

REMOÇÃO DE CROMO POR BIOSÓLIDO: TRATAMENTO DE EFLUENTE DE CURTUME

DOI: 10.19177/rgsa.v8e12019730-752

Guilherme Junqueira Jeronimo¹
Giselle Marcelino de Lima², Alexandre de Faria Lima³
Andréia Marega Luz⁴, Deusmaque Carneiro Ferreira⁵

RESUMO

O metal cromo, presente em rejeitos das indústrias de couro, quando descartado de modo inadequado, ocasiona severos danos à saúde humana e ao equilíbrio ambiental. O objetivo do presente estudo foi otimizar o processo de bioadsorção de cromo de resíduos de curtume empregando o biossólido em sistema de fluxo contínuo. O biossólido de uma estação de tratamento de esgoto foi empregado como material bioadsorvente em sistema de filtros com fluxo contínuo. As análises de remoção de cromo foram realizadas em diferentes variações de pH, massa do bioadsorvente e tempo de processamento. A otimização do processo ocorreu em pH 4,30, tempo superior a 2 horas, 2,93 gramas de biossólido com remoção de cromo superior a 90% em sistema de fluxo contínuo. As isotermas de Freundlich revelaram adequação do processo à adsorção física. Trata-se, portanto, de um método alternativo, renovável, de fácil aplicação, eficiente, podendo ser empregado juntamente com os processos clássicos em tratamento de efluente de curtume.

Palavras-chave: Bioadsorção. Metal tóxico. Filtração. Fluxo contínuo.

¹ Engenheiro Ambiental pela Universidade Federal do Triângulo Mineiro-UFTM. Pós-Graduação em Gestão Ambiental pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Triângulo Mineiro. Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental-UFTM. E-mail: guijunj@hotmail.com

² Engenheira Química pela Universidade Federal do Triângulo Mineiro-UFTM. E-mail: gisam_lima@yahoo.com.br

³ Graduação em Química pela Universidade de Uberaba. Pós-Graduação em Análises Químicas pela Universidade de Franca. Mestre e Doutor em Química na área de concentração de Química Analítica pela Universidade Federal de Uberlândia-UFU. Professor da Universidade de Uberaba. E-mail: alexandredefarialima@gmail.com

⁴ Graduação em Ciências Biológicas e Engenharia Ambiental pela Universidade de Uberaba. Mestra em Ciência e Tecnologia Ambiental pela Universidade Federal do Triângulo Mineiro-UFTM. Professora da Universidade de Uberaba. E-mail: andreiamaregaluz@gmail.com

⁵ Graduação em Química pela Universidade de Uberaba. Mestre e Doutor em Química na área de concentração em Eletroquímica Aplicada pela Universidade Federal de Uberlândia-UFU. Professor Adjunto da Universidade Federal do Triângulo Mineiro-UFTM. Professor permanente dos Programas de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental e do Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica da UFTM. E-mail: deusmaque.ferreira@uftm.edu.br

1 INTRODUÇÃO

A poluição ambiental é um assunto de interesse público em todo o mundo, principalmente devido às emissões de esgotos industriais, visto seu aumento devido ao crescimento industrial (MAGRO et al., 2013). Entre as diferentes fontes de emissão, os curtumes ganham relevância, uma vez que processam 5,5 milhões de metros quadrados de couro no mundo, sendo o Brasil o quarto maior processador de couro mundial (ABER et al., 2010; ABQTIC, 2013).

Segundo a Associação Brasileira dos Químicos e Técnicos da Indústria de Couro (ABQTIC), considerando apenas couros bovinos, o Brasil exportou 3,2 milhões de unidades de couro para China, Itália, Estados Unidos, entre outros, apenas em maio de 2013 (ABQTIC, 2013).

Os curtumes são indústrias transformadoras de couro, subproduto da produção de carne bovina, que após uma série de processos, viabilizam um produto final estável e imputrescível. Em geral, esse processo é dividido em ribeira, curtimento e acabamento, realizados por meio de operações físicas e químicas (SANTOS; SEHNEM; FREITAS, 2015).

As operações físicas condizem às lavagens ocorridas nos processos de ribeira e acabamento. No primeiro, obtêm-se resíduos provenientes da mistura da água com sangue, gordura, pelos e proteínas. No segundo, geram resíduos químicos, provenientes do processo de curtimento, devido à utilização de sulfato de cromo trivalente, entre outros de difícil remediação (SILVA; SANTOS, 2016).

Pacheco (2005) afirma que, para cada 250 kg de couro produzido, tem-se 730 kg de resíduos sólidos e 40 m³ de efluentes líquidos. Em ambos, é possível verificar a presença de 4 e 6 kg de cromo, respectivamente (RODRIGUES; SOUZA; SOUSA, 2010).

O cromo é um elemento químico bioativo e tem importante função metabólica para a glicose, apresentando-se nos estados de oxidação de 0 a +6, sendo o cromo trivalente (Cr³⁺) e o hexavalente (Cr⁶⁺) suas formas mais estáveis (RODRIGUES; SOUZA; SOUSA, 2010; FREITAS; MELNIKOV, 2006). O cromo trivalente é essencial ao organismo, quando absorvido em pequenas quantidades, sendo tóxico apenas em grandes quantidades. O cromo hexavalente apresenta efeito acumulativo no

organismo, ocasionando problemas neurológicos e funcionais, além de ser cancerígeno e letal, mesmo em pequenas quantidades (ALVES; BARBOSA, 2013).

O sulfato de cromo III hidratado ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) é utilizado de 80 a 90% na produção de couro curtido, devido às suas propriedades colágenas por meio de interações com os grupos carboxilas do couro, tornando o produto não biodegradável e tóxico para microrganismos (TEIXEIRA et al., 2015).

A resolução nº 357 de 17 de março de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) permite uma concentração máxima de $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$ de cromo total em águas doces. Isso corrobora com a necessidade de um eficiente tratamento dos resíduos de curtume, elevados teores de cromo, previamente ao descarte. Existem diversos tratamentos que podem ser empregados nos efluentes com metais tóxicos, como precipitação química, filtração por membranas e processos de adsorção utilizando convencionalmente o carvão ativado, zeólitas. Tais processos exigem grandes investimentos em equipamentos, controle operacional e manutenção, inviabilizando-os economicamente (FREITAS; MELNIKOV, 2006).

Os biossólidos, em virtude de suas propriedades físico-químicas, são biossorventes promissores para o tratamento de efluentes contaminados com metais tóxicos. Esses materiais apresentam grupos funcionais em suas estruturas, como as carboxilas dos ácidos orgânicos e as hidroxilas fenólicas, pH superior aos pontos de equivalência, são ligantes aniônicos com sítios de sorção para os cátions dos metais na solução do efluente (SILVA; RAMOS, 2008).

Os biossólidos são materiais obtidos após tratamento biológico do lodo das Estações de Tratamento de Esgoto (ETE), com composição variando de acordo com a densidade populacional, urbanização, hábitos sanitários do município, condições do ambiente, estações do ano e do sistema de tratamento de esgoto (BASTOS et al., 2012).

A viabilidade de uso do biossólido como biossorvente provém da estimativa produtiva. No ano de 2015, a região metropolitana de São Paulo gerou aproximadamente 286 mil toneladas anuais em base seca de lodo (MORAES NETO; ABREU; MURAOKA, 2007). Essa prática contribuirá para redução da quantidade de lodo alocado em aterros. O biossólido também pode ser utilizado na agricultura, norteado pela resolução CONAMA 375/06, define critérios e procedimentos para o seu

uso agrícola, definindo limites para substâncias potencialmente tóxicas e critérios para liberação dos resíduos (RIGO et al., 2014).

A biossorção de metais consiste na utilização de biomassa ou de microrganismos ativos ou inativos pelo contato sólido-líquido para remoção de metais, como o cromo (MAGRO et al., 2013). Neste processo, a fase sólida é o biossorvente e a fase líquida o adsorvato que, em geral, é a solução que contém os íons metálicos dissolvidos (MÓDENES et al., 2013). A biossorção é um processo passivo e acontece continuamente até o estabelecimento do equilíbrio entre as concentrações do adsorvente e do adsorvato, gerada pela afinidade química (quimissorção) ou eletrostática (fisissorção) do biossorvente pelas espécies do adsorvato (MÓDENES et al., 2013).

O referido processo apresenta baixo custo operacional, devido ao baixo custo do biossorvente, oriundo de produtos residuais e com a possibilidade de regeneração do mesmo (GONÇALVES, 2009). Silva et al. (2014) afirmam que esse processo permite a remoção dos metais com baixo tempo de operação.

Vale ressaltar que variáveis como pH da solução, a capacidade de troca catiônica (CTC), carga superficial do adsorvente, temperatura, concentração e granulometria da biomassa e presença de outros íons metálicos na solução podem afetar o processo de biossorção (VOLESKY, 2004). Dessa forma, Colla et al. (2014), salientam a importância da otimização das variáveis citadas anteriormente, permitindo remoções superiores no processo de biossorção.

Para fins quantitativos, a biossorção pode ser avaliada por meio das isotermas de adsorção, representadas por equações ou gráficos, que demonstram a quantidade de metal que é adsorvido por unidade de massa de biossorvente e a concentração de metal em solução no equilíbrio, em dada temperatura (VOLESKY, 2004). Em geral, dois modelos são tradicionalmente utilizados: o modelo de Langmuir e o modelo de Freundlich (GONÇALVES, 2009).

No modelo proposto por Langmuir, o fenômeno de adsorção em uma superfície homogênea tem um número fixo de sítios disponíveis para a adsorção, formando uma camada superficial monomolecular, ou seja, sistema ideal (SHESHMANI; ASHORI; HASANZADEH, 2014; VOLESKY, 2004). Quando os dados experimentais não se ajustam ao modelo de Langmuir, significa admitir que a adsorção não ocorra em monocamadas (GONÇALVES, 2009).

O modelo realizado por Freundlich mostra a relação empírica entre a quantidade de material adsorvido no adsorvente e a concentração final de material na solução (BARROS et al., 2005). Esse modelo considera a não uniformidade das superfícies reais apresentando uma distribuição exponencial dos mecanismos de ligação da adsorção (VOLESKY, 2004). Ambos os modelos descrevem a maioria dos dados de isotermas. Mas as isotermas também podem exibir padrões irregulares devido à natureza complexa dos biossorventes (GONÇALVES, 2009).

O objetivo do presente estudo foi otimizar um sistema de filtros em fluxo contínuo para a remoção de cromo total de resíduos de curtumes utilizando o biossólido como material biossorvente.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento do sistema de filtros contínuos em escala laboratorial e o preparo das amostras de biossólido foram realizados no Laboratório de Química do Instituto de Ciências Tecnológicas e Exatas da Universidade Federal do Triângulo Mineiro no período de janeiro a dezembro de 2017. A quantificação do cromo total em todos os experimentos foi realizada em Espectrofotômetro de Absorção Atômica (EAA) VARIAN SpectrAA 110, na empresa LabFert Análises Ltda, Uberaba-MG. A Tabela 1 apresenta a configuração operacional do EAA para determinação de cromo.

Tabela 1. Configuração operacional do EAA na determinação de Cromo

Parâmetro (unidade)	Lâmpada de Cromo
λ (nm)	357,9
Intensidade da Lâmpada (mA)	7,0
Replicatas por leitura	3
Tipo de Lâmpada	HCL*
Tipo da Chama	Ar-Acetileno
Ar (L.min ⁻¹)	10
Acetileno (L.min ⁻¹)	2,9
Curva de Calibração (mg.L ⁻¹)	2, 6, 10, 15 e 20

*HCL (*HollowCathodeLamp*) Lâmpada de cátodo oco.

A solução de cromo foi preparada a partir de uma solução de cromo de 1000 mg.L⁻¹ (Padrão rastreado pelo NIST) e adicionando solução de Britton Robinson (BRITTON; ROBINSON, 1931) para correção de pH.

2.1 Preparo do biossólido

O biossólido utilizado no presente estudo foi proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) localizada no município de Franca, São Paulo. As amostras de biossólidos foram estocadas, máximo de 30 dias, em frascos de polietileno a 4°C. Antes de cada experimento, o biossólido foi cominuído, peneirado e selecionado na faixa granulométrica de 710 a 850µm. A Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP), órgão responsável pela ETE, disponibilizou a caracterização do biossólido, com destaque ao carbono orgânico (234,75 mg.kg⁻¹) e as substâncias inorgânicas potencialmente tóxicas: Níquel (65,83 mg.kg⁻¹), chumbo (26,55 mg.kg⁻¹), cromo (14,12 mg.kg⁻¹) e arsênio (3,34 mg.kg⁻¹).

O efluente utilizado no trabalho foi cedido por um curtume localizado na cidade de Franca, São Paulo. No período de janeiro a dezembro de 2016 foram disponibilizados aproximadamente 20 L de efluentes, retirados na saída do processo de curtimento de couro. Esse material foi armazenado em frascos de polietileno a 4°C. Segundo informações técnicas concedidas pela empresa fornecedora do efluente, esse resíduo do curtume é composto basicamente de cloreto de sódio, ácido fórmico, ácido sulfúrico, mistura de ácidos dicarboxílicos, tiocianometiltiobenzotiazol, formiato de sódio e óxido de magnésio.

2.2 Planejamento experimental do sistema de filtro em fluxo contínuo

No intuito de reduzir o número de experimentos e o custo operacional do estudo, as variáveis e os efeitos de suas interações foram avaliados por meio de um planejamento composto central (PCC). O PCC foi composto por um planejamento fatorial (2ⁿ) com três variáveis (pH, massa do biossorvente e tempo de processamento), dois níveis, pontos axiais (alfa), ortogonais com três repetições no ponto central, totalizando 17 experimentos

No PCC a avaliação foi realizada através da resposta da eficiência de remoção de cromo total. A descodificação das variáveis foi feita empregando a equação 1.

$$X_n = \frac{X_{real} - X_{médio}}{\Delta X / 2} \quad (1)$$

Onde X_n corresponde a variável codificada, X_{real} a variável real, $X_{médio}$ o ponto central de cada variável, ΔX é a variação entre os níveis inferior e superior da variável real. O PCC obtido com o tratamento do programa *Statistic 7.0*.

Desenvolveu-se um sistema experimental de quatro filtros de fluxo contínuo ascendente, de leito fixo com seção circular de aproximadamente $1,77\text{cm}^2$, construídos de tubos de teflon com diâmetro interno de 1,50 cm e altura de 6 cm. O sistema foi instalado em um suporte de madeira com abraçadeiras de metal para a fixação dos filtros.

Para fixar o biossólido no interior dos filtros utilizou-se, em cada extremidade, esponja de poliuretano com 1,2 cm de diâmetro e 0,8 cm de altura. Os filtros foram interligados em série empregando mangueiras de silicone transparente com diâmetro interno de 4 mm. A transferência do efluente de curtume para a parte inferior do primeiro filtro foi realizada por uma bomba peristáltica VERDERFLEX, com pressão de aproximadamente 1 bar e vazão de $1\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. No sistema de reabastecimento, a bomba peristáltica foi interligada por uma mangueira de silicone de 4 mm de diâmetro a um bécquer de 1L (recipiente coletor do efluente após emergir na porção superior do quarto filtro).

Para realização do processo do PCC do sistema contínuo, cada cartucho recebeu a quantidade de massa de biossólido referente ao experimento com granulometria de 710 - 850 μm . O percentual de eficiência de remoção do cromo total foi obtido através da equação 2.

$$\% \text{ remoção de Cr} = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} * 100 \quad (2)$$

Em que C_0 é a concentração inicial de cromo da solução antes do processo de biossorção, C_f é a concentração final de cromo da solução no equilíbrio.

Depois de estabelecido as condições operacionais, diante das variáveis estudadas, foram realizadas análises em triplicatas nessa condição para verificar a eficiência de remoção. O bio sólido, após o processo de otimização, foi levado à estufa a 100 °C até a completa secagem. Na sequência, o bio sólido foi submetido ao processo de digestão ácida (abertura da amostra). Nesse procedimento 0,5 g de bio sólido foi transferido para um tubo de ensaio (25 mm x 250 mm) no qual foram adicionados 10 mL da solução digestora (mistura de ácido nítrico PA e ácido perclórico PA na proporção de 3:1). Nesse processo de preparo da amostra cada valor de temperatura (70, 100, 120, 140, 160, 180 e 210°C) foi mantido constante durante 30 minutos. Ao final do processo, com a amostra na temperatura ambiente, fez-se a transferência do material para um balão volumétrico de 25 mL e completou com água destilada. Na sequência, 15 mL da amostra foram transferidos para tubos (15 mL) e centrifugados em centrífuga de bancada (modelo KC4) a 3000 rpm durante 10 minutos, posteriormente, foi realizada a leitura no espectrofotômetro de absorção atômica com chama.

2.3 Isotermas de adsorção



Para a obtenção das isotermas de adsorção, foram realizados os experimentos de bioadsorção a temperatura constante, para o controle da temperatura utilizou-se uma câmara incubadora tipo BOD com capacidade de 120L, modelo SP-500/120-SPLABOR, regulada a 25 °C.

Segundo Arias et al. (2006), para verificar o processo de adsorção de um material sólido, em matriz complexa e heterogênea, o modelo de Freundlich se mostra geralmente superior ao modelo de Langmuir. Por essa razão, neste trabalho foi verificada a adsorção apenas pelo método de Freundlich.

Para obtenção das isotermas de Freundlich foram preparados 100 mL de soluções de esgoto com concentrações iniciais 387, 757, 1000 e 1400 mg L⁻¹ em pH de 4,5, 5,0 e 5,5. Para a realização dos experimentos, o sistema experimental foi alimentado com 1g de bio sólido em cada cartucho totalizando 4g de material bioadsorvente e 70 mL das soluções citadas em pH 4,5 e foram ciclados durante 60 minutos. Para as soluções com pH de 5,0, o mesmo processo foi repetido, porém foi adicionado 2 g em cada cartucho e o ciclo teve duração de 120 minutos. Para as

soluções com pH de 5,5 o sistema foi alimentado com 3 g de biossólido em cada cartucho e processado durante 180 minutos.

Após a finalização de cada ciclo, as soluções foram diluídas, assim como a porção restante das soluções de concentrações iniciais, na proporção de 0,1: 9,9 (resíduo: água) e foi realizada a leitura da concentração de cromo inicial (C_0) e a concentração de cromo final (C_f) do efluente no espectrofotômetro de absorção atômica. Vale ressaltar que nessas análises obteve-se as concentrações, mg.L^{-1} , iniciais de cromo e as concentrações de cromo que permaneceram na amostra após a ciclagem, porém diluídas. Para obter a concentração real de cromo em ambos os casos foi utilizado a equação 3.

$$C_a = \frac{C_{\text{diluição}} * V_{\text{diluição}}}{V_{\text{real}}} \quad (3)$$

Em que C_a é a concentração real presente no efluente antes ou após ciclagem (mg.L^{-1}); $C_{\text{diluição}}$ é a concentração diluída para leitura (mg.L^{-1}), $V_{\text{diluída}}$ é o volume do efluente usado para diluição (mL), e V_{real} o volume real utilizado no processo (70 mL). A quantidade de cromo que foi adsorvido por unidade de massa de biossorvente (q) foi determinado através da equação 4.

$$q = \frac{(C_0 - C_f) * V_{\text{real}} - m_{\text{Cr sítio}}}{m_{\text{total}}} \quad (4)$$

Em que q é dado em (mg.kg^{-1}), C_0 é a concentração de cromo presente inicialmente na amostra (mg.L^{-1}), C_f é a quantidade de cromo que ficou no efluente (mg.L^{-1}) após o processamento do ciclo, $m_{\text{Cr sítio}}$ é a quantidade de cromo presente inicialmente nos sítios do biossólido (mg), V_{real} é o volume adicionado no processo (0,7 L), m_{total} é a quantidade total de massa do biossólido que foi adicionado aos cartuchos (kg).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ensaios do sistema contínuo são indispensáveis para obtenção das melhores condições operacionais no processo de biossorção do cromo utilizando o

efluente (biossólido) como adsorvato. Os níveis de variação de cada fator e a resposta em percentual de remoção de cromo total estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Planejamento Composto Central (PCC) com os valores codificados e reais das variáveis em estudo

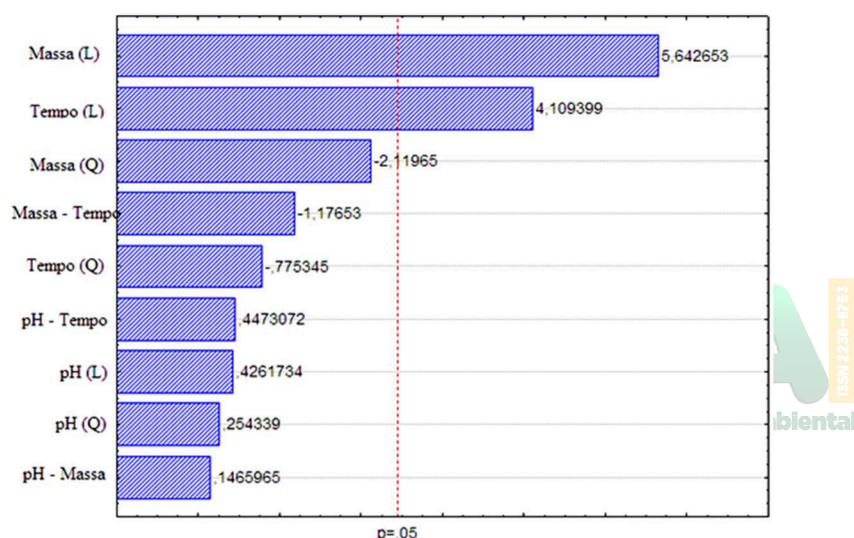
Amostras	X_1 (pH)	X_2 (Massa do Adsorvente) (g)	X_3 (Tempo) (min)	% Remoção de Cr
1	-1 (4,50)	-1 (1,00)	-1 (60)	47,10± 0,13
2	-1 (4,50)	-1 (1,00)	+1 (180)	58,70± 0,29
3	-1 (4,50)	+1 (3,00)	-1 (60)	64,91± 0,19
4	-1 (4,50)	+1 (3,00)	+1 (180)	86,92± 0,17
5	+1 (5,50)	-1 (1,00)	-1 (60)	31,63± 0,14
6	+1 (5,50)	-1 (1,00)	+1 (180)	75,21± 0,22
7	+1 (5,50)	+1 (3,00)	-1 (60)	77,42± 0,20
8	+1 (5,50)	+1 (3,00)	+1 (180)	79,35± 0,19
9	-1,68 (4,2)	0 (2,00)	0 (120)	77,52± 0,19
10	+1,68 (5,80)	0 (2,00)	0 (120)	82,81± 0,24
11	0 (5,00)	-1,68(0,32)	0 (120)	29,60± 0,21
12	0 (5,00)	+1,68(3,68)	0 (120)	89,23± 0,15
13	0 (5,00)	0 (2,00)	-1,68 (19)	52,28± 0,16
14	0 (5,00)	0 (2,00)	+1,68 (221)	90,15± 0,14
15	0 (5,00)	0 (2,00)	0 (120)	83,63± 0,17
16	0 (5,00)	0 (2,00)	0 (120)	86,95± 0,13
17	0 (5,00)	0 (2,00)	0 (120)	89,77 ± 0,14

Nota-se que no experimento 14 obteve-se melhor eficiência de remoção de cromo total (90,15%) e o experimento 11 a pior (29,6%). Magro (2013) utilizou os mesmos parâmetros em seu estudo de bioadsorção passiva, porém utilizando microalga *Spirulina plantensis* para remoção de cromo, verificando remoção entre 51 e 61%, demonstrando menor eficiência em relação ao lodo, porém validando a aplicabilidade de ambos bioadsorventes.

Ucun et al. (2002), fizeram o uso da biomassa de *Pinus sylvestris*, para remoção de cromo em soluções aquosas e constataram que a mesma removeu 81,47% de cromo. Logo, o procedimento realizado neste estudo se mostrou eficaz, obtendo eficiência de remoção superior a 90% no experimento 14 e superiores a 70% na maioria dos experimentos realizados.

O estudo de análises dos efeitos e as suas interações sobre a variável de resposta foi obtido através do Software 'Statistic 7.0' com o gráfico de Pareto (Figura 1) do modelo completo.

Figura 1. Gráfico de Pareto do modelo completo



O coeficiente de correlação (R^2) apresentado no modelo completo foi de 0,9846, ou seja, 98,46 % dos dados foram bem ajustados ao modelo proposto. O modelo pode ser representado pela equação 5.

$$y = 75,86 + 1,13.X_1^2 - 13,54.X_2^2 - 5,23.X_3^2 + 2,17.X_1 + 28,72.X_2 + 20,92.X_3 + 0,97.X_1.X_2 + 2,97.X_1.X_3 - 7,82.X_2.X_3. \quad (5)$$

Em que; X_1 representa o valor de pH; X_2 a massa do adsorvente em gramas e X_3 o tempo em minutos.

As variáveis críticas para o desenvolvimento analítico de remoção de cromo, considerando nível de significância de 95% foram a massa e o tempo nas suas formas lineares (Figura 1).

A variável mais significativa para a extração de cromo foi a massa do biossólido, apresentando valores positivos em relação ao aumento da massa, ou seja, quanto maior quantidade de massa melhor a eficiência de remoção de cromo. A segunda variável mais relevante foi o tempo, apresentando resultado positivo com o aumento da eficiência de remoção, assim como a variável massa, o aumento do tempo melhora a resposta de eficiência do reator. A variável pH não foi significativa. Pirete et al. (2009), também realizou planejamento fatorial para verificar a redução de cromo (VI) em filtro biológico de fluxo contínuo analisando as variáveis pH, concentração e tempo de operação e observou-se confirmando o resultado encontrado nesse trabalho que o pH pouco influenciou no processo na faixa estudada.

A não significância do pH neste estudo pode ser justificado pela pequena faixa trabalhada que variou em 1 unidade (4,5 a 5,5). A restrição do pH é explicada pela teoria da capacidade de troca catiônica (CTC), ou seja, a capacidade das partículas sólidas trocarem íons positivamente carregados com uma solução (BARROS et al., 2005). Em razão da CTC, as superfícies das substâncias húmicas, óxidos de ferro e alumínio, principais componentes do biossólido deixa-o predominantemente carregada por cargas negativas, com isso, os íons e moléculas polarizados positivamente carregados são então adsorvidos na sua superfície (RONQUIM, 2010).

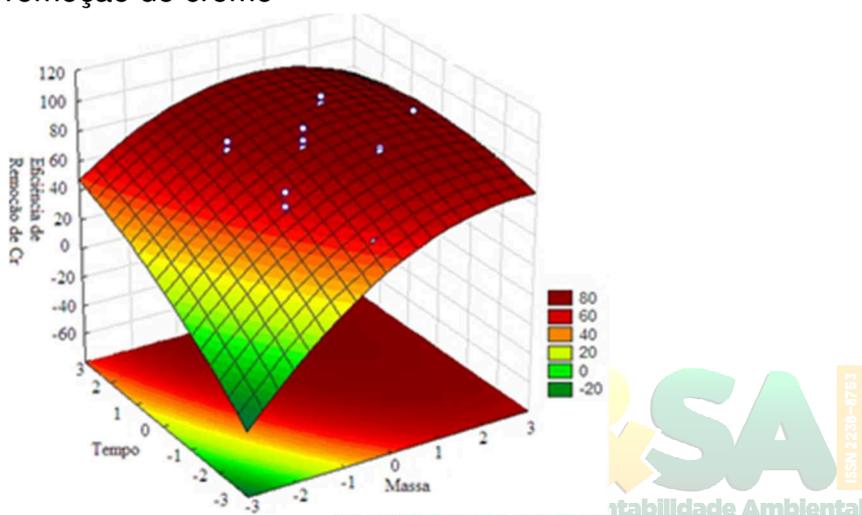
Ao aumentar o valor do pH uma quantidade de grupos funcionais presentes nas substâncias húmicas encontra-se carregados negativamente e podem atrair por interações eletrostática os íons com cargas positivas, como o alumínio, ferro e manganês liberando os sítios para o cromo adsorver (KULKARNI; SHETTY; SRINIKETHAN, 2014). Porém o excesso de H_3O^+ na solução pode iniciar o processo de precipitação/dissolução do cromo em hidróxido de cromo (III).

Segundo Xue Zhao (2007), o hidróxido de cromo puro apresenta o produto de solubilidade (K_{ps}) igual a $6,3 \cdot 10^{-31}$. Assim, por meio do K_{ps} obteve-se que o valor máximo para trabalhar antes de iniciar o processo de precipitação foi de pH igual 6,56, o que demonstra que os valores trabalhados nos planejamentos de composto central estão dentro da faixa de pH indicado para o processo de adsorção para remoção de cromo (III). Ao trabalhar com pH baixo, grande parte dos grupos carboxílicos não se encontram dissociados, impedindo a interação com os íons metálicos em solução e, dificultando a ocupação dos sítios pelo cromo (CHUBAR; CARVALHO; NEIVA, 2003).

Para definir os melhores níveis das variáveis do processo, foi importante a realização de análise da superfície de resposta das variáveis massa versus tempo fixando o pH, pois o mesmo não foi significativo.

Avaliando a superfície de resposta (Figura 2) para as variáveis críticas massa e tempo, obteve-se a condição otimizada para a remoção do cromo no esgoto do curtume.

Figura 2. Superfície de resposta das variáveis críticas em função da eficiência de remoção de cromo



Os valores foram descodificados conforme equação 2, apresentando valores de 2,93 g e tempo de 125 minutos. O pH 4,3 foi empregado para realização das condições otimizadas, uma vez que esse pH é o mais próximo do pH natural (4,1 a 4,5) do efluente de curtume.

As condições otimizadas do processo foram aplicadas no esgoto com concentração natural, uma vez que a diluição aumenta a quantidade de material a ser tratado, fato que ocorre nas indústrias atualmente. Os testes nas referidas condições foram realizados em triplicatas e os resultados demonstraram uma eficiência média de remoção de cromo de aproximadamente 90,45%.

3.1 Análise das isotermas de Freundlich

Os dados foram analisados através das isotermas de Freundlich. Com base nos dados experimentais da concentração de cromo no equilíbrio, calculou-se a quantidade de cromo adsorvido no bio-sólido em $\text{mg.Kg}^{-1}(q)$, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3. Dados utilizados para obtenção das isotermas de Freundlich

pH	C_0 (mg.L^{-1}) 1)	C_f (mg.L^{-1})	m_{Cr} sítio (mg)	m_{total} (kg)	q (mg.kg^{-1})	%Remoção de Cr
4,50	387	134,50	0,92	0,004	4180,00	89,23 ± 0,26
4,50	757	346,00	0,92	0,004	6962,50	74,35 ± 0,16
4,50	1000	529,00	0,92	0,004	8012,50	57,18 ± 0,13
4,50	1402	729,00	0,92	0,004	11548,00	48,40 ± 0,10
5,00	387	61,50	1,84	0,008	2618,10	88,91 ± 0,11
5,00	757	185,00	1,84	0,008	4775,00	83,36 ± 0,20
5,00	1000	325,00	1,84	0,008	5576,20	67,57 ± 0,14
5,00	1402	479,00	1,84	0,008	7846,30	65,89 ± 0,21
5,50	387	47,48	2,76	0,012	1660,00	90,13 ± 0,17
5,50	757	111,50	2,76	0,012	3535,40	85,34 ± 0,13
5,50	1000	198,00	2,76	0,012	4197,50	80,92 ± 0,25
5,50	1402	348,00	2,76	0,012	5918,30	75,72 ± 0,23

Em relação as isotermas de Freundlich (Tabela 3), para pH 4,5 o tempo de processamento e a massa foram de 60 minutos e 1g, para pH 5,0 o tempo foi de 120 minutos e massa de 2 gramas e, em pH 5,5 o tempo foi de 180 minutos e massa 3 gramas. Observa-se que tanto a massa como o tempo mostraram serem as variáveis mais críticas no planejamento experimental.

Conforme apresentado na Tabela 3, observa-se que em concentrações iniciais (C_0) menores a adsorção ocorreu em maior intensidade (maior remoção), o que caracteriza a afinidade entre o cromo e o bio-sólido. Ao aumentar a concentração inicial (C_0), com mesmo pH, ocorreu uma menor remoção e conseqüentemente, maior

concentração de equilíbrio, demonstrando assim a diminuição do processo de adsorção e indicando a saturação dos sítios. Observa-se ainda que as maiores remoções ocorreram em pH 5,0 e 5,5. O pH modifica a quantidade de cargas negativas e positivas dos colóides no solo, matriz heterogênea assim como o biossólido, devido principalmente a matéria orgânica e os óxidos de Fe (III), Al (III) e Mn (III, IV) (PALMA; GUEYE; PETRUCCI, 2015). O aumento no pH provoca mudanças nas cargas protônicas, o que aumenta a atração eletrostática do adsorvente pelos íons metálicos que possuem carga positiva (ALCÂNTARA; CAMARGO, 2001).

A diferença na remoção pode ser justificada através da massa e tempo de processamento, uma vez que estas foram variáveis mais significativas do processo. O tempo de contato é necessário para que um solvente entre em equilíbrio com o adsorvato, o que varia de íon para íon. Em geral, com o aumento do tempo, os metais adsorvidos na superfície do adsorvente tendem a difundir o interior das partículas dificultando a dessorção (BARROS et al., 2005).

Por meio do estudo de análises dos efeitos e as suas interações sobre a variável de resposta verificou-se que com o tempo uma melhora na remoção de Cr no esgoto. Além disso, verificou-se que o aumento da massa é proporcional à remoção do metal, devido ao acréscimo do número de sítios ativos disponibilizados para o processo de adsorção.

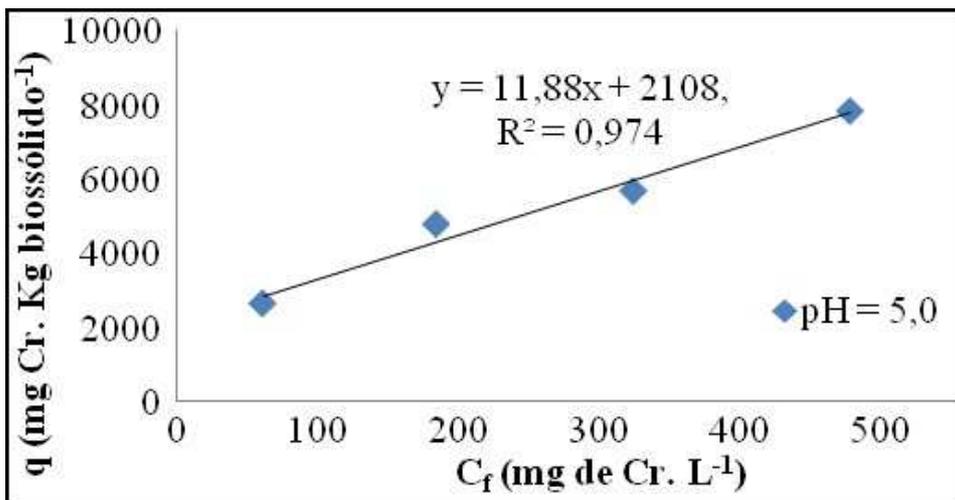
Conhecendo as concentrações de equilíbrio do cromo na solução (C_f) e a quantidade de cromo adsorvido no adsorvente (q), foram traçados os gráficos de q versus C_f em pH 4,5; 5,0 e 5,5, demonstrado na Figura 1, considerando n igual a 1, ou seja, todos os sítios são energeticamente iguais, e assim obtendo o valor da capacidade máxima de adsorção nessas condições (K). Para valores de pH 4,5; 5,0 e 5,5 a capacidade máxima de adsorção (K) foi, respectivamente de 11,89 L.kg⁻¹, 1,88 L.Kg⁻¹ e 12,12 L.kg⁻¹. Para os mesmos valores de pH coeficiente de correlação linear (R^2) foi, respectivamente de 0,9686; 0,9747 e 9,764.

Segundo Alcântara e Camargo (2001), o coeficiente de adsorção (K) permite identificar a capacidade que o material tem de retenção do soluto e demonstrar a distribuição de equilíbrio entre as fases sólidas e líquidas. Portanto, quanto maior a capacidade de adsorção maior o K . O valor de K encontrado sugere uma alta adsorção de cromo pelo biossólido. Vale ressaltar que para $n=1$ a equação da isoterma de

Freundlich torna-se linear apenas com coeficiente angular igual a K, como apresentado na equação 6 e nas Figuras 3 e 4.

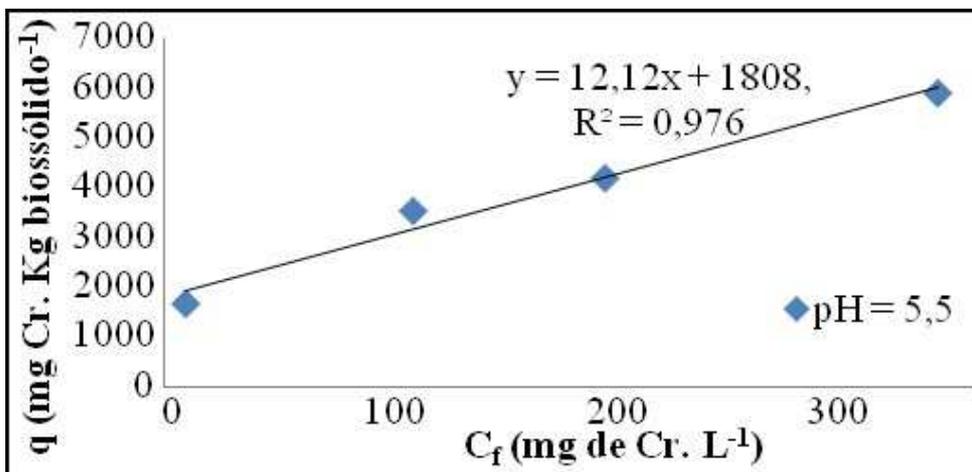
$$q = K \cdot C_f \quad (6)$$

Figura 3. Isotermas de Freundlich considerando n=1



Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental

Figura 4. Isoterma de Freundlich considerando n=1



Após análise conjunta dos resultados obtidos nas isotermas, considerando a maior intensidade possível da adsorção (n=1), percebe-se que o processo é de adsorção física, pois o modelo de Freundlich ajustou satisfatoriamente a adsorção do cromo apresentando coeficiente de correlação linear (R^2) entre 0,969 e 0,976. Em

relação ao parâmetro encontrado da isoterma de Freundlich, após a definição do processo com adsorção física a equação da isoterma de Freundlich foi linearizada (equação 4) aplicando o logaritmo em ambos os lados da igualdade, de modo a obter os coeficientes de correlação linear, para o pH de 4,5; 5,0 e 5,5, obtendo-se os valores, respectivamente, de 0,9668; 0,9847 e 0,9818, conforme observado nas Figuras 5, 6 e 7.

Figura 5. Forma linearizada da isoterma de Freundlich

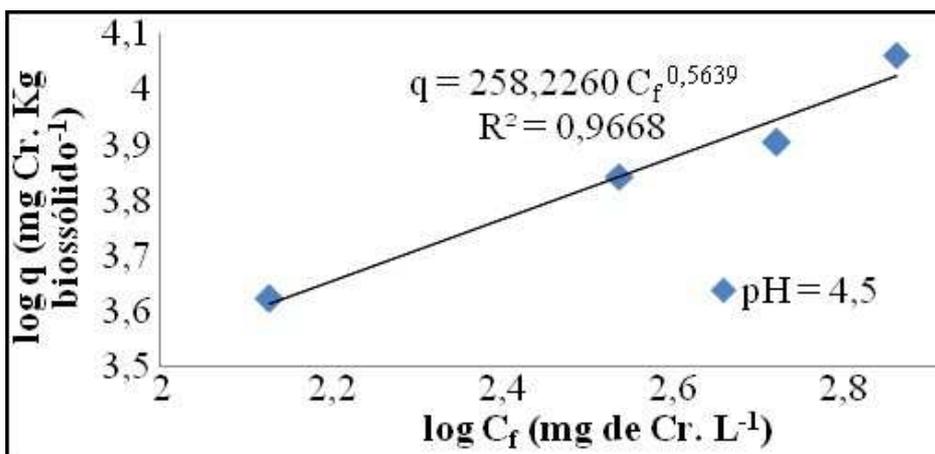


Figura 6. Forma linearizada da isoterma de Freundlich

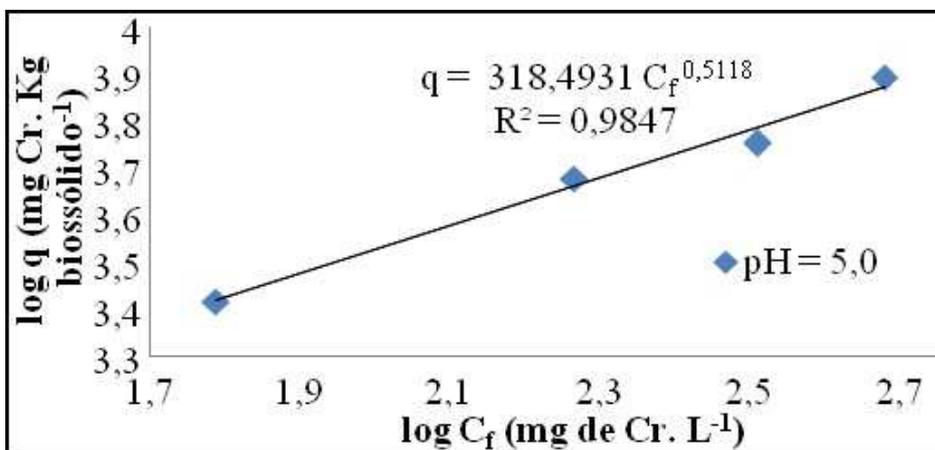
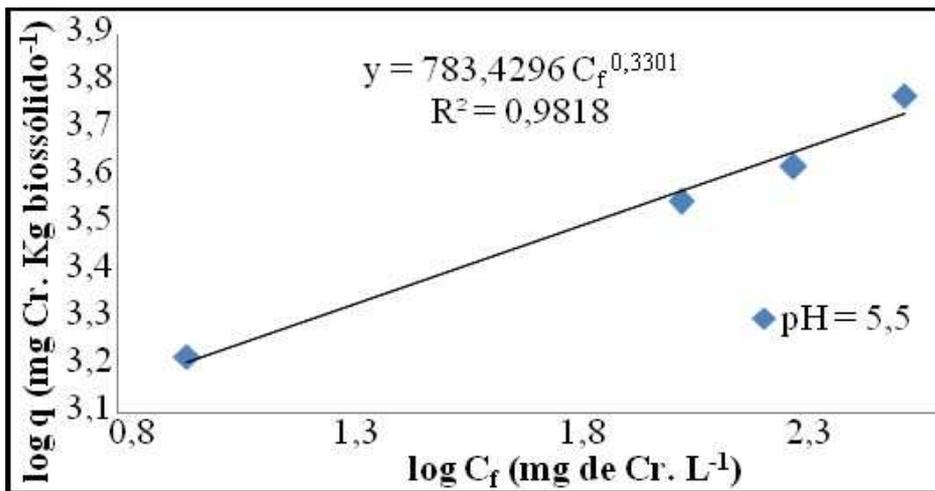


Figura 7. Forma linearizada da isoterma de Freundlich



A partir dos dados de correlação linear observa-se que houve um ajuste entre 96 e 98% dos dados nas equações de Freundlich, descrevendo adequadamente o processo. Quanto aos coeficientes angulares ($1/n$), todos os valores encontrados ficaram entre 0 e 1. Lázaro et al. (2008) confirmam que quando o coeficiente angular permanece nessa faixa, significa que a adsorção foi favorável. As isothermas podem apresentar diferentes comportamentos, devido às condições experimentais, porém, em geral, indicam uma diminuição dos sítios de adsorção com o aumento de concentração (BARBOSA et al., 2014; REIS et al., 2014; FERREIRA et al., 2015; ALMEIDA et al., 2016; TORRES et al., 2016).

Em relação à capacidade de sorção (K), verifica-se que para valores entre 258 a 783 L.kg⁻¹ o aumento da massa do biossólido, incremento do número de sítios ativos do material sorvente, também aumenta a capacidade de fisissorção do cromo pelo biossólido oriundo do esgoto da ETE.

4 CONCLUSÃO

A eficiência de remoção do cromo em sistema de filtros em fluxo contínuo foi de aproximadamente 90% nas condições otimizadas.

O modelo de Freundlich conseguiu descrever bem o processo de adsorção de cromo no biossólido com coeficientes de correlação acima de 96%. Entre as variáveis estudadas, somente massa e tempo demonstraram importância no processo, enquanto que a variação de pH não foi significativa devido à pequena faixa empregada (4,5 a 5,5).

Com isso é possível utilizar a biossorção como alternativa para a retirada de cromo, porém, recomenda-se a aplicação sinérgica deste processo em conjunto com outros processos de remoção, pois o mesmo não conseguiu atingir a remoção suficiente para descarte do esgoto nas águas superficiais que é de $0,05 \text{ mg Cr.L}^{-1}$ pela legislação brasileira. Atualmente, a maioria dos curtumes utiliza apenas a precipitação do cromo seguido do descarte em rios, o que demanda considerável quantidade de hidróxido de sódio. Portanto, essa metodologia pode ser substituída pelo processo alternativo do presente estudo, de modo a reduzir os custos operacionais do tratamento de efluente, os impactos ambientais (precipitação química) e ainda, com a possibilidade de reaproveitamento (caso tenha viabilidade econômica) do cromo adsorvido no biossólido, como por exemplo, na eletrodeposição de ligas metálicas (cromação), ou a disposição final ambientalmente adequada em aterro sanitário classe I.

Para trabalhos futuros sugere-se realizar os estudos cinéticos e de viabilidade econômica desse método alternativo, uma vez que, em concentrações menores a remoção de cromo foi mais eficiente, além da possibilidade de reduzir o tempo de processamento.



CHROMIUM REMOVAL BY BIOSOLIDS: TREATMENT OF TANNERY EFFLUENT

ABSTRACT

Chromium metal, present in waste from leather industries, when improperly disposed of, causes severe damage to human health and environmental balance. The objective of present study was to optimize the chromium biosorption process of tannery residues using biosolids in a continuous flow system. The biosolids from a sewage treatment plant were used as biosorbent material in the continuous flow filter system. The analyzes of chromium removal performed in different pH variations, biosorbent mass and processing time. The process optimization in time of pH 4.30, time greater than 2 hours, 2.93 grams of biosolids with removal of chromium over 90% in the continuous flow system. The Freundlich's isotherms revealed suitability of the process to the physical adsorption. It is, therefore, an alternative, renewable, easy to use, efficient method, and can be used with the classic processes in tannery effluent treatment.

Keywords: Biosorption. Toxic metal. Filtration. Continuous flow.

REFERÊNCIAS

- ABER, S.; SALARI, D.; PARSA, M. R. Employing the taguchi method to obtain the optimum conditions of coagulation-flocculation process in tannery waster water treatment. **Chemical Engineering Journal**. v. 162, n. 1, p. 127-134, 2010.
- ALCÂNTARA, M. A. K.; CAMARGO, O. A. Isotermas de adsorção de Freundlich para crômio (III) em latossolos. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 58, n.3, p. 567-572, 2001.
- ALMEIDA, A. R.; PASSING, F. H.; PAGIORO, T. A.; NASCIMENTO, P. T. H.; CARVALHO, K. Q. Remoção de microcistina-LR da *Microcystisaeruginosa* utilizando bagaço de cana-de-açúcar in natura e carvão ativado. **Revista Ambiente & Água**, Taubaté, v. 11, n. 1, p. 188-197, 2016.
- ALVES, V. C.; BARBOSA, A. S. Práticas de gestão ambiental das indústrias coureiras de Franca-SP. **Gestão & Produção**, São Carlos, v. 20, n. 4, p.883-898, 2013.
- ARIAS, M.; PÉREZ-NOVO, C.; LÓPEZ, E.; SOTO, B. Competitive adsorption and desorption of cooper and zinc in acids oils. **Geoderma**, v. 133, n. 3-4, p. 151-159, 2006.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS QUÍMICOS E TÉCNICOS DA INDÚSTRIA DE COURO (ABQTIC). Exportações de couros e peles em maio. Guia Brasileiro de couro 2013. **Revista do Couro**. Estância Velha, v. 226, n. 3, p. 69, 2013.
- BARBOSA, C. S.; SANTANA, S. A. A., BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S. Remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas utilizando carvão ativado preparado a partir do aguapé (*eichhornia crassipes*): estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. **Química Nova**. São Paulo, v. 37, n. 8, p. 447-453, 2014.
- BARROS, A. J. M.; PRASAD, S.; LEITE, V. D.; SOUZA, A. G. Avaliação do processo de biossorção de níquel em colunas verticais carregadas com biossólido. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL**, 23, 2005, Campo Grande, MS. Campo Grande, p. 1-7, 2005.
- BASTOS, R.; BEVILACQUE, P. D. e MARA, D. D. Análise crítico-comparativa das regulamentações brasileira, estadunidense e britânica de qualidade microbiológica de biossólidos para uso agrícola. **Revista DAE**. São Paulo, v. 61, n. 191, p. 10-21, 2012.

BRITTON, H. T. K.; ROBINSON, A. R. Universal buffer solutions and the dissociation constant of veronal. **Journal of the Chemical Society**, n.1, p. 1456–1462, 1931.

CHUBAR, N.; CARVALHO, J.R., NEIVA, C. M.J. Cork Biomass as Biosorbent for Cu, Zn and Ni colloid surf. **Aphysioch em Engineering Aspects**, v. 250, n. 1-3,p.57-65, 2003.

COLLA, L. M.; ROSSI, A.; DEON, M. C.; MAGRO, C. D.; REINEHR, C. O. Biossorção de Cromo Hexavalente de efluente utilizando resíduos agroindustriais fermentados por cepas de *Aspergillus*. **Ciência & Engenharia**. Uberlândia, v. 23, n. 2, p. 67-74, 2014.

FERREIRA, P. P. L.; BRAGA, R. M.; TEODORO, N. M. A.; MELO, V. R. M.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F. Adsorção de Cu^{2+} e Cr^{3+} em efluentes líquidos utilizando a cinza do bagaço da cana-de-açúcar. **Cerâmica**. São Paulo, v. 61, n. 360, p.435-441, 2015.

FREITAS, T. C. M.; MELNIKOV, P. Uso e os impactos da reciclagem de cromo em indústrias de curtume em Mato Grosso do Sul, Brasil. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**. Rio de Janeiro, v.11, n. 4, p. 305-310, 2006.

GONÇALVES, R. V. **Bioprocessos no tratamento do cromo hexavalente**. 2009. 56f. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia - UFU, Uberlândia, 2009.

KULKARNI, R. M.; SHETTY, K. V.; SRINIKETHAN, G. Cadmium (II) and nickel (II) biosorption by *Bacillus laterosporus* (MTCC 1628). **Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers**. v. 45, n. 4, p. 1628-1635, 2014.

LÁZARO, D. A.; MANSUR, M. B.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; ROCHA, S. D. F. Performance of cold-pressed cake from *Raphanussativus* (L. Var.) oilseeds, a solid residue form biodiesel production, as adsorbent for basic dyes. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 1, p. 289-302, 2008.

MAGRO, C. D.; DEON, M. C.; THOMÉ, A.; PICCIN, J. S.; COLLA, L. M. Biossorção passiva de Cromo (IV) através da microalga *Spirulina platensis*. **Química Nova**, São Paulo v. 36, n. 8, p. 1-7, 2013.

MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; LAVARDA, F. L.; COLOMBO, A.; BORBA, C.E.; LEICHTWEIS, W. A. MORA, N. D. Remoção dos metais pesados Cd(II), Cu(II) e Zn(II) pelo processo de biossorção utilizando a

macrófita *Eicchorniacrassipes*. **Rem: Revista Escola de Minas**. Ouro Preto, v. 66, n. 3, p.355-362, 2013.

MORAES, S. P. N.; ABREU, C. H. J.; MURAOKA, T. Uso de biossólido em plantios florestais. **Embrapa Cerrados**. ISSN 1517-5111. Planaltina – DF. 2007.

PACHECO, José Wagner Faria. Curtumes (Série P + L). 76 p. (1 CD): il. ; 30 cm. São Paulo: **CETESB**, 2005. Acesso em: 14 de agosto de 2017. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/>>

PALMA, L.; GUEYE, M.T.; PETRUCCI, E. Hexavalent chromium reduction in contaminated soil: A comparison between ferrous sulphate and nanoscale zero-valent iron. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 281, p.70-76, 2015.

PIRETE, M. M.; DALCIN, M. G.; CARDOSO, V. L.; RESENDE, M. M. Resultados preliminares da redução biológica de cromo hexavalente em filtro biológico de fluxo contínuo. In: Seminário de Iniciação Científica, 13, 2009, Uberlândia - MG. Uberlândia, 2009.

REIS, I. M. S.; MELO, W. J.; MARQUES JUNIOR, J.; FERRAUDO, A. S.; MELO, G. M. P. Adsorção de cádmio em Latossolos sob vegetação de mata nativa e cultivados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Viçosa, v. 38, n. 6, p.1960-1969, 2014.

Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental

RIGO, M. M.; RAMOS, R. R.; CERQUEIRA, A. A.; SOUZA, P. S. A.; MARQUES, M. R. Destinação e reuso na agricultura do lodo de esgoto derivado do tratamento de águas residuárias domésticas no Brasil. **Gaia Scienta**. João Pessoa, v. 8, n. 1, p. 174-186, 2014.

RODRIGUES, T. D.; SOUZA, J. M.; SOUSA, M. de M. Indústria do couro: aspectos, impactos e plano de melhoria ambiental para um curtume no interior do estado de Goiás. **Enciclopédia Biosfera**. Goiânia, v. 6, n. 10, p. 1-12, 2010.

RONQUIM, C. C. Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais. **Boletim técnico da Embrapa**. Campinas: Embrapa Monitoramento por satélite, 2010.

SANTOS, G.; SEHNEM, S.; FREITAS, M. Avaliação do Nível de Sustentabilidade de um Curtume Gaúcho à Luz do Sistema de Gestão Ambiental (SGA). **Revista de Gestão Ambiental e Sustentabilidade**, São Paulo, v. 4, n. 2, p.102-117, 1 ago. 2015.

SHESHMANI, S.; ASHORI, A.; HASANZADEH, S. Removal of Acid Orange 7 from aqueous solution using magnetic graphene/chitosan: A promising nano-adsorbent. **International Journal Of Biological Macromolecules**, v. 68, p.218-224, 2014.

SILVA, J. L. B. C., PEQUENO, O. T. B. L., ROCHA, L. K. S., ARAÚJO, E. C. O., MARCIEL, T. A. R., BARROS, A.J. M. Biossorção de metais pesados: uma revisão. **Revista Saúde & Ciência Online**, Campina Grande, v.3, n. 3, p. 137-149, 2014.

SILVA, R. P. da; RAMOS, T. J. C. de A. Forma de Complexos de metais pesados pelo processo de biossorção química em bioreatores em série de colunas verticais de lodo de esgoto sanitário. In: **Congresso Norte – Nordeste de Química**, 2, 2008, Rio Grande do Norte. Natal, 2008.

SILVA, T. G. N.; SANTOS, G. R. dos. Sistemas de gestão ambiental em curtumes. **Revista Brasileira de Gestão Ambiental**. Pombal, v. 10, n.1, p.01-04, jan-dez, 2016.

TEIXEIRA, D. L.; MATOS, A; T.; MIRANDA, S. T.; CORRADI, I. C.; SARAIVA, C. B. Caracterização e Extração de Crômio de Resíduos Sólidos da Indústria do Couro. **Revista Engenharia na Agricultura**. Viçosa, v. 23, n. 4, p. 326-335, 2015.

TORRES, V. V.; CABRAL, G. B.; SILVA, A. C. G.; FERREIRA, K. C. R.; D'ELIA, E. Inhibitory action of papaya see dextractson the corrosion of carbon steel in 1 mol l-1hcl solution. **Química Nova**. São Paulo, v. 39, n. 4, p.423-430, 2016.

UCUN, H.; BAYHAN, Y. K.; KAYA, Y.; CAKICI, A.; ALGUR, O. F. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solution by cone biomass of Pinussylvestris. **Bioresource Technology**, v. 85, n. 2, p. 155-158, 2002.

VOLESKY, Bohumil. Sorption and biosorption. **BV – Sorbex**, Inc., St. Lambert, Montreal - Canadá, 326 p., 2004.

XU, Y.; ZHAO, D. Reductive immobilization of chromate in water and soil using stabilized iron nanoparticles. **Water Research**, v. 41, n. 10, p. 2101-2108, 2007.