em soluções sintéticas com concentrações variando entre 0,1 e 1 mg/L, utilizando o carvão ativado como adsorvente em sistema batelada.

Material e Métodos

A pesquisa experimental foi conduzida conforme o procedimento 3500-Cr B Método Colorimétrico, descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Inicialmente, foi preparada uma solução estoque de 500 mg/L, dissolvendo 0,1414 g de dicromato de potássio (pré-secado seco por 2 horas a 100 °C) em 100 mL de água destilada. A solução estoque foi então diluída para obter uma solução padrão com concentração de 1 mg/L.

Para a preparação do indicador difenilcarbazida, pesou-se 0,1250 g de 1,5-difenilcarbazida e diluiu-se em 25 mL de acetona PA. Vale ressaltar que a solução foi preparada no mesmo dia dos experimentos, devido à rápida oxidação do indicador, que comprometeria sua eficácia se armazenado por longos períodos.

O carvão ativado utilizado como adsorvente passou por um tratamento prévio de lavagem e secagem, com o objetivo de eliminar impurezas. Após esse procedimento, o material foi peneirado para separar as partículas de acordo com a granulometria desejada, sendo utilizada a malha de 28 Tyler nos ensaios.



A curva de calibração foi construída utilizando 10 pontos, com concentrações variando de 0,1 a 1 mg/L. A absorbância foi medida em um espectrofotômetro UV-Visível Espectroquant Pharo 300®, utilizando uma cubeta de plástico com caminho óptico de 1 cm e comprimento de onda de 540 nm.

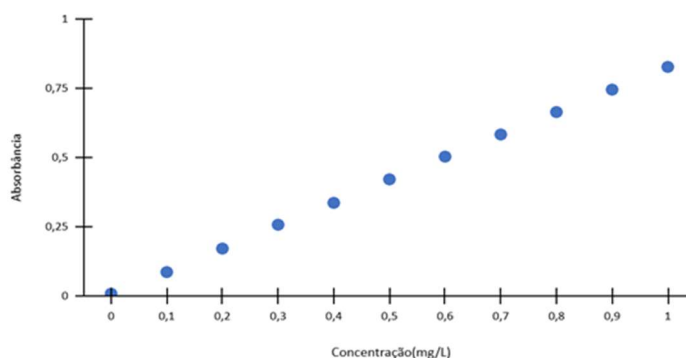
Para os testes de cinética de adsorção, preparou-se 8 frascos Erlenmeyer contendo 100 mL de uma solução de $K_2Cr_2O_7$ com concentração de 1 mg/L. Em cada Erlenmeyer, adicionou-se 0,1 g de carvão ativado. Os frascos foram então colocados em um agitador orbital com banho-maria da marca Quimis®, mantendo uma temperatura constante de 25 °C. As primeiras 7 amostras foram coletadas em intervalos de 60 minutos e a oitava amostra foi retirada após 120 minutos.

As amostras foram analisadas no espectrofotômetro (Espectroquant Pharo 300®). A capacidade de adsorção no decorrer do tempo, também chamado de tempo de contato, foi calculada, bem como os percentuais de remoção. Para os ensaios de isotermas de adsorção, os quais avaliam a capacidade de adsorção em diferentes concentrações de equilíbrio, foram preparados sete frascos Erlenmeyer, contendo 100 mL de solução de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) nas concentrações de 0,2; 0,3; 0,4; 0,6; 0,7; 0,8 e 1 mg/L. Para cada frasco, adicionou-se 0,1 g de carvão ativado. As amostras foram mantidas sob agitação constante em agitador orbital com banho-maria (marca Quimis®), à temperatura controlada de 25 °C, durante 420 minutos. Ao final dos experimentos de cinética e isoterma, após o tempo de contato, as soluções eram separadas do carvão ativado, o pH era ajustado para faixa de $2 \pm 0,5$, e então, eram adicionados 2 mL da solução de difenilcarbazida, seguido da leitura no espectrofotômetro.

Resultados e Discussão

O gráfico 1 apresenta a curva de calibração obtida no experimento.

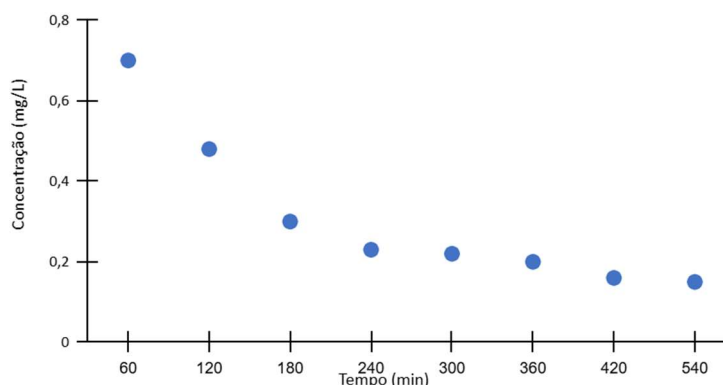
Gráfico 1- Curva analítica para o cromo hexavalente (0,1 a 1 mg/L)



O resultado da curva analítica apresentou um R^2 próximo a 1. Isso significa que a relação entre absorbância e concentração é bastante linear e confiável. Assim, pode-se começar os testes de cinética de adsorção.

O gráfico 2 apresenta a eficiência de remoção de cromo hexavalente em função do tempo de contato entre a solução e o carvão ativado.

Gráfico 2- Concentração final de Cr VI em função do tempo

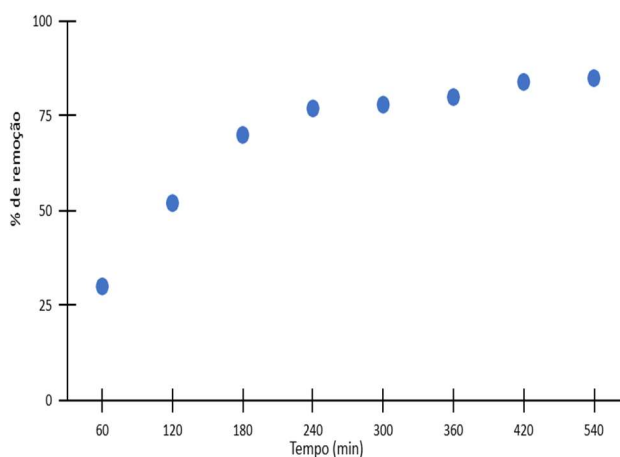


Observa-se uma diminuição acentuada da concentração nos primeiros 60 a 180 minutos, com valores caindo de 0,70 mg/L para cerca de 0,30 mg/L. Esse comportamento evidencia uma fase inicial rápida de adsorção, atribuída à grande disponibilidade de sítios ativos na superfície do adsorvente.

Entre 240 e 540 minutos, a taxa de adsorção se estabiliza, indicando que o sistema caminha para o equilíbrio. A concentração de Cromo (VI) atinge valores em torno de 0,15 mg/L, o que sugere a saturação parcial dos sítios de adsorção ou limitação difusional no interior dos poros do carvão ativado.

O gráfico 3 apresenta a cinética de adsorção em termos da remoção (%) de Cr VI.

Gráfico 3 - Remoção de cromo (VI)

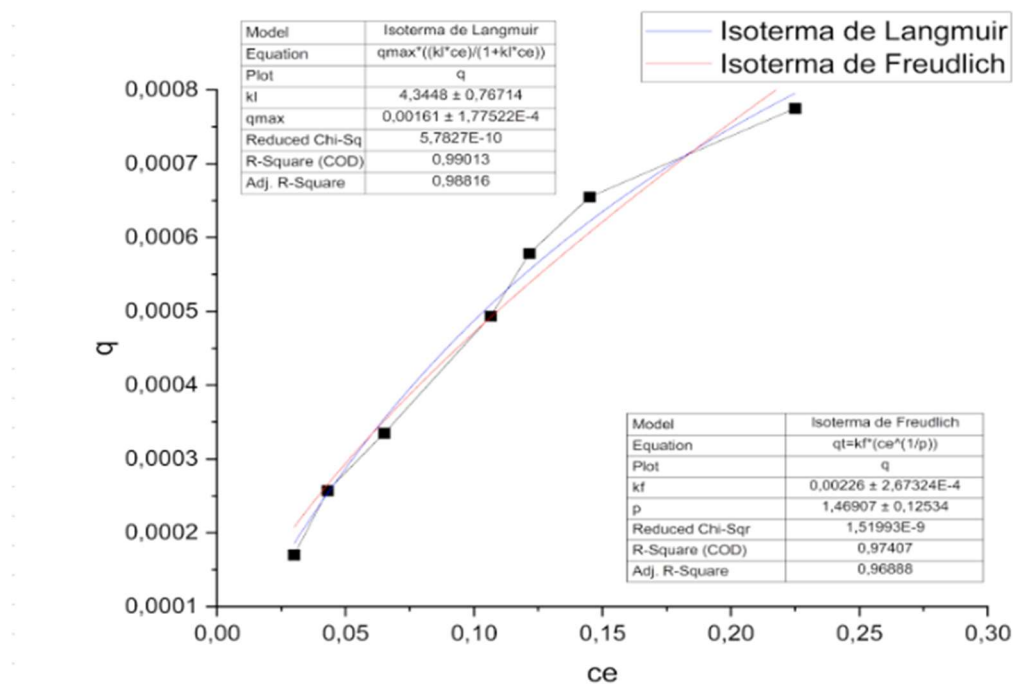


Nota-se um aumento significativo da eficiência nos primeiros 180 minutos, atingindo aproximadamente 70% de remoção. Esse resultado evidencia a etapa inicial rápida observada no gráfico 2, associada à elevada disponibilidade de sítios ativos no carvão ativado. Após esse período, a taxa de remoção se estabiliza gradualmente, com valores próximos de 85% ao final de 540 minutos, o que indica a aproximação do equilíbrio do sistema. Esse comportamento é característico de processos de adsorção em batelada, nos quais a velocidade de remoção diminui

à medida que os sítios ativos vão sendo ocupados e a diferença de concentração entre a fase líquida e o adsorvente diminui.

A análise das isotermas de adsorção permite avaliar o mecanismo de interação entre o adsorvato Cr VI e o adsorvente carvão ativado, bem como estimar parâmetros importantes como capacidade máxima de adsorção e tipo de superfície do material. O gráfico 4 apresenta o ajuste dos dados experimentais aos modelos de Langmuir e Freundlich.

Gráfico 4 - Isotermas de adsorção do Cromo (VI), a 25 °C.



Os dados experimentais foram analisados utilizando o software Origin®, e os resultados indicaram que a isoterma de Langmuir apresentou o melhor ajuste estatístico aos dados, com um elevado coeficiente de determinação ($R^2 = 0,99013$), indicando que o mecanismo de adsorção ocorre em monocamada sobre uma superfície homogênea. A capacidade máxima de adsorção (q_m) obtida foi de 0,00161 mg/g, evidenciando a eficiência do carvão ativado na remoção de Cr(VI) em solução aquosa. Embora o modelo de Freundlich também tenha apresentado um bom ajuste ($R^2 = 0,97407$), a superioridade do modelo de Langmuir sugere que o processo ocorre predominantemente por adsorção uniforme monocamada.

Conclusões

Este estudo destaca que a eficiência da adsorção depende de fatores como pH, tempo de contato e características do adsorvente. A pesquisa enfatiza a adsorção como uma alternativa econômica e eficiente para o tratamento de águas residuais, especialmente em indústrias onde a contaminação por Cr(VI) é uma preocupação. Estudos futuros devem se concentrar na regeneração com carvão ativado e sua aplicação em amostras reais de águas residuais para aumentar a sustentabilidade e a viabilidade.



Agradecimentos

Os autores agradecem ao programa UNIEDU pela concessão da bolsa de pesquisa prevista no Art. 170 da Constituição do Estado de Santa Catarina.

Referências

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21. ed. Washington, DC: American Public Health Association, 2005.

AMORIM, W. B. **Estudo do processo de dessorção de cromo hexavalente presente em algas marinhas provenientes do processo de bioadsorção**. 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

BARBOSA, A. R. S. S. **Caracterização e aplicação na remoção de cromo hexavalente de um bioadsorvente obtido de endocarpo de *Spondias purpurea***. 2017. Tese (Doutorado) – Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, RN, 2017.

MATOS, S. P. **Operações unitárias: fundamentos, transformações e aplicações dos fenômenos físicos e químicos**. São Paulo: Érica, 2015.

MOREIRA, A. S. **Bioadsorção utilizando alga marinha (*Sargassum* sp.) aplicada em meio orgânico**. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2007.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267>. Acesso em: 13 jul. 2023.