



UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CAMPUS DE CERRO LARGO
CURSO DE BACHARELADO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

VERA ANALISE SCHOMMER

**REMOÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE DE ÁGUA UTILIZANDO LODO
ATIVADO DA INDÚSTRIA QUÍMICA COMO ADSORVENTE**

CERRO LARGO

2014

VERA ANALISE SCHOMMER

**REMOÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE DE ÁGUA UTILIZANDO LODO
ATIVADO DA INDÚSTRIA QUÍMICA COMO ADSORVENTE**

Trabalho apresentado à Universidade Federal da Fronteira Sul, como parte das exigências do Curso de Graduação em Engenharia Ambiental, para a obtenção do título de Engenheiro Ambiental.

Orientador(a): Prof(a). Dr(a). Adriana Dervanoski da Luz

Co-orientador(a): Prof(a). Dr(a). Fernanda Oliveira Lima

CERRO LARGO

2014

DGI/DGCI - Divisão de Gestão de Conhecimento e Inovação

Schommer, Vera Analise

Remoção de Cromo Hexavalente de Água Utilizando Lodo Ativado de Indústria Química como Adsorvente/ Vera Analise Schommer. -- 2014.

59 f.

Orientadora: Adriana Dervanoski da Luz.

Co-orientadora: Fernanda Oliveira Lima.

Trabalho de conclusão de curso (graduação) - Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de Engenharia Ambiental , Cerro Largo, RS, 2014.

1. Adsorção. 2. Água Residuária. 3. Lodo. 4. Cromo Hexavalente. I. Luz, Adriana Dervanoski da, orient. II. Lima, Fernanda Oliveira, co-orient. III. Universidade Federal da Fronteira Sul. IV. Título.

VERA ANALISE SCHOMMER

**REMOÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE DE ÁGUA UTILIZANDO LODO
ATIVADO DA INDUSTRIA QUÍMICA COMO ADSORVENTE**

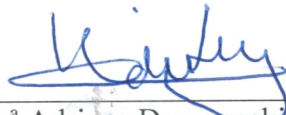
Trabalho de conclusão de graduação apresentado como requisito para obtenção de grau de Bacharel em Engenharia Ambiental da Universidade Federal da Fronteira Sul.

Orientadora: Prof^a Dr^a Adriana Dervanoski da Luz

Co-orientadora: Prof^a Dr^a Fernanda Oliveira Lima

Este trabalho de conclusão de curso foi defendido e aprovado pela banca em 02/12/2014

BANCA EXAMINADORA



Prof^a Dr^a Adriana Dervanoski da Luz – UFFS



Prof Dr Bruno München Wenzel – UFFS



Prof Dr Fernando Henrique Borba – UFFS

Dedico o presente trabalho aos meus pais, Norberto José Schommer (em memória) e Lúcia Holz Schommer, e a minha família que sempre me apoiaram e ajudaram durante todos os momentos da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

À Deus pela vida e força nas horas difíceis.

Aos meus pais, Norberto (em memória) e Lúcia pelos anos de dedicação, amor e apoio incondicional e a minha família pelo carinho e incentivo.

À orientadora Professora Dra. Adriana Dervanoski da Luz pela orientação, disponibilidade e auxílio.

À co-orientadora Professora Dra. Fernanda Oliveira Lima pela ajuda e disponibilidade.

Aos professores Dr. Bruno München Wenzel e Dra. Alcione Aparecida de Almeida pela disponibilização dos laboratórios para o desenvolvimento das atividades.

Ao coordenador do curso Professor Dr. Fernando Henrique Borba, pelo apoio, incentivo e ensinamentos passado.

À todo corpo docente e ex-docente do curso de Engenharia Ambiental pelos conhecimentos e experiências transmitidos durante a graduação.

À Universidade Federal da Fronteira Sul, demais docentes, direção, administração e técnicos dos laboratórios, pela oportunidade de adquirir conhecimentos para a formação e pelos auxílios prestados.

Aos colegas e amigos pelo auxílio, apoio durante esta caminhada e pela amizade.

E a todos que de alguma forma auxiliaram durante a formação acadêmica e desenvolvimento das atividades.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	i
LISTA DE FIGURAS	ii
LISTA DE EQUAÇÕES	iii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	iv
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	2
3. REFERENCIAL TEÓRICO	3
3.1. Problemática ambiental devido aos metais pesados	3
3.2. Cromo e o efeito do pH	4
3.3. Lodo oriundo de tratamento de água residuária	5
3.4. Adsorção	5
3.4.1. Cinética de adsorção	7
3.4.1.1. Pseudo-Primeira Ordem	7
3.4.1.2. Pseudo-Segunda Ordem	8
3.4.1.3. Difusão intrapartícula	9
3.4.2. Isoterma de adsorção	9
3.4.2.1. Modelo de isoterma de Freundlich	10
3.4.2.2. Modelo de isoterma de Langmuir	10
3.4.2.3. Modelo de isoterma de Langmuir/Freundlich	10
3.4.2.4. Modelo de isoterma de Radke-Prausnitz	11
3.4.3. Tratamento termodinâmico	11

3.4.4.	Estudos de adsorção de Cr(VI).....	12
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	16
4.1.	Material experimental	16
4.1.1.	Adsorbato	16
4.1.2.	Adsorvente.....	16
4.1.3.	Solvente.....	17
4.2.	Métodos analíticos.....	17
4.2.1.	Caracterização do adsorvente	17
4.2.2.	MEV e EDS	18
4.2.3.	Determinação de Cr(VI)	18
4.3.	Procedimento experimental	18
4.3.1.	Tratamento do adsorvente.....	18
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	21
5.1.	Caracterização do adsorvente.....	21
5.1.1.	Caracterização física do adsorvente	21
5.1.2.	MEV e EDS	21
5.1.3.	Curva de calibração	23
5.2.	Procedimento experimental	24
5.2.1.	Testes preliminares.....	24
5.2.2.	Testes de pH	26
5.2.3.	Cinética de adsorção.....	26
5.2.4.	Tratamento cinético.....	27
5.2.4.1.	Cinética de Pseudo-Primeira Ordem	27
5.2.4.2.	Cinética de Pseudo-Segunda Ordem	28
5.2.4.3.	Cinética de difusão intrapartícula.....	30
5.2.5.	Isoterma de adsorção	33
5.2.6.	Tratamento termodinâmico.....	37

6. CONCLUSÕES	39
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 3. 1. Características de adsorção física e adsorção química.	6
Tabela 4. 1. Procedimento experimental	19
Tabela 5. 1. Caracterização física do adsorvente desenvolvido.	21
Tabela 5. 2. Análise de Variância (ANOVA).....	24
Tabela 5. 3. Testes com lodo químico ativado termicamente e quimicamente com diferentes composto químico e concentrações.	25
Tabela 5. 4. Testes com lodo biológico ativado termicamente e quimicamente com diferentes composto químico e concentrações.	25
Tabela 5. 5. Parâmetros cinéticos de adsorção de Cr(VI) referentes aos modelos de Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem.....	29
Tabela 5. 6. Coeficiente de correlação (R^2) em cada estágio da adsorção para cada concentração.	33
Tabela 5. 7. Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich	36
Tabela 5. 8. Parâmetros das isotermas de Langmuir-Freundlich e Radke-Prausnitz.	36
Tabela 5. 9. Comparativo do parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich com a literatura.....	37
Tabela 5. 10. Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de Cr(VI).	38

LISTA DE FIGURAS

Figura 5. 1. MEV	22
Figura 5. 2. EDS	23
Figura 5. 3. Curva de calibração do Cr(VI), Equação da curva e coeficiente de correlação...23	23
Figura 5. 4. Adsorção com Cr(VI) em diferentes pH's por 1 hora.....26	26
Figura 5. 5. Cinética de adsorção do Cr(VI) com 0,02 g.mL ⁻¹ ; pH 3,00 ± 0,10, 120 RPM e 25 ± 1 °C.....27	27
Figura 5. 6. Tratamento cinético de Pseudo-Primeira Ordem para o Cr(VI).28	28
Figura 5. 7. Tratamento cinético de Pseudo-Segunda Ordem para o Cr(VI).29	29
Figura 5. 8. Cinética de difusão intrapartícula para o Cr(VI).....30	30
Figura 5. 9. Ajuste cinético utilizando-se o modelo de difusão intrapartícula para concentração de 50 mg.L ⁻¹ de Cr (VI); pH 3,00 ± 0,10, 120 RPM e 25 ± 0,1 °C.30	30
Figura 5. 10. Cinética de difusão intrapartícula para o Cr(VI).....31	31
Figura 5. 11. Ajuste cinético utilizando-se o modelo de difusão intrapartícula para concentração de 40 mg.L ⁻¹ de Cr (VI); pH 3,00 ± 0,10, 120 RPM e 25 ± 0,1 °C.31	31
Figura 5. 12. Cinética de difusão intrapartícula para o Cr(VI).....32	32
Figura 5. 13. Ajuste cinético utilizando-se o modelo de difusão intrapartícula para concentração de 30 mg.L ⁻¹ de Cr (VI); pH 3,00 ± 0,10, 120 RPM e 25 ± 0,1 °C.32	32
Figura 5. 14. Isoterma de adsorção de Cr(VI) em diferentes temperaturas; m = 0,05 g, pH 3,00 ± 0,10, 120 RPM por 20 horas.....34	34
Figura 5. 15. Isoterma de adsorção do Cr(VI); m = 0,05 g, pH 3,00 ± 0,10, 120 RPM, 25 ± 0,1 °C por 20 horas.....35	35
Figura 5. 16. Isoterma de adsorção do Cr(VI); m = 0,05 g, pH 3,00 ± 0,10, 120 RPM, 35 ± 0,1 °C por 20 horas.....35	35
Figura 5. 17. Isoterma de adsorção do Cr(VI); m = 0,05 g, pH 3,00 ± 0,10, 120 RPM, 45 ± 0,1 °C por 20 horas.....36	36
Figura 5. 18. Tratamento termodinâmico dos dados da Isoterma de Adsorção38	38

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 3. 1 Relação de conversão do cromo	4
Equação 3. 2 Quantidade adsorvida no estado de equilíbrio.....	7
Equação 3. 3 Modelo de Pseudo-Primeira Ordem.	7
Equação 3. 4 Modelo de Pseudo-Segunda Ordem.	8
Equação 3. 5 Modelo Pseudo-Segunda Ordem rearranjada.	8
Equação 3. 6 Taxa de adsorção inicial.	8
Equação 3. 7 Taxa de adsorção inicial rearranjada.	8
Equação 3. 8 Modelo de Difusão Intrapartícula.....	9
Equação 3. 9 Modelo de isoterma de Freundlich.	10
Equação 3. 10 Modelo de isoterma de Langmuir.....	10
Equação 3. 11 Modelo de isoterma de Langmuir/Freundlich.	11
Equação 3. 12 Modelo de isoterma de Radke-Prausnitz.	11
Equação 3. 13 Tratamento termodinâmico em relação a constante de Langmuir.....	12
Equação 3. 14 Energia livre de Gibbs.	12
Equação 3. 15 Energia livre de Gibbs em relação a constante de Langmuir.	12
Equação 5. 1. Curva de calibração/ Concentração a partir da absorbância.....	23

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

a, b	constantes empíricas de Langmuir
b_{LF}	constante de equilíbrio do modelo para um sólido heterogêneo
C	intercessão com o eixo das ordenadas
Cd	cadmio
C_0	concentração inicial de adsorbato
C_e	concentração de adsorbato após o equilíbrio
Cr	cromo
Cr(III)	cromo trivalente
Cr(VI)	cromo hexavalente
Cu	cobre
$C_2H_4O_2$	ácido acético
Fe	ferro
Hg	mercúrio
HCl	ácido clorídrico
H_2SO_4	ácido sulfúrico
k_1	constante de adsorção de Pseudo-Primeira Ordem
k_2	constante de adsorção de Pseudo-Segunda Ordem
$K_{RP}; F_{RP}; N_{RP}$	constantes Radke-Prausnitz
K_f	fator de capacidade de Freundlich
k_{id}	constante de difusão intrapartícula
LOD	limite de detecção
LOQ	limite de quantificação
m	massa de adsorvente
m_{LF}	parâmetro de heterogeneidade
Mn	manganês
$\frac{1}{n}$	parâmetro de intensidade de Freundlich
NaOH	hidróxido de sódio
Ni	níquel
Pb	chumbo

pH	potencial hidrogeniônico
pH _{pcz}	potencial hidrogeniônico no ponto de carga zero
q_e	quantidade adsorvida no estado de equilíbrio
q_{max}	capacidade máxima de adsorção do adsorvente
q_t	quantidades adsorvidas no tempo t
R	constante dos gases ideais
R_L	fator de separação
R^2	coeficiente de correlação
T	temperatura
t	tempo
V	volume de líquido no reator
Zn	zinco
ΔG°	energia livre de Gibbs
ΔH°	entalpia
ΔS°	entropia

RESUMO

Vera Analise Schommer. Remoção de cromo hexavalente de água utilizando lodo ativado da indústria química como adsorvente.

No presente trabalho foram determinadas as cinéticas, isotermas e o tratamento termodinâmico da adsorção de Cr(VI) presente em efluentes sintéticos utilizando como adsorvente lodo ativado termicamente e quimicamente. O objetivo foi a obtenção dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio termodinâmico do processo para investigar o comportamento da adsorção. Foram avaliadas a influência de três diferentes temperaturas na adsorção de Cr(VI), sendo que o aumento da capacidade de adsorção conforme o aumento da temperatura indicou processo endotérmico. A isoterma de Freundlich, Langmuir/Freundlich e Radke-Prausnitz representaram melhor os dados experimentais ($R^2 = 0,99$). No estudo cinético, o modelo que representou melhor os dados experimentais foi o modelo de Pseudo-Segunda Ordem para as três concentrações estudadas ($R^2 = 0,99$). No tratamento termodinâmico foram analisados a energia livre de Gibbs (ΔG°), que apresentou adsorção favorável e espontânea apenas na temperatura de 45°C, e a entalpia (ΔH°) que apresentou valores positivos, sugerindo que o processo de adsorção pode ocorrer por quimissorção ou complexação.

Palavras-Chave: cromo hexavalente, lodo, adsorção, água residuária

ABSTRACT

Vera Analise Schommer. Removal of hexavalent chromium from water using activated sludge from the chemical industry as adsorbent.

In the present study, were performed the kinetics, isotherms and thermodynamic treatment of the adsorption of the ions Cr(VI) using adsorbent synthesized from sludge activated as thermally and chemically. The objective was to obtain the kinetic parameters and thermodynamic equilibrium of the process to investigate the behavior of adsorption. The influence of three different temperatures were measured in the adsorption of Cr(VI), with increasing temperature indicated endothermic process. Freundlich, Langmuir / Freundlich and Radke-Prausnitz isotherm best represented the experimental ($R^2 = 0.99$). In the kinetic study, the model that best presented the experimental was the model of Pseudo-Second Order for the three concentrations studied ($R^2 = 0.99$). In thermodynamic treatment Gibbs free energy (ΔG°) revealing only favorable and spontaneous adsorption temperature of 45°C , and the enthalpy (ΔH°) which showed positive values, were analyzed suggesting that the adsorption process can occur by complexation or chemisorption.

Keywords: Hexavalent chromium, sludge, adsorption, wastewater.

1. INTRODUÇÃO

Segundo a Agência Nacional das Águas (ANA), a Conjuntura do Recurso Hídrico no Brasil (2013) relata que 47% da água de abastecimento público brasileiro é oriunda de corpos hídricos superficiais. A contaminação das águas superficiais é um grande problema ambiental e de saúde pública. Esta contaminação é geralmente de origem antrópica, como por exemplo, descarte indevido de água residuária. Como forma de prevenção, as legislações limitam e estabelecem padrões para o descarte de compostos que são prejudiciais à saúde.

Os compostos de cromo são potenciais contaminantes e muito prejudiciais aos seres vivos, principalmente o cromo hexavalente (Cr(VI)), pois possuem características carcinogênicas. O cromo é utilizado em indústrias galvanoplastia, fabricação de aço, tintas e pigmentos, mineração, curtimento de couro, tingimento, operações de revestimento de peças metálicas, indústrias produtoras de produtos químicos inorgânicos industriais e unidades de tratamento de madeira (BHATTACHARYA *et al.*, 2005).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) na resolução CONAMA 430 de 13 de maio de 2011 limita o descarte de Cr(VI) em valores de no máximo $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$. Para atender à esta legislação as indústrias tem utilizado métodos para eliminar o cromo e outros metais das suas águas residuárias. Métodos como precipitação química, adsorção, troca iônica, coagulação/floculação, sedimentação e filtração por membranas vem sendo utilizados (MEENA *et al.*, 2005). Um dos subprodutos da utilização destes processos é a geração do lodo, que necessita ser destinado de forma correta. Os adsorventes após atingirem sua saturação podem passar pelo processo de dessorção para a recuperação do adsorvente ou ser destinado a aterro industrial para disposição final adequada.

O lodo gerado nas estações de tratamento de indústrias, representam potencial risco a saúde e ao meio ambiente. Sua composição varia conforme o ramo industrial e o processo produtivo dentro da empresa, apresentando-se assim heterogêneo, e por este motivo, apresenta poucas formas de tratamento. A maior parte do lodo produzido atualmente é destinado a aterros industriais para a disposição final, que é por sua vez de custo elevado e gera ônus à indústria.

O presente trabalho propõem a síntese de adsorvente a partir do lodo residual de processos de tratamento da água residuária de indústria química, com aplicação na remoção de compostos metálicos (cromo hexavalente) no polimento final de estações de tratamento de efluentes.

2. OBJETIVOS

Objetivo do presente trabalho foi realizar a adsorção de Cr(VI) utilizando adsorvente desenvolvido a partir do lodo residual de indústria química.

Objetivos específicos:

- Investigar o pH, tempo de equilíbrio e realizar estudo cinético;
- Analisar as isotermas de adsorção;
- Realizar estudo de equilíbrio termodinâmico;

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Problemática ambiental devido aos metais pesados

Nos últimos anos tem aumentado a preocupação com o descarte de metais pesados devido aos seus efeitos nocivos ao meio ambiente e aos seres vivos. Metais como o Cr, Cu, Pb, Hg, Mn, Cd, Ni, Zn e Fe são significativamente prejudiciais. Os compostos podem ser ingeridos direta ou indiretamente e são ser bioacumulativos. Estes elementos estão presentes na água residuária de indústrias como metalúrgicas, curtume, fabricação de baterias, galvanoplastias, mineração, fabricação de produtos químicos (MEENA *et al.*, 2005; KOTAS e STASICKA, 2000; WILLIAMS, ADERHOLD, EDYVEAN, 1998).

As legislações ambientais estabelecem padrões para o descarte de água residuária em corpo receptor. Por este motivo as indústrias têm buscado por alternativas que possam tratar seus efluentes líquidos para o posterior descarte. Alguns dos tratamentos aplicados e estudados atualmente são: a eletrocoagulação e precipitação química (MEUNIER, *et al.*, 2006; KOBYA *et al.*, 2011), osmose reversa (CUI, *et al.*, 2014), separação por membranas (KATSOU, MALAMIS, LOIZIDOU, 2011). Dentre esses processos, a adsorção também mostra-se eficaz para a remoção de substâncias de soluções aquosas (MOHAN e GANDHIMATHI, 2009) e é considerado um método muito viável para indústrias que necessitam remover baixas concentrações de contaminantes (BHATTACHARYA *et al.*, 2008).

O carvão ativado é a tecnologia de adsorção mais conhecida e é amplamente utilizada em todo mundo. Porém é um adsorvente considerado caro e o carbono ativado também requer agentes complexantes para melhorar seu desempenho. Por estes motivos não é uma alternativa viável para tratamento de água residuária em pequenas escalas industriais, devido a isso vem desenvolvendo estudos e pesquisas de alternativas de adsorventes para substituí-lo. Materiais naturais estão sendo estudados e classificados como adsorventes de baixo custo, tais como quitosana, zeólitos, argila e resíduos de produções e operações industriais (BABEL e KURNIAWAN, 2003).

Segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) na resolução CONAMA 430 (2011) os valores máximos permitidos de descarte em corpo receptor é de 1,0 mg.L⁻¹ para cromo trivalente (Cr(III)) e 0,1 mg.L⁻¹ para Cr(VI).

3.2. Cromo e o efeito do pH

Segundo Silva e Pedroso (2001), o cromo é o sétimo metal mais abundante na Terra, porém não é encontrado livremente na natureza. Os estados de oxidação mais comuns são: +2, +3 e +6, sendo as formas mais estáveis a forma trivalente, hexavalente e na composição de óxidos, sulfatos, cromatos, dicromatos, sais básicos e no recobrimento de peças na forma elementar. A relação entre (Cr (VI)) e (Cr (III)) é representada pela Equação 3.1:



O cromo pode estar dissolvido na água natural das suas formas Cr (III) e Cr (VI) que são diferenciados por suas características físico-químicas. O Cr (III) é um composto essencial para o ser humano e animais pois faz parte da sua dieta, a sua falta pode causar perturbações no metabolismo. O Cr (VI), por sua vez, é tóxico e possui propriedades carcinogênicas e pode levar a morte de seres vivos se ingerido em doses elevadas (KOTAS e STASICKA, 2000).

Segundo Saputro *et al.* (2014), Cr (III) pode ser encontrado facilmente na natureza enquanto o Cr (VI) é obtido através de reações sofridas pela forma trivalente do cromo. O Cr (VI) pode ser detectado em águas subterrâneas e superficiais devido às condições geológicas da bacia. As reações de interconversão ocorrem devido ao pH, concentração de oxigênio, presença de redutores e catalisadores.

Conforme Costa *et al.* (2010), as reações de conversão de Cr (III) e Cr (VI) varia conforme o pH. O Cr (III) está presente em pH mais elevados enquanto o Cr (VI) apresenta-se em pH mais baixos, entre o pH 5,00 e 7,00 \pm 0,10 é a região de conversão dos dois sistemas. O Cr(VI) é detectado comprimento de onda de 350 nm em pH ácido podendo chegar a 371 nm em pH básico. O Cr(III) é detectado aproximadamente na banda de 256 nm em pH básico e transitando para 273 nm em pH ácido.

O pH da solução é um importante parâmetro para a remoção de metais pesados em soluções aquosas devido a influência sobre a solubilidade do adsorbato, a concentração de íons sobre os grupos funcionais do adsorvente e do grau de ionização durante a reação (SHARMA e BHATTACHARYA, 2004).

3.3. Lodo oriundo de tratamento de água residuária

Alguns tratamentos de efluentes geram lodo que apresentam substâncias químicas que podem representar potenciais riscos à saúde e ao meio ambiente. Devido a heterogeneidade das composições dos lodos das estações de tratamento é considerado impossível adotar uma forma de tratamento aplicada a todos. Grande parte do sólido produzido é destinado a aterros industrial, porém há a limitações devido a dificuldade de encontrar aterros licenciados que aceitam lodo e também custo para a disposição. A incineração pode ser uma alternativa para a redução do volume, porém os compostos continuam presentes da cinza produzida devendo ainda ser destinado para a disposição final segura (MAGALHÃES *et al.*, 2004; SILVA *et al.*, 2005; GARCÍA *et al.*, 2012).

Tecnologias são desenvolvidas para a disposição, aplicação ou extração de matéria prima do lodo. O sólido pode ser aplicado na fabricação de cerâmica (MAGALHÃES *et al.*, 2004; GARCÍA *et al.*, 2012), ou haver a recuperação de elementos metálicos valiosos presentes no lodo (SILVA *et al.*, 2005; LEE, WANG, CHERN, 2005; LI *et al.*, 2010).

Segundo Bhattacharya *et al.* (2008), o adsorvente desenvolvido a partir de lodo clarificado apresenta bons resultados comparado com demais adsorventes naturais. Uma das vantagens deste adsorvente na remoção de Cr(VI) se deve à disponibilidade de alta concentração de sítios ativo de adsorção por unidade de peso do material.

3.4. Adsorção

Segundo Metcalf e Eddy (2003), a adsorção é um processo acumulativo de substância, que está em solução, a uma interface adequada. Adsorbato é o composto que será removido da fase líquida para a interface sólida. Adsorvente é o sólido, no qual o adsorbato acumula. O processo é visto e aplicado como polimento para água que passou por alguma forma de tratamento preliminar.

O processo de adsorção é constituído de quatro fases:

- Transporte de massa da solução: é o movimento do composto a ser adsorvido da fase líquida para a camada limite;
- Transporte por difusão através da camada limite: é o transporte do adsorbato por difusão através da camada limite até a entrada nos poros;

- Transporte através dos poros: corresponde ao transporte do adsorbato através dos poros do adsorvente por uma combinação de difusão dos íons através do líquido contido nos poros e de difusão ao longo da superfície do adsorvente;

- Adsorção: é o processo de ligação do adsorbato em um sitio disponível do adsorvente, envolvendo vários mecanismos que podem ser de adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação ou complexação.

A adsorção pode ocorrer na superfície do adsorvente e dentro dos macroporos, mesoporos, microporos e submicroporos. Porém a área superficial dos macro e mesoporos é pequena se comparada com a área superficial dos microporos e submicroporos e a quantidade de material adsorvido é considerada desprezível. As forças de adsorção incluem: carga coulômbica inversa, carga pontual e dipolo, interação dipolo-dipolo, cargas de espécie neutra, forças de Van der Waals, reações covalentes e ligações de hidrogênio.

O processo de adsorção ocorrem uma série de etapas, a partir delas pode se identificar a etapa limitante. De forma geral, a adsorção física é a principal forma quando a etapa limitante ocorre de forma rápida, quando ocorre mais lentamente a adsorção pode ser considerada química. O equilíbrio será alcançado quando a capacidade máxima de adsorção do carbono for atingida. A capacidade de adsorção do carbono teórico para um contaminante particular pode ser determinada através do desenvolvimento de sua isoterma de adsorção.

A adsorção pode ocorrer de forma física ou química, na Tabela 3.1, estão listadas as principais diferenças entre os dois processos (RUTHVEN, 1984 *apud* BORBA, 2006):

Tabela 3. 1. Características de adsorção física e adsorção química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixo calor de adsorção (menor que 2 ou 3 vezes o calor latente de vaporização).	Alto calor de adsorção (maior que 2 ou 3 vezes o calor latente de vaporização).
Formação de monocamada ou multicamada. Não há dissociação das espécies adsorvidas. Somente significativa a baixas temperaturas.	Somente formação de monocamada. Pode envolver dissociação das espécies adsorvidas. Possível em uma larga escala de temperatura.
Rápida, não ativada, reversível. Não há transferência de elétron, embora possa haver polarização do adsorbato.	Ativada, pode ser lenta e irreversível. Ocorre a transferência de elétrons formando uma ligação entre o adsorbato e o adsorvente.

A Equação que descreve a quantidade adsorvida após o equilíbrio é (METCALF E EDDY, 2003; MEENA *et al.*, 2005):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (3.2)$$

onde, q_e = quantidade adsorvida no estado de equilíbrio (mg.g⁻¹)

C_0 = concentração inicial de adsorbato (mg.L⁻¹),

C_e = concentração de adsorbato após o equilíbrio (mg.L⁻¹),

V = volume de líquido no reator (L),

m = massa de adsorvente (g).

3.4.1. Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é um aspecto importante na avaliação da adsorção como uma operação unitária. As constantes cinéticas dos metais podem ser usadas para estudar e otimizar o efeito do tempo de contato (MEENA *et al.*, 2005). Os modelos de Pseudo-Primeira Ordem, Pseudo-Segunda Ordem e difusão intrapartícula são modelos de equações de velocidade que têm sido utilizados para modelar a cinética de adsorção de metais como o cromo (AL-OTHMAN, ALI e NAUSHAD, 2012).

3.4.1.1. Pseudo-Primeira Ordem

O modelo de Pseudo-Primeira Ordem é representado pela Equação 3.3 linearizada nas condições iniciais (MEENA *et al.*, 2005; BHATTACHARYA *et al.*, 2008; AL-OTHMAN, ALI e NAUSHAD, 2012):

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{1}{2,303} k_1 t \quad (3.3)$$

onde, k_1 = constante de adsorção de Pseudo-Primeira Ordem (h⁻¹),

t = tempo (h),

q_e = quantidades adsorvidas no estado de equilíbrio (mg g⁻¹),

q_t = quantidades adsorvidas no tempo t (mg g^{-1}).

Os valores da constante k_1 e do q_e podem ser obtidos através da plotagem do gráfico de $\log(q_e - q_t)$ por t .

3.4.1.2. Pseudo-Segunda Ordem

O modelo de equação de Pseudo-Segunda Ordem pode ser expresso, adotando condições de contorno ideais, pela Equação 3.4 (BHATTACHARYA *et al.*, 2008; AL-OTHMAN, ALI e NAUSHAD, 2012):

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (3.4)$$

A Equação 3.4 pode ser rearranjada e escrita como:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.5)$$

onde: k_2 = constante de adsorção de Pseudo-Segunda Ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ h}$),

t = tempo (h),

q_e = quantidades adsorvidas no estado de equilíbrio (mg g^{-1}),

q_t = quantidades adsorvidas no tempo t (mg g^{-1}).

Os valores de q_e e k_2 são obtidos através do gráfico de $t q_e^{-1}$ versus t . A taxa de adsorção inicial h ($\text{mg g}^{-1} \text{ h}$) podem ser calculadas através da Equação 3.6:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (3.6)$$

A Equação também pode ser escrita como:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{t}{q_e} \quad (3.7)$$

3.4.1.3. Difusão intrapartícula

O modelo de difusão intrapartícula é expresso pela Equação 3.8 (AL-OTHMAN, ALI, NAUSHAD, 2012):

$$q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + C \quad (3.8)$$

onde, q_t = quantidades adsorvidas no tempo t (mg g^{-1}),

k_{id} = contante de difusão intraparticula ($\text{mg.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$),

t = tempo (h),

C = intercessão com o eixo das ordenadas (mg.g^{-1}).

O gráfico de q_t por $t^{1/2}$ mostra uma linha reta de valores de k_{in} calculados pelo declive da reta para cada estado. Os valores de C , estimam a espessura da camada limite, ou seja, quanto maior for o valor, maior será a adsorção na camada limite.

O modelo de difusão intrapartícula assume que a adsorção é controlada em três estágios: (I) adsorção rápida e externa na superfície do adsorvente; (II) adsorção gradual, onde a difusão intrapartícula é a etapa limitante e; (III) estágio de equilíbrio final, onde a difusão intrapartícula começa a diminuir por causa da baixa concentração de adsorbato no líquido e pela pouca disponibilidade de sítios ativos (CHEN, WU, CHONG, 2003).

3.4.2. Isoterma de adsorção

Segundo Metcalf e Eddy (2003), o desenvolvimento de uma isoterma de adsorção refere-se a quantidade de adsorbato que o adsorvente consegue adsorver devido as características e concentração de adsorbato e a respectiva temperatura. Isoterma de adsorção é desenvolvida fixando o adsorvente em um volume fixo e variando a concentração de adsorbato.

Equações que são comumente usadas para descrever as isotermas experimentais são as de Freundlich (MEENA *et al*, 2005; SALAM, REIAD e ELSHAFEI, 2011; AL-OTHMAN, ALI, NAUSHAD, 2012), Langmuir (SALAM, REIAD e ELSHAFEI, 2011; AL-OTHMAN, ALI, NAUSHAD, 2012), Langmuir/Freundlich (SUBRAMANYAM e ASHUTOSH, 2012) e Radke-Prausnitz (KOUYOUMDJIEV, 1992).

3.4.2.1. Modelo de isoterma de Freundlich

Dentre as isotermas, a de Freundlich é mais usada para descrever a característica de adsorção de carvão ativado usado no tratamento de água e água residual (METCALF E EDDY, 2003). O modelo é representado pela Equação 3.9 (MEENA *et al*,2005; SALAM, REIAD e ELSHAFEI, 2011; AL-OTHMAN, ALI, NAUSHAD, 2012):

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (3.9)$$

onde, q_e = quantidade adsorvida no estado de equilíbrio (mg.g⁻¹),

K_f = fator de capacidade de Freundlich,

C_e = concentração de adsorbato após o equilíbrio (mg.L⁻¹),

$\frac{1}{n}$ = parâmetro de intensidade de Freundlich.

3.4.2.2. Modelo de isoterma de Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir indica que a adsorção ocorre na monocamada da superfície do adsorvente, ou seja, cada sítio ativo adsorve uma molécula de adsorbato, não há interação entre os íons adsorvidos e a energia de adsorção é constante. O modelo de isoterma de Langmuir é definida pela Equação 3.10 (SALAM, REIAD e ELSHAFEI, 2011; AL-OTHMAN, ALI, NAUSHAD, 2012):

$$q_e = \frac{abC_e}{1+bC_e} \quad (3.10)$$

onde, q_e = quantidade adsorvida no estado de equilíbrio (mg.g⁻¹),

a, b = constantes empíricas

C_e = concentração de adsorbato após o equilíbrio (mg.L⁻¹).

3.4.2.3. Modelo de isoterma de Langmuir/Freundlich

O modelo de isoterma de Langmuir-Freundlich é uma modificação do modelo de

Langmuir com a inclusão da Equação de Freundlich, e pode ser expressa da seguinte forma (SUBRAMANYAM e ASHUTOSH, 2012):

$$q_e = \frac{q_{max} b_{LF} C_e^{m_{LF}}}{1 + b_{LF} C_e^{m_{LF}}} \quad (3.11)$$

onde, q_e = quantidade adsorvida no estado de equilíbrio (mg g^{-1});

q_{max} = medida da capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg g^{-1});

C_e = concentração de adsorbato após o equilíbrio (mg L^{-1});

b_{LF} = constante de equilíbrio do modelo para um sólido heterogêneo;

m_{LF} = parâmetro de heterogeneidade (entre 0 e 1).

Em baixas concentrações de adsorbato, o modelo de Langmuir-Freundlich é reduzido para o modelo de Freundlich. Em altas concentrações de adsorbato, prediz-se que a capacidade de adsorção segue as características do modelo de Langmuir.

3.4.2.4. Modelo de isoterma de Radke-Prausnitz

A Equação do modelo de isoterma de Radke-Prausnitz pode ser descrita pela Equação 3.12 (KOUYOUMDJIEV, 1992):

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \frac{K_{RP}}{F_{RP}} C_e^{(1-N_{RP})}} \quad (3.12)$$

onde: K_{RP} , F_{RP} e N_{RP} são constantes e $N_{RP} < 1$.

q_e = quantidade adsorvida no estado de equilíbrio (mg.g^{-1}),

C_e = concentração de adsorbato após o equilíbrio (mg.L^{-1}).

3.4.3. Tratamento termodinâmico

Os parâmetros termodinâmicos utilizados para determinação da entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) são calculados a partir da intercessão e inclinação da reta na plotagem da constante de equilíbrio pelo inverso da temperatura. A Equação 3.13 representa a relação da

Equação da reta (MEENA et al, 2005; BHATTACHARYA et al, 2008; AL-OTHMAN, ALI, NAUSHAD, 2012):

$$\ln b = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (3.13)$$

onde, $\ln b$ = logaritmo natural da constante de Langmuir

R = constante dos gases ideais ($8,31434 \times 10^{-3}$ (kJ.(mol.K)⁻¹)),

T = temperatura (K),

$-\frac{\Delta H^\circ}{R}$ = representa a inclinação da reta,

$\frac{\Delta S^\circ}{R}$ = representa a intercessão com o eixo das ordenadas.

A energia livre de Gibbs (ΔG°) é calculada a partir da Equação 3.14:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (3.14)$$

Ou ainda,

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln b \quad (3.15)$$

Valores de ΔG° negativos indicam que a reação é espontânea e favorável a adsorção. Valores positivos de entalpia indicam processo endotérmico e valores negativos processo exotérmico. Valores positivos para entropia indicam desordem no sistema, ou seja, que há um movimento molecular causado pela diferença de potencial.

3.4.4. Estudos de adsorção de Cr(VI)

Estudos de adsorção de Cr(VI) foram realizados com diversos adsorventes por Al-Othman, Ali, Naushad (2012), Bhattacharya *et al.* (2008), Anandkumar e Madal (2009), Duranoglu, Trochimczuk, Beker (2012). Estudos com lodo de indústria também foram realizados por Bhattacharya *et al.* (2008) e Vasques *et al.* (2009).

No estudo de adsorção de corantes usados na indústria têxtil, Vasques *et al.* (2009) ativou o lodo residual, oriundo do tratamento de efluentes têxteis termicamente a 500 °C e após quimicamente com 1 mol.L⁻¹ de C₂H₄O₂. Bhattacharya *et al.* (2008) no estudo desenvolvido,

não realizou nenhuma ativação do lodo clarificado e obteve resultados satisfatórios na remoção de Cr (VI).

Vasques *et al.* (2009) em seu estudo também avaliou o pH e relata que a medida do potencial Zeta revela a carga superficial do adsorvente em determinado valor de pH, permitindo assim estimar em quais condições a adsorção será favorecida. Quando o pH empregado no processo de adsorção for igual ao pH_{pcz} (ponto de carga zero) a superfície do material adsorvente é neutra. Para valores de pH inferiores ao pH_{pcz} a superfície se apresenta carregada positivamente e neste caso a adsorção de ânions é favorecida. Desta forma, valores de pH superiores ao pH_{pcz} sugerem que a superfície está carregada negativamente e a adsorção de cátions é favorecida.

Bhattacharya *et al.* (2008) no estudo desenvolvido, não realizou nenhuma ativação do lodo clarificado, as soluções de Cr(VI) foram ajustadas em pH 3,0 devido aos bons resultados nos testes, apresentou um tempo equilíbrio de adsorção do Cr(VI) de 2 horas e o estudo cinético o melhor coeficiente de correlação foi obtido no modelo de Pseudo-Segunda Ordem e relata que possivelmente a difusão intrapartícula será a etapa limitante no seu processo de adsorção, o coeficiente angular da reta é representado por k_{id} , e esta é chamada de constante de difusão intrapartícula, a qual apresentou valor de 10,104 mg.g⁻¹.h⁻¹ para a adsorção de Cr(VI) com lodo clarificado e um R² = 0,98. O coeficiente linear (C) não passa pela origem, indicando assim que o mecanismo de adsorção de Cr(VI) é de complexação, e tanto a adsorção na superfície e como a difusão intrapartícula contribuem para a determinação da etapa limitante. A isoterma de Langmuir apresentou melhor coeficiente de correlação. E no tratamento termodinâmico o valor para ΔG° mostrou um processo de adsorção espontâneo.

O estudo de Al-Othman, Ali e Naushad (2012) relatam sobre a adsorção de Cr(VI) por carvão ativado a partir de casca de amendoim, e apresenta que o carvão ativado possui uma superfície com caráter anfótero, ou seja, pode se carregar positivamente ou negativamente conforme o pH. Os compostos de Cr podem existir em três diferentes formas iônicas (HCrO⁴⁻, Cr₂O₇²⁻, CrO₄²⁻) em soluções aquosas e a estabilidade destes íons em sistemas aquosos é dependente do pH. Seu estudo foi desenvolvido em pH 2,0 em que a maior porcentagem de Cr(VI) foi removido, conforme o aumento do pH a quantidade de remoção do composto diminuía. A maior remoção de Cr(VI) em valores menores de pH é devido a alta força eletrostática de atração, pois com o aumento de íons H⁺ em solução há a neutralização das cargas negativas sobre a superfície do adsorvente e desta forma aumenta a difusão dos íons de cromato para o adsorvente. Na cinética de adsorção, a adsorção de Cr(VI) tem um aumento com

o aumento do tempo até 7 horas de adsorção, em seguida se tornou lenta até 20 horas e a saturação é alcançada em 24 horas. Isso ocorreu devido à natureza e a complexidade do adsorvente que afetou o tempo de equilíbrio, constando-se que a remoção do composto é proporcionalmente dependente da concentração inicial. No estudo cinético o modelo Pseudo-Primeira e Pseudo-Segunda Ordem apresentaram coeficientes de correlação maiores e o modelo de difusão intrapartícula apresentou um k_{id} de em média $1,120 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. A isoterma de adsorção de Langmuir se mostrou mais adaptada para o estudo. Em seu trabalho obteve valores positivos para a entalpia e entropia, e negativos para ΔG° todas as temperaturas estudadas, caracterizando assim uma adsorção endotérmica e espontânea.

Conforme Al-Othman, Ali, Naushad (2012) e Bhattacharya, *et al.* (2008), valores positivos de ΔH° indicam que o processo é endotérmico e os valores de ΔS° apontam que a adsorção de Cr(VI) causa desordem no sistema, ou seja, que há um movimento molecular causado pela diferença de potencial. O módulo de ΔG° indicam o grau de espontaneidade do processo e os valores negativos apontam que a adsorção é favorável energeticamente. O aumento de $-\Delta G^\circ$ com o aumento da temperatura indicam que adsorção é mais favorável nas temperaturas mais elevadas.

Conforme o estudo de Anandkumar e Madal (2009) que adsorveu Cr(VI) com *Aegle marmelos correia*, a adsorção de Cr(VI) diminuiu com o aumento do pH inicial de 2,0 - 8,0. O máximo de remoção ocorreu em pH inicial 2,0. Relata que em menores valores de pH as espécies de cromo carregadas negativamente (HCrO_4^-) sofrem atração eletrostática às cargas positivas nos grupos funcionais da superfície do adsorvente. O tempo de adsorção de Cr(VI), investigado foi de 4 horas até atingir o equilíbrio. Nos primeiros 30 minutos a adsorção ocorreu de forma rápida devido a disponibilidade de sítios ativos livres, diminuindo sua velocidade devido a saturação do adsorvente. O modelo de Pseudo-Segunda Ordem apresentou os melhores coeficientes de correlação. Na isoterma de adsorção o modelo Freundlich apresentou o melhor coeficiente de correlação. Neste estudo não foi apresentado o tratamento termodinâmico.

Segundo Duranoglu, Trochimczuk, Beker (2012) em seu estudo de adsorção de Cr (VI) com carvão ativado derivado de copolímero de acrilonitrilo-divinilbenzeno, o melhor pH foi de 2,0, o tempo de equilíbrio na cinética de adsorção foi de 7 horas, relatando que o mecanismo de adsorção depende do processo de transporte assim como as propriedades físicas e químicas do adsorvente. Conforme o estudo, o modelo de Pseudo-Segunda Ordem apresentou os melhores coeficientes de correlação, desta forma pode concluir que o modelo cinético sugere que o processo de adsorção envolve mecanismos de quimissorção. Nas isotermas de adsorção

o modelo de Freundlich apresentou o melhor coeficiente de correlação. E em seu tratamento termodinâmico também apresentou ser um processo endotérmico, concluindo assim que o aumento da temperatura é conhecida por aumentar a taxa de difusão das moléculas de adsorção em toda a camada limite externa e dentro dos poros. Apresenta valores negativos para ΔG° o que indica a viabilidade e espontaneidade da adsorção, além de valores positivos de entalpia indicando processo endotérmico. Conforme o trabalho, o valor de entalpia sugere complexação ou quimissorção como sendo responsável pela adsorção, pois a quimissorção é para valores maiores que 29 kJ.mol^{-1} e a de complexação entre 8 e 60 kJ.mol^{-1} .

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais, os equipamentos e a metodologia usada para a realização dos experimentos e a obtenção dos resultados. Os locais onde foram realizados os ensaios experimentais foram no Laboratório de Operações Unitárias (Laboratório Prédio 1) e Laboratório de Águas (Laboratório Prédio 3) da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS.

4.1. Material experimental

4.1.1. Adsorbato

O composto foi obtido a partir do Dicromato de Potássio de peso molecular de 294,18 g.mol⁻¹ e 99,0% de pureza. Foi preparada uma solução padrão de 1000 mg.L⁻¹. Foi usada uma pipeta volumétrica para pipetar as soluções padrão.

4.1.2. Adsorvente

O adsorvente utilizado foi preparado a partir dos lodos coletados de uma indústria metalúrgica de beneficiamento e montagem de máquinas e implementos agrícolas.

O lodo químico é proveniente da decantação do processo de precipitação química pelo qual há a remoção dos compostos químicos, sendo eles cromo, ferro, chumbo e zinco, presentes na água residuária da empresa. Após o lodo ser retirado do decantador, o mesmo passa por um processo de prensagem para a retirada da umidade e disponibilizado em toneis e posterior envio para tratamento e disposição final em aterro industrial.

O lodo biológico é proveniente da água residuária com carga orgânica que passar por tanques de tratamento aeróbio e decantador. O lodo decantado é colocado em leito de secagem para remoção da umidade e após é colocado em tonéis e enviado para tratamento e disposição final.

A metodologia utilizada para a síntese dos adsorventes foi desenvolvida pelo autor a partir de testes preliminares. Os lodos foram coletados na estação de tratamento da empresa após ter passado pelos processos de retirada da umidade. As amostras foram secadas na estufa

(Ethiktechnology, LMC: 1008-13 e NE:8132), a 90°C até a remoção total da umidade. O lodo seco foi colocado no triturador (IKA A11 Basic Labstore, A11Bs32), para apresentar maior área superficial. Após passou por peneiras de análise granulométrica (Laboratory Test Sieve) em peneiras de telas em inox com abertura de 1,18 mm (*mesh tyler* 16) e 710 µm (*mesh tyler* 25). O lodo classificado foi colocado em cadinhos e levado ao forno mufla (Zezimaq FHMP), a 500°C por uma hora para fazer a ativação térmica. Após a retirada o lodo foi colocado em dessecador até atingir a temperatura ambiente e lavado com água destilada para remoção das cinzas e secado novamente na estufa, a 90 °C por 3 horas para a remoção da umidade. Posteriormente o lodo foi guardado no dessecador para não haver influência da umidade.

Para a ativação química, dos respectivos lodos, foram preparadas soluções de 100 mL de ácido acético (0,1; 0,5; 1; 2,5 e 5 mol.L⁻¹), ácido clorídrico (0,1; 0,5 e 1 mol.L⁻¹), ácido sulfúrico (0,1 mol.L⁻¹) e hidróxido de sódio (0,1; 0,5 e 1 mol.L⁻¹). Foram pesados 6 g de lodo ativado termicamente na balança (Shimadzu, AUZ220) e adicionado a 100 mL de ativante químico em um Erlenmeyer de 250 mL. Posteriormente o lodo e o ativante químico foram colocados para agitar em Shaker (Ethiktechnology, Banho/Dubnoff) a 25 ± 1 °C e 120 RPM por 2 horas. Após o lodo foi lavado com água destilada, secado por 3 horas na estufa a 90 °C, reservado em dessecador até atingir a temperatura ambiente, peneirado em uma peneira 710 µm (25 *mesh tyler*) e reservado novamente no dessecador.

4.1.3. Solvente

O solvente utilizado foi água destilada devido ao baixo teor de sais, minerais e íons para que não ocorresse interferência nas análises. Foi utilizada na preparação do composto, dos ativantes químicos e lavagem do adsorvente.

4.2. Métodos analíticos

4.2.1. Caracterização do adsorvente

A fim de caracterizar o adsorvente utilizado foram analisadas a umidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo seguindo a metodologia descrita por Luz (2009) *apud* ABNT MB-15 1949.

Para a determinação da umidade foram pesados em duplicata a massa inicial do

adsorvente na balança, levados à estufa a 105 °C e realizando as pesagens até apresentar massa constante, ou seja, obtendo a remoção total da umidade. A quantidade de umidade presente nas amostras foi obtida através da subtração do peso inicial dos adsorventes e o peso após a estabilização da massa. Em seguida os adsorventes secos foram levado ao forno mufla previamente aquecido há 950 °C por 5 à 7 minutos e em seguida armazenados em dessecador até atingir a temperatura ambiente. Foram realizadas novas pesagens e por diferença de peso se obteve a quantidade de matéria volátil presentes em cada amostra. Após o resfriamento do forno mufla as amostras foram colocadas no forno sob aquecimento em temperatura ambiente até atingir 800 °C e até realizar a queima completa do adsorvente. Após as amostras foram colocadas em dessecador até atingir a temperatura ambiente e por diferença de peso foi determinado o valor de cinzas e carbono fixo presentes no adsorvente.

4.2.2. MEV e EDS

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e o Espectroscopia de Energia Dispersa (EDS) foram realizadas na Universidade de Caxias do Sul (UCS).

4.2.3. Determinação de Cr(VI)

Para a realização dos experimentos com Cr(VI) foi determinado primeiramente o comprimento de onda que seria fixado para a leitura das absorbâncias. Para as leituras foram usadas cubetas de acrílico de caminho ótico de 1 cm no espectrofotômetro (Thermo Scientific, Evolution 201).

Foram realizadas leituras no espectrofotômetro em triplicata para a realização da curva de calibração nas concentrações de 0,1; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40; 45 e 50 mg.L⁻¹. Foram digitalizados e montada a Tabela ANOVA no software Microsoft Excel para validação da confiabilidade.

4.3. Procedimento experimental

4.3.1. Tratamento do adsorvente

O lodo químico e biológico seco, triturado, peneirado, ativado termicamente, lavado e

secado novamente foi ativado quimicamente com vários ativantes químicos. Os ativantes químicos utilizados foram:

- Ácido Clorídrico (HCl), de peso molecular de 36,46 g.mol⁻¹ e pureza de 37%;
- Ácido Acético (C₂H₄O₂), de peso molecular de 60,05 g.mol⁻¹ e pureza de 99,7%;
- Ácido Sulfúrico (H₂SO₄), de peso molecular de 98,08 g.mol⁻¹ e pureza de 95% à 99%;
- Hidróxido de Sódio (NaOH), de peso molecular de 40,00 g.mol⁻¹ e pureza de 99%.

Foram preparados soluções de 0,1; 0,5 e 1 mol.L⁻¹ de ácido clorídrico; 0,1; 0,5; 1; 2,5 e 5 mol.L⁻¹ de ácido acético; 0,1 mol.L⁻¹ de ácido sulfúrico e 0,1; 0,5 e 1 mol.L⁻¹ de hidróxido de sódio.

Foram pesados na balança 6 g de cada lodo para ser ativado com 100 mL de cada ativante químico por 2 horas no Shaker a 25 ± 1 °C e 120 RPM. Após, o adsorvente preparado foi lavado e secado na estufa a 90°C por 3 horas e reservado no dessecador.

Na Tabela 4.1. são apresentados os procedimentos testes experimentais, teste de pH, isoterma de adsorção e a cinética de adsorção foram realizados em triplicata utilizando-se um limite de confiança de 95 %. Antes de cada leitura no espectrofotômetro as amostras foram peneiradas na peneira de tela inox com abertura de 300 µm (50 mesh tyler) para remoção dos grãos de adsorvente. As amostras foram despejadas em tubos e colocadas na centrífuga (LS-3) para remoção dos sólidos e posteriormente realizada a leitura da concentração no espectrofotômetro.

Tabela 4. 1. Procedimento experimental

	Teste preliminar			Teste de pH	Cinética de adsorção	Isoterma de adsorção
Tipo de Adsorvente	B b ; Q b	B t ; Q t	B tq ; Q tq	Q tq ^l	Q tq ^l	Q tq ^l
Massa do adsorvente (g)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,2	0,05
Volume da solução (mL)	25	25	25	25	200	25

Proporção massa/volume (mg.L ⁻¹)	0,02	0,02	0,02	0,02	0,001	0,002
Concentração de Cr(VI) (mg.L ⁻¹)	30	30	30	30	50; 40; 30	15 a 50
Temperatura (± 1 °C)	25	25	25	25	25	25; 35; 45
pH inicial (± 0,10)	2,00 a 10,00	2,00 a 10,00	Natural (±5,00)	2,00 a 10,00	3,00	3,00
Tempo (hora)	1	1	1	1	21	20
Rotação (RPM)	120	120	120	120	120	120

B = Lodo Biológico; Q = Lodo Químico; *b* = bruto (moído e peneirado); *t* = ativado termicamente (a 500°C na mufla por 1 hora); *q* = ativado quimicamente (ácidos e base por 2 horas); ¹ = ativado com ácido clorídrico

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta parte do trabalho serão apresentados e discutidos os resultados da remoção de Cr(VI) por adsorção utilizando-se o adsorvente preparado. Serão apresentados os resultados da caracterização física do adsorvente desenvolvido, os testes experimentais preliminares, as cinéticas de adsorção, as isotermas de adsorção e o tratamento termodinâmico.

5.1. Caracterização do adsorvente

5.1.1. Caracterização física do adsorvente

O adsorvente sintetizado foi retirado do dessecador e nele foram realizadas as análises de umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo. Os resultados são apresentados na Tabela 5.1:

Tabela 5. 1. Caracterização física do adsorvente desenvolvido.

Parâmetros	(% B.S.)
Umidade	10,13
Material Volátil	24,46
Cinzas	34,66
Carbono Fixo	30,76

A partir dos resultados podemos observar que os teores de umidade, material volátil e cinzas representam boa parte do adsorvente, sendo apenas 30,8% carbono fixo que é a fração realmente útil do adsorvente.

5.1.2. MEV e EDS

As Figuras 5.1 e 5.2 apresentam os resultados de MEV e EDS realizados no lodo já preparado como adsorvente.

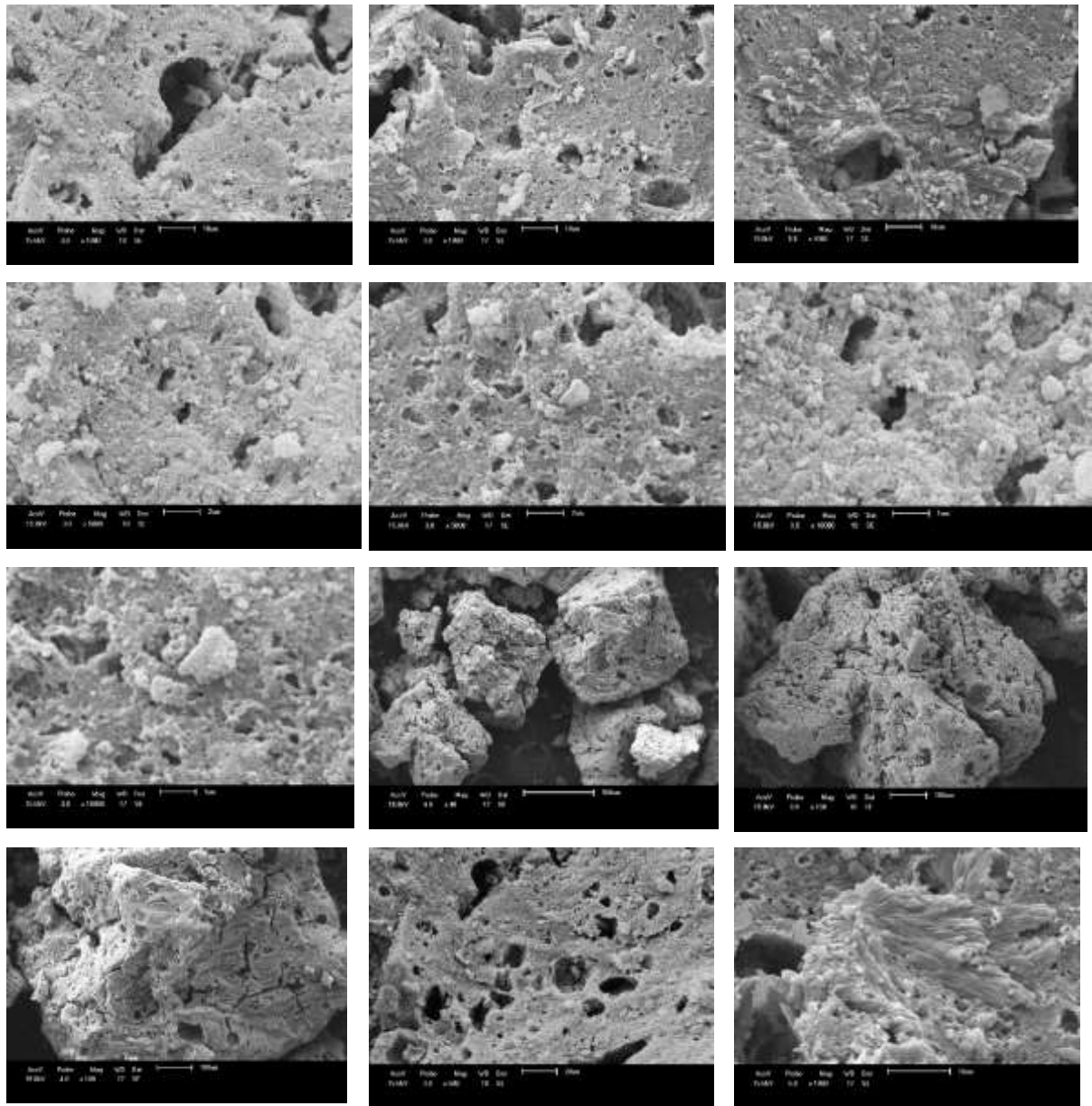
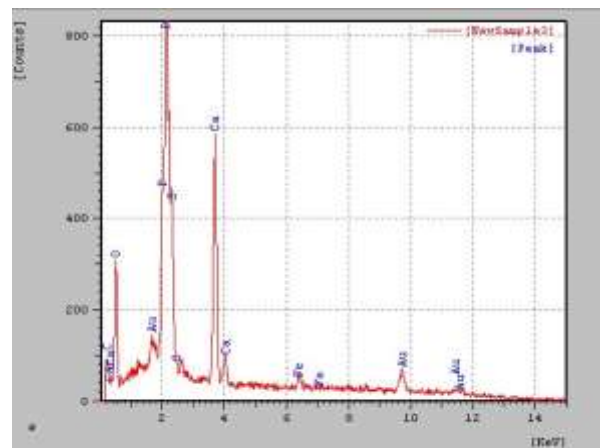
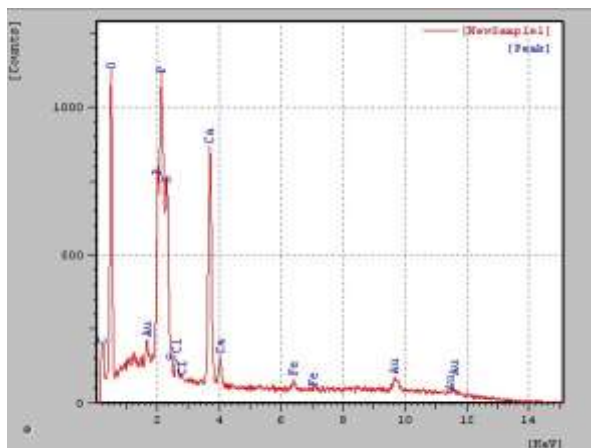


Figura 5. 1. MEV



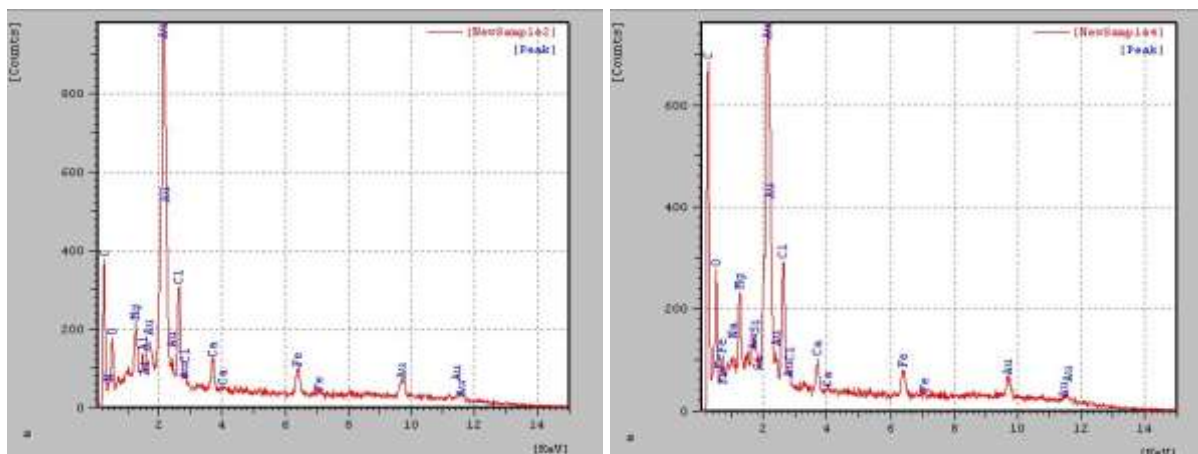


Figura 5. 2. EDS

5.1.3. Curva de calibração

O Cr(VI) possui um comprimento de onda específico, e para a sua obtenção foram realizados testes em várias concentrações de Cr(VI) em pH natural com a função de varredura do espectrofotômetro, apresentando em média o valor de 350 nm.

Para a realização da curva de calibração e obtenção da Tabela 5.2. de Análise de Variância (ANOVA), que validação da confiabilidade, foram realizadas leituras de absorvância em várias concentrações. A Figura 5.3. apresenta os pontos experimentais e a equação que é utilizada para se conhecer a concentração a partir da absorvância fornecida nas leituras do espectrofotômetro e o coeficiente de correlação.

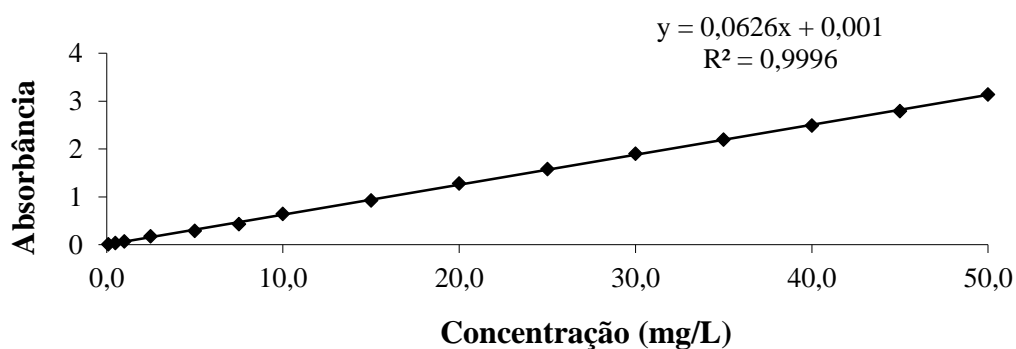


Figura 5. 3. Curva de calibração do Cr(VI), Equação da curva e coeficiente de correlação.

Tabela 5. 2. Análise de Variância (ANOVA).

Parâmetros	Cromo ^a
Faixa de concentração linear	0,1 – 50,0 (mg·L ⁻¹)
Inclinação ± desvio padrão (A)	0,0618 ± 0,0006
Intercepto ± desvio padrão (B)	0,0022 ± 0,0037
Coefficiente de Correlação (r)	0,9996
Análise de variância	
Regressão linear ^b	7,34x10 ⁻⁴ (4,17)
Desvio da Linearidade ^b	2,04 (2,06)
Limites	
LOQ (mg·L ⁻¹)	31,68
LOD (mg·L ⁻¹)	9,50

^a Dados obtidos a partir de três curvas padrões

^b Valores em parênteses correspondem aos valores críticos tabelados de *F* para *P* = 0,05

5.2. Procedimento experimental

5.2.1. Testes preliminares

As reações dos testes preliminares para verificar qual foi o melhor processo de ativação e o lodo que seria utilizado. O lodo biológico e químico foram testados após serem processados de diferentes formas e testados para verificar qual seria o mais eficiente como adsorvente.

Ambos os lodos preparados sem nenhuma ativação não apresentaram resultado satisfatório de adsorção. Nos testes com os lodos ativados termicamente apesar o lodo biológico ativado termicamente em pH 2,00 ± 0,10 apresentou resultado satisfatório.

Foram preparados diferentes soluções para realizar a ativação química de cada lodo ativado termicamente. Após a ativação química o lodo foi colocado para realizar adsorção de Cr(VI) em pH natural (± 5,00).

Tabela 5. 3. Testes com lodo químico ativado termicamente e quimicamente com diferentes composto químico e concentrações.

Ativantes Químicos	C.C0 ⁻¹
0,1 mol.L ⁻¹ C ₂ H ₄ O ₂	1,513
0,5 mol.L ⁻¹ C ₂ H ₄ O ₂	1,579
1 mol.L ⁻¹ C ₂ H ₄ O ₂	1,133
2,5 mol.L ⁻¹ C ₂ H ₄ O ₂	0,771
5 mol.L ⁻¹ C ₂ H ₄ O ₂	0,982
0,1 mol.L ⁻¹ NaOH	1,493
0,5 mol.L ⁻¹ NaOH	1,558
1 mol.L ⁻¹ NaOH	1,582
0,1 mol.L ⁻¹ H ₂ SO ₄	1,370
0,1 mol.L ⁻¹ HCl	1,520
0,5 mol.L ⁻¹ HCl	0,703
1 mol.L ⁻¹ HCl	0,103

Tabela 5. 4. Testes com lodo biológico ativado termicamente e quimicamente com diferentes composto químico e concentrações.

Ativantes Químicos	C.C0 ⁻¹
0,1 mol.L ⁻¹ C ₂ H ₄ O ₂	1,027
0,5 mol.L ⁻¹ C ₂ H ₄ O ₂	0,627
1 mol.L ⁻¹ C ₂ H ₄ O ₂	0,514
2,5 mol.L ⁻¹ C ₂ H ₄ O ₂	0,379
5 mol.L ⁻¹ C ₂ H ₄ O ₂	0,175
0,1 mol.L ⁻¹ NaOH	1,641
0,5 mol.L ⁻¹ NaOH	1,650
1 mol.L ⁻¹ NaOH	1,726
0,1 mol.L ⁻¹ H ₂ SO ₄	1,493
0,1 mol.L ⁻¹ HCl	1,016
0,5 mol.L ⁻¹ HCl	0,365
1 mol.L ⁻¹ HCl	0,151

Conforme a Tabela 5.3. e 5.4. podemos verificar que o lodo químico e biológico apresentaram bons resultados após serem ativados com ácido acético (C₂H₄O₂) e ácido clorídrico (HCl). Em ambos os casos, 1 mol.L⁻¹ de HCl apresentou os menores valores de relação de concentração representando que o Cr(VI) foi adsorvido pelo adsorvente.

O adsorvente utilizado para a realização dos demais experimentos, foi o lodo químico ativado termicamente a 500 °C e após quimicamente com 1 mol.L⁻¹ de HCl pois apresentou os melhores resultados de adsorção de Cr(VI) comparado com os demais lodos testados.

5.2.2. Testes de pH

Foram realizados testes variando o pH inicial da solução de Cr(VI) de 2,00 a 10,00 ± 0,10. Após a adsorção foram realizadas leituras no espectrofotômetro para se obter os valores de absorbância e calcular os valores de concentração final.

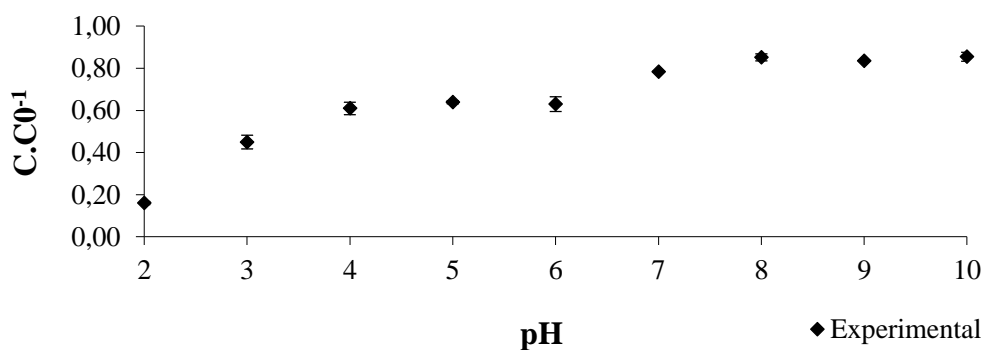


Figura 5. 4. Adsorção com Cr(VI) em diferentes pH's por 1 hora.

Através da Figura 5.4., pode ser observado que os melhores resultados para remoção de Cr(VI) foram em pH inicial 2,00 e 3,00 ± 0,10., também relatados nos estudos de Al-Othman, Ali, Naushad (2012), Bhattacharya, *et al.* (2008), Duranoglu, Trochimczuk, Beker (2012) e Anandkumar e Mandal (2009).

O pH adotado para a realização dos demais experimentos foi o pH 3,00 ± 0,10 devido o bom resultado apresentado e a facilidade de se obter o pH desejado a partir de pequena adição de ácido, pois para se atingir o pH 2,00 ± 0,10 era necessária complementar a solução com grande quantidade de ácido para alcançar o valor desejado.

5.2.3. Cinética de adsorção

A Figura 5.5., apresenta o comportamento cinético de adsorção do Cr(VI) para as

concentrações de 50, 40 e 30 mg.L⁻¹. Para a determinação do tempo de equilíbrio do sistema adsorbato/adsorvente, foram retiradas alíquotas com o tempo até que a concentração de Cr(VI) na fase fluida não variasse mais, ou seja, até que o equilíbrio fosse atingido.

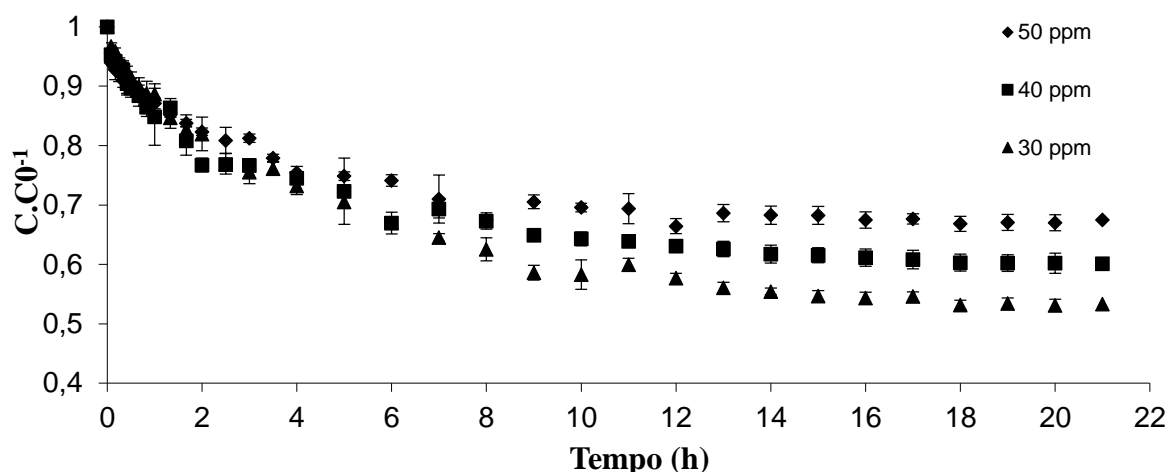


Figura 5. 5. Cinética de adsorção do Cr(VI) com 0,02 g.mL⁻¹; pH 3,00 ± 0,10, 120 RPM e 25 ± 1 °C

A Figura 5.5. apresenta o comportamento da adsorção ao longo do tempo, apresentando equilíbrio após 20 horas de adsorção. Nas primeiras 6 horas a adsorção ocorreu de forma rápida, após tornou-se lenta e atingiu o equilíbrio por volta de 20 horas. Tempo de equilíbrio parecido com o ocorrido no estudo de Al-Othman, Ali, Naushad (2012).

5.2.4. Tratamento cinético

5.2.4.1. Cinética de Pseudo-Primeira Ordem

A Figura 5.6., apresenta os ajustes para a equação de Pseudo-Primeira Ordem para o Cr(VI), nas concentrações de 50, 40 e 30 mg.L⁻¹ a 25 ± 0,1 °C, e 20 horas de adsorção. Para esta cinética, pode-se observar que houve um bom coeficiente de correlação conforme apresentado na Tabela 5.5.

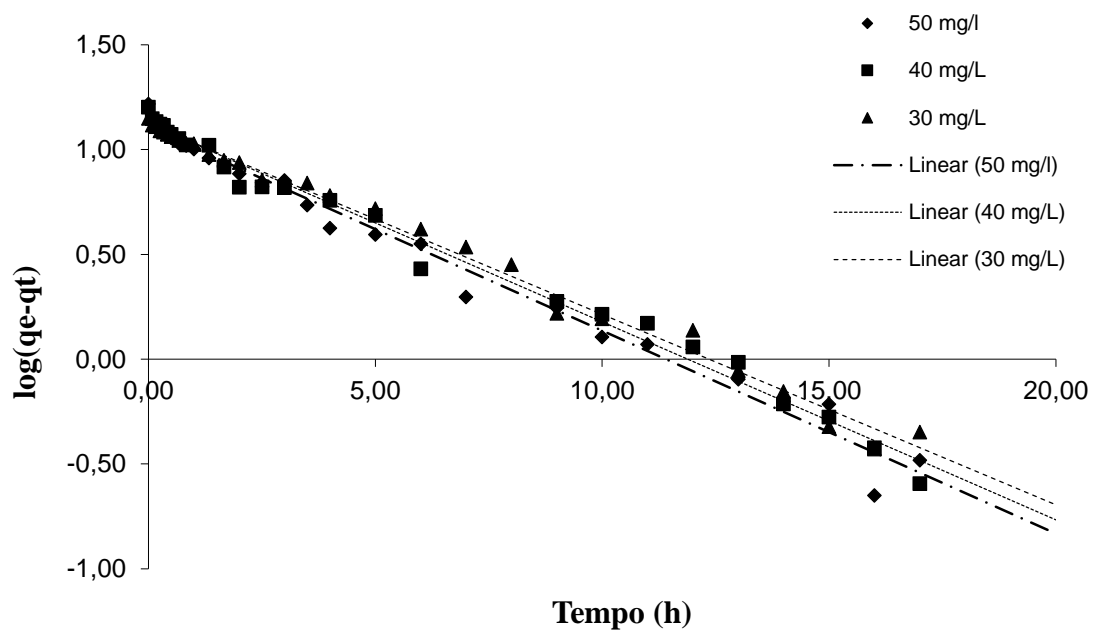


Figura 5. 6. Tratamento cinético de Pseudo-Primeira Ordem para o Cr(VI).

5.2.4.2. Cinética de Pseudo-Segunda Ordem

A Figura 5.7., apresenta os ajustes para a equação de Pseudo-Segunda Ordem para Cr(VI), para as concentrações de 50, 40 e 30 mg.L⁻¹ durante 20 horas de adsorção, a temperatura de 25 ± 0,1 °C,. Para a presente cinética, pode-se observar que houve um bom coeficiente de correlação para as concentrações estudadas apresentado na Tabela 5.5.

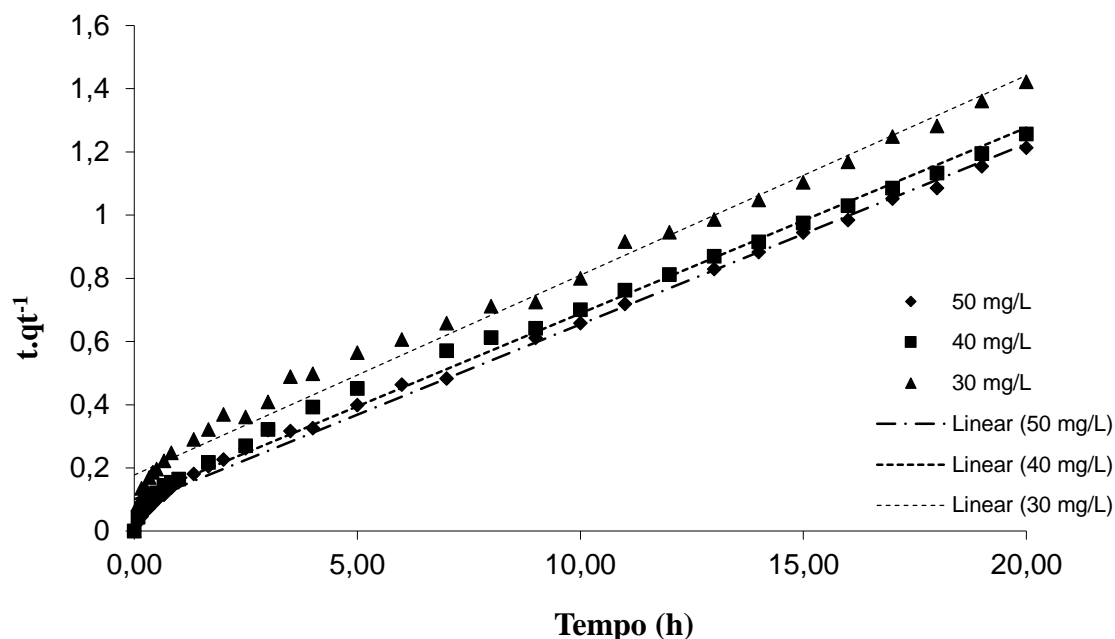


Figura 5. 7. Tratamento cinético de Pseudo-Segunda Ordem para o Cr(VI).

Tabela 5. 5. Parâmetros cinéticos de adsorção de Cr(VI) referentes aos modelos de Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem.

C_0 (mg.L-1)	Pseudo-Primeira Ordem		Pseudo-Segunda Ordem	
	k_1 (h ⁻¹)	R^2	k_2 (g mg ⁻¹ g)	R^2
50	0,223	0,98	0,040	0,99
40	0,218	0,99	0,034	0,99
30	0,209	0,99	0,022	0,99

Na Tabela 5.5. são apresentados os valores de k_1 , k_2 e seus respectivos coeficientes de correlação para a comparação dos modelos cinéticos de Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem. Observa-se que o modelo de Pseudo-Primeira Ordem possui coeficientes de correlação menores que os encontrados pelo modelo de Pseudo-Segunda Ordem, sendo assim o segundo modelo apresentou resultados satisfatórios e $R^2 = 0,99$ para todas as concentrações estudadas. Desta forma, o processo de adsorção pode ocorrer com quimissorção. O modelo de Pseudo-Segunda Ordem foi o mais adequado para o estudo de Duranoglu, Trochimczuk, Beker (2012), Anandkumar e Mandal (2009) e Bhattacharya *et al.* (2008).

5.2.4.3. Cinética de difusão intrapartícula

As Figuras 5.8. e 5.9. apresentam a difusão intrapartícula e seus respectivos estágio de adsorção para 50 mg.L⁻¹ de Cr(VI) com 0,2 g de adsorvente por 20 horas.

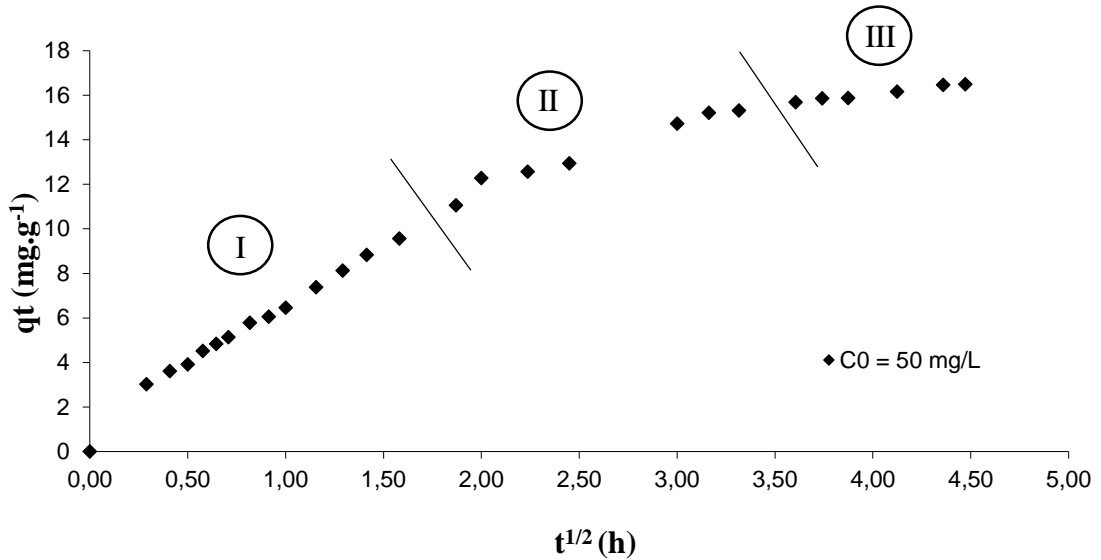


Figura 5. 8. Cinética de difusão intrapartícula para o Cr(VI).

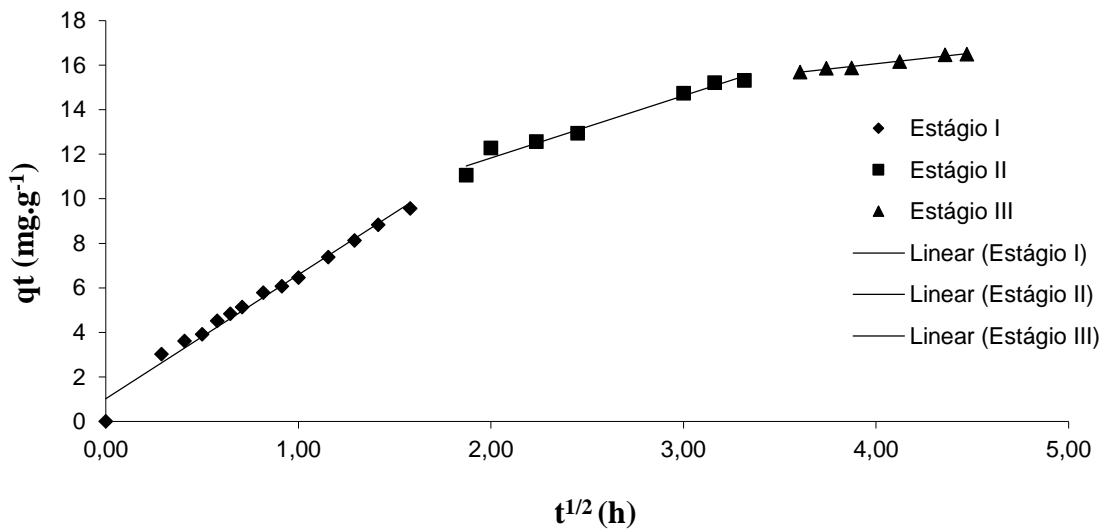


Figura 5. 9. Ajuste cinético utilizando-se o modelo de difusão intrapartícula para concentração de 50 mg.L⁻¹ de Cr (VI); pH 3,00 ± 0,10, 120 RPM e 25 ± 0,1 °C.

As Figuras 5.10. e 5.11. apresentam os resultados dos estágios relativo ao modelo de difusão intrapartícula para $C_0 = 40 \text{ mg.L}^{-1}$ de Cr(VI) com 0,2 g de adsorvente por 20 horas.

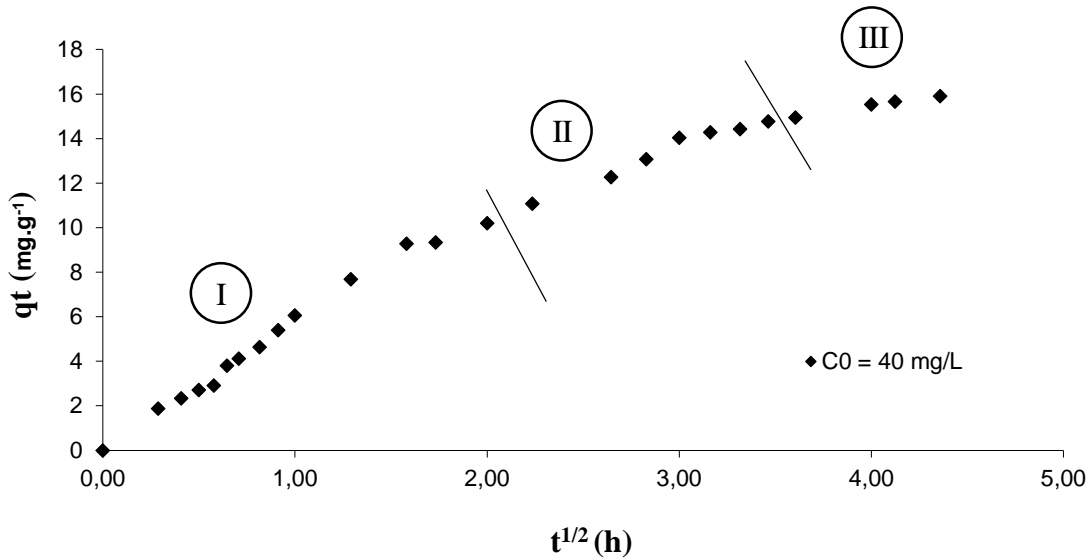


Figura 5. 10. Cinética de difusão intrapartícula para o Cr(VI).

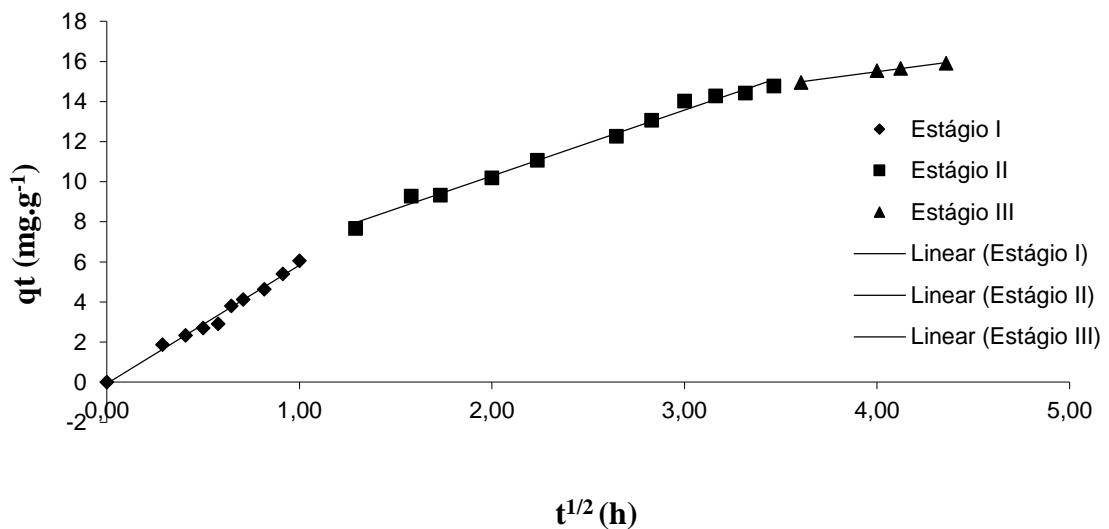


Figura 5. 11. Ajuste cinético utilizando-se o modelo de difusão intrapartícula para concentração de 40 mg.L^{-1} de Cr (VI); pH $3,00 \pm 0,10$, 120 RPM e $25 \pm 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$.

As Figuras 5.12. e 5.13. apresentam os resultados dos estágios relativo ao modelo de difusão intrapartícula para $C_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$ de Cr(VI) com 0,2 g de adsorvente por 20 horas.

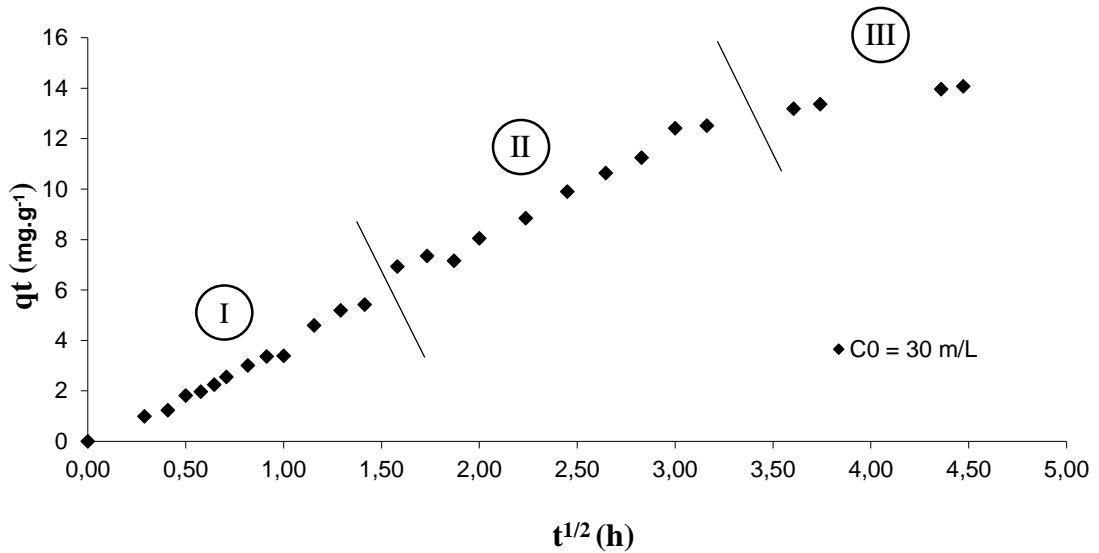


Figura 5. 12. Cinética de difusão intrapartícula para o Cr(VI).

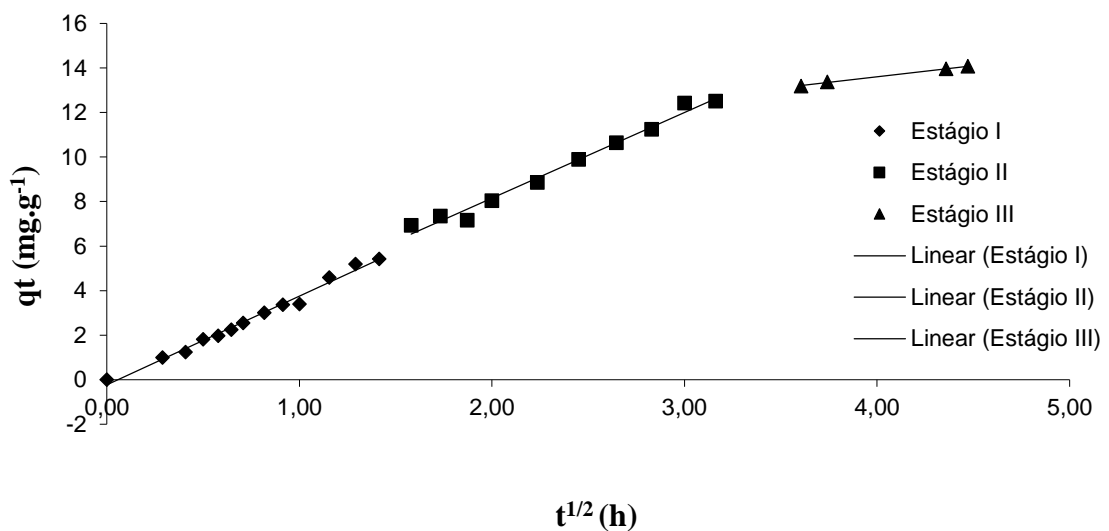


Figura 5. 13. Ajuste cinético utilizando-se o modelo de difusão intrapartícula para concentração de 30 mg.L^{-1} de Cr (VI); pH $3,00 \pm 0,10$, 120 RPM e $25 \pm 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$.

A Tabela 5.6. apresenta o parâmetros k_{id} do modelo de difusão intrapartícula, relativo ao estágio controlador que é o estágio III que apresentou melhor coeficiente de correlação (R^2) para cada concentração estudada.

Tabela 5. 6. Coeficiente de correlação (R^2) em cada estágio da adsorção para cada concentração.

C0 (mg.L ⁻¹)	k_{id} (mg.g ⁻¹ .h ⁻¹)	C (mg.g ⁻¹)	Estágio I	Estágio II	Estágio III
			R^2	R^2	R^2
50	0,96	12,22	0,94	0,97	0,98
40	1,31	10,26	0,98	0,98	0,99
30	1,00	9,59	0,98	0,98	0,99

Conforme apresentado na Tabela 5.6. os melhores coeficientes de correlação para cada concentração são encontrados no estágio III. A partir desta constatação pode-se concluir que a etapa que governa a adsorção de Cr (VI) pelo adsorvente desenvolvido é a etapa lenta, onde o estado de equilíbrio final devido a difusão intrapartícula é reduzido. O k_{id} encontrado para cada temperatura no estágio III foram coerentes e apresentou uma relação inversa com a concentração, ou seja, quanto maior a concentração menor será o valor de k_{id} . Os valor de C que indica a espessura da camada limite, apresentados na Tabela 5.6. são correspondentes ao estágio III e apresentam relação direta com a concentração, ou seja, quanto maior a concentração maior será a espessura da camada limite. Conforme também apresentado no estudo de Bhattacharya *et al.* (2008).

5.2.5. Isoterma de adsorção

As isotermas de equilíbrio da adsorção de Cr(VI) a partir da utilização do adsorvente desenvolvido, foram realizadas em pH $3,00 \pm 0,10$ da solução para as temperaturas de 25, 35 e $45 \pm 1^\circ\text{C}$. Os experimentos foram mantidos sob agitação durante 20 horas para garantir que o equilíbrio de adsorção fosse atingido, a 120 RPM e com a utilização da proporção $0,002 \text{ g.mL}^{-1}$ de adsorvente.

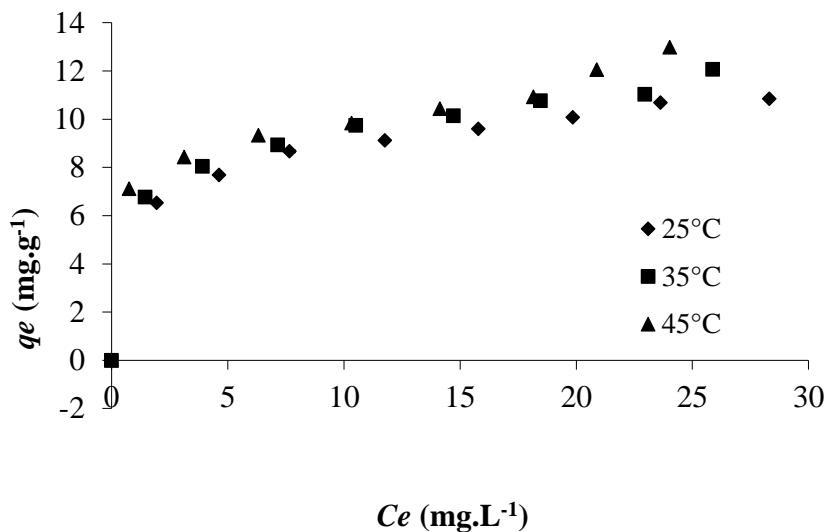


Figura 5. 14. Isotherma de adsorção de Cr(VI) em diferentes temperaturas; $m = 0,05$ g, $\text{pH } 3,00 \pm 0,10$, 120 RPM por 20 horas.

A Figura 5.14., apresenta a relação entre quantidade adsorvida no equilíbrio na fase sólida (q_e) pela concentração de equilíbrio na fase fluida (C_e). Pode-se verificar que a capacidade de adsorção aumenta conforme aumenta a temperatura, caracterizando assim um processo endotérmico. O processo pode ser atribuído a um aumento no número de sítios ativos disponíveis na superfície do adsorvente devido a dessolvatação das espécies químicas presentes na superfície do adsorvente no qual diminui a espessura da camada limite em torno do adsorvente com o aumento da temperatura, de modo que a resistência à transferência de massa de adsorbato diminua na camada limite. Em temperaturas mais elevadas a possibilidade de difusão de soluto no interior dos poros do adsorvente não pode ser descartada. Uma vez que a difusão é um processo endotérmico, maior será a adsorção observada em temperatura mais elevada. Assim, a taxa de difusão de íons no processo de transporte de massa externa aumenta com a temperatura (MEENA et al, 2005).

Todos os resultados experimentais da adsorção do Cr(VI) foram ajustados pelo Software STATISTICA 10.0, disponível gratuitamente por 30 dias, seguindo os modelos de Langmuir (Equações 3.10.), Freundlich (Equações 3.9.), Langmuir-Freundlich (Equações 3.11.), e Radke-Prausnitz (Equações 3.12.).

A plotagem dos pontos experimentais e os respectivos modelos ajustados são apresentados nas Figuras 5.15., 5.16. e 5.17. conforme cada temperatura.

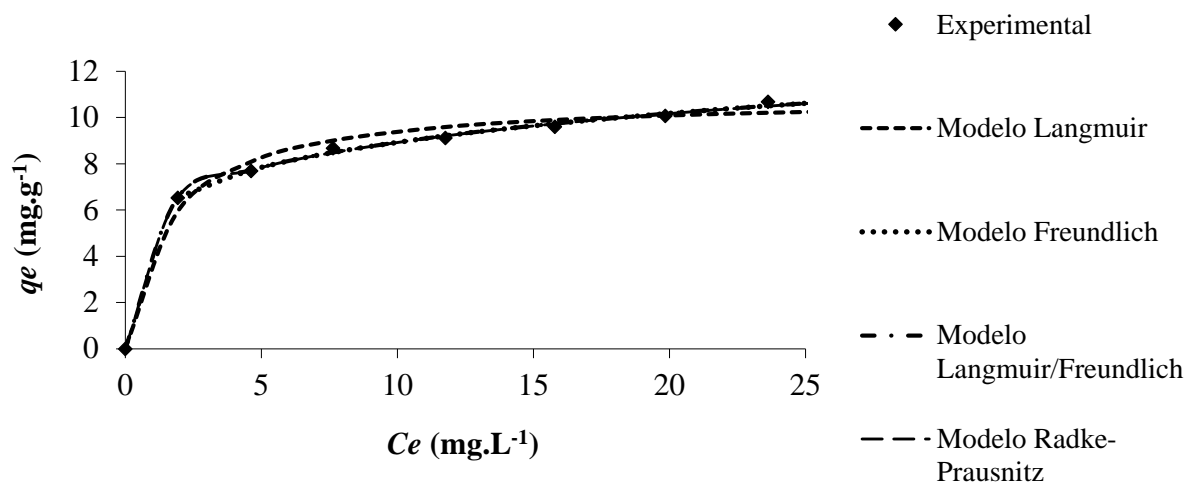


Figura 5. 15. Isotherma de adsorção do Cr(VI); $m = 0,05$ g, pH $3,00 \pm 0,10$, 120 RPM, $25 \pm 0,1$ °C por 20 horas.

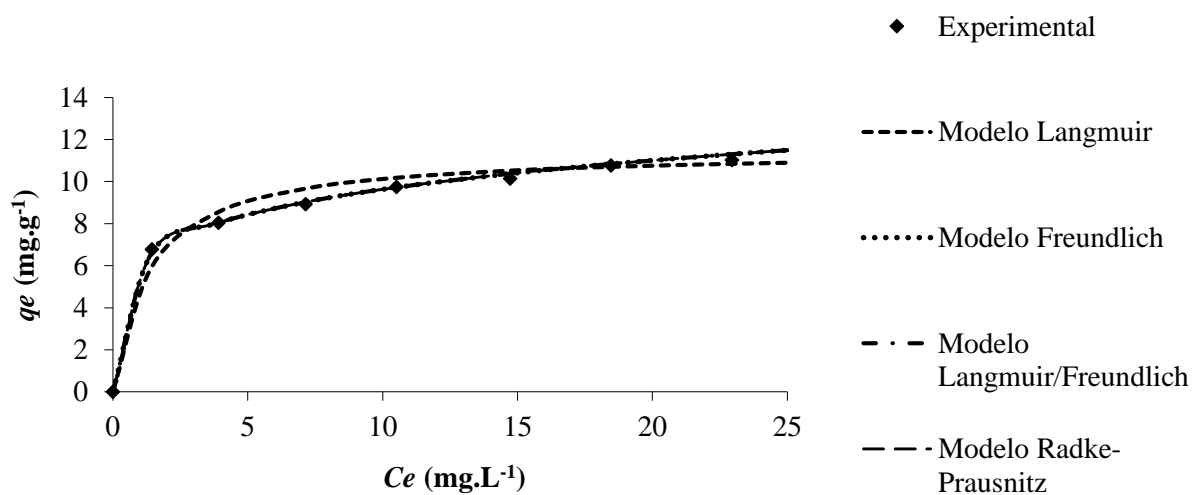


Figura 5. 16. Isotherma de adsorção do Cr(VI); $m = 0,05$ g, pH $3,00 \pm 0,10$, 120 RPM, $35 \pm 0,1$ °C por 20 horas.

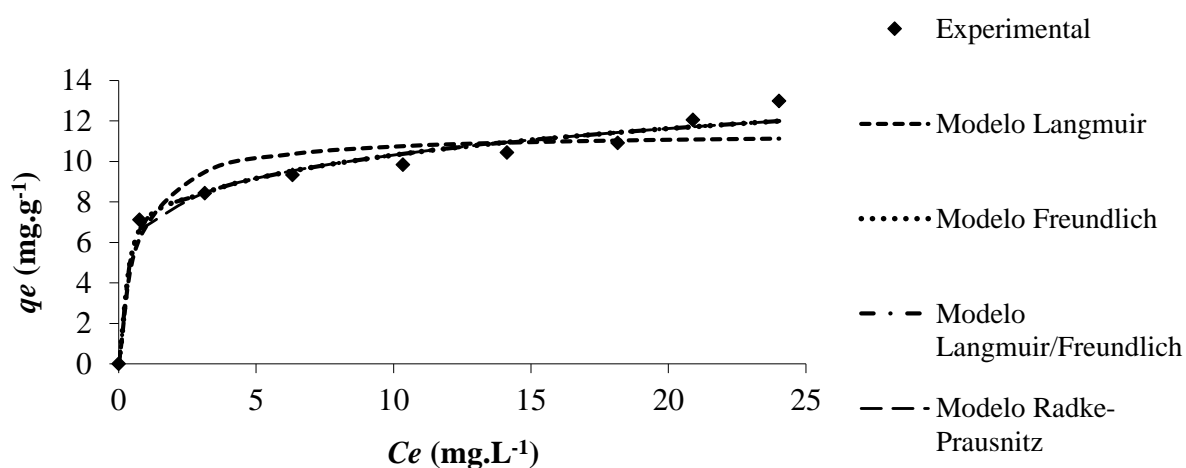


Figura 5. 17. Isotherma de adsorção do Cr(VI); $m = 0,05$ g, pH $3,00 \pm 0,10$, 120 RPM, $45 \pm 0,1$ °C por 20 horas.

Tabela 5. 7. Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich

T (°C)	Constantes Langmuir				Constantes Freundlich			
	q_{max} (mg g ⁻¹)	R_L	b_L (L mg ⁻¹)	R^2	$1/n_F$	n_F	K_F	R^2
25	10,907	0,075	0,620	0,95	0,188	5,295	5,780	0,99
35	11,480	0,082	0,746	0,98	0,193	5,186	6,174	0,99
45	11,429	0,041	1,547	0,96	0,172	5,799	6,936	0,99

R_L para concentração de Cr (VI) de 15 mg.L⁻¹ (menor concentração inicial das isotermas)

Tabela 5. 8. Parâmetros das isotermas de Langmuir-Freundlich e Radke-Prausnitz.

T (°C)	Constantes de Langmuir-Freundlich				Constantes de Radke-Prausnitz			
	q_{max} (mg g ⁻¹)	b_{LF} (L mg ⁻¹)	m_{LF}	R^2	K_{RP} (m ³ kg ⁻¹)	f_{RP}	n_{RP}	R^2
25	1525,745	0,004	0,190	0,99	671,681	5,809	0,187	0,99
35	15192,22	0,0004	0,193	0,99	657132,2	6,174	0,193	0,99
45	17710,19	0,0004	0,173	0,99	8040235,4	6,936	0,172	0,99

A Tabela 5.7. e 5.8. apresentam os parâmetros de cada modelo de isoterma. Verifica-se que o modelo de Langmuir apresentou o menor coeficiente de correlação para todas as temperaturas. O Modelo de Freundlich, Langmuir-Freundlich e Radke-Prausnitz apresentam

coeficiente de correlação igual a 0,99 para todas as temperaturas.

Tabela 5. 9. Comparativo do parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich com a literatura.

Referência	Constantes Langmuir		Constantes Freundlich	
	q_{max} (mg g ⁻¹)	R^2	K_F (mg g ⁻¹)	R^2
Duranoglu, Trochimczuk, Beker (2012) para 45°C	81,511	0,828	73,649	0,891
Bhattacharya, et al (2008)	26,31	0,997	2,96	0,992
Anandkumar e Mandal (2009)	17,27	0,986	2,110	0,999
Presente estudo para 45°C	11,429	0,96	6,936	0,99

Conforme os dados apresentados na Tabela 5.9. os melhores coeficientes de correlação foram apresentados no modelo de Freundlich para Duranoglu, Trochimczuk, Beker (2012), Anandkumar e Mandal (2009) e para o presente estudo de adsorção. O modelo de Langmuir apresentou melhores resultados no estudo de Bhattacharya et al. (2008). Os melhores valores, de capacidade de adsorção de Freundlich e de capacidade máxima de adsorção do adsorvente no modelo de Langmuir, foram os relatados no estudo de Duranoglu, Trochimczuk, Beker (2012). Os valores obtidos no presente estudo foram considerados satisfatórios pois se apresentam próximos ao estudos relatados.

5.2.6. Tratamento termodinâmico

A partir dos dados obtidos da isoterma de adsorção e de seus respectivos modelos pode-se realizar o tratamento termodinâmico dos dados relativos ao adsorvente/adsorbato. Para o tratamento termodinâmico foi utilizado a constante empírica (b) obtida pelo ajuste do modelo de isoterma de Langmuir com coeficiente de correlação para as temperaturas de 25, 35 e 45 ± 1 °C de aproximadamente 0,96.

Assim, pode-se determinar a entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) a partir da equação da reta da plotagem do logaritmo natural de b pelo inverso das temperaturas apresentada na Figura 5.18.. A energia de Gibbs (ΔG°) é determinada a partir da entalpia, entropia e a temperatura, constatando a espontaneidade do processo, os valores encontrados são apresentados na Tabela 5.10.

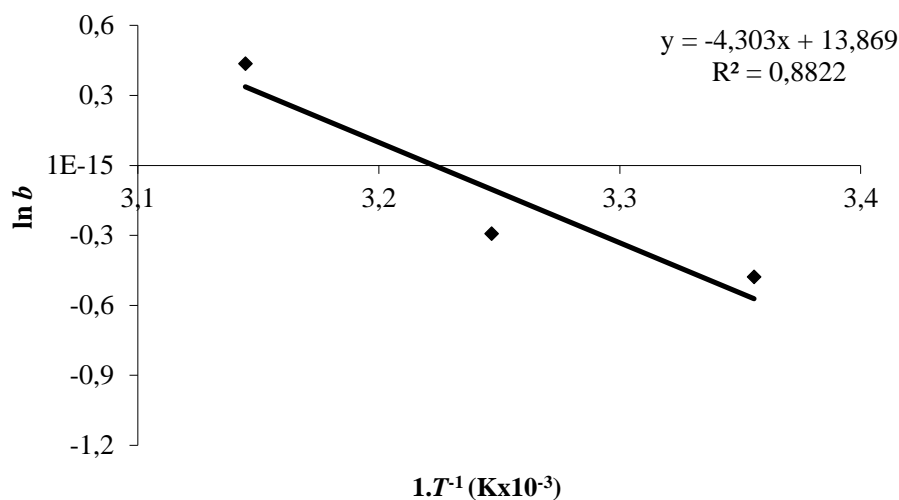


Figura 5. 18. Tratamento termodinâmico dos dados da Isoterma de Adsorção

Tabela 5. 10. Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de Cr(VI).

T (K)	ΔG° (kJ mol^{-1})	ΔH° (kJ mol^{-1})	ΔS° (kJ mol^{-1})
298	1,414		
308	0,261	35,777	0,115
318	-0,892		

Analisando os dados da Tabela 5.10. verifica-se que apenas na temperatura de $45 \pm 0,1$ °C a energia livre de Gibbs é negativa indicando que a reação é espontânea e favorável na adsorção. O valor da entalpia é de $35,777 \text{ kJ.mol}^{-1}$ indicam que o processo de adsorção é endotérmico e pode ser de quimissorção ou complexação. Conforme o trabalho de Duranoglu, Trochimczuk, Beker (2012), o valor de entalpia sugere complexação ou quimissorção como sendo responsável pela adsorção, pois a quimissorção é para valores maiores que 29 kJ.mol^{-1} e a de complexação entre 8 e 60 kJ.mol^{-1} . Em seu estudo assim como no estudo de Al-Othman, Ali, Naushad (2012) os processos de adsorção foram endotérmicos, espontâneos e favoráveis.

6. CONCLUSÕES

O estudo apresentou a síntese de um adsorvente para a remoção do Cr (VI) da água a partir do lodo residual de indústria química. Foram testados várias metodologias de ativação do adsorvente e a que apresentou melhores resultados foi o lodo químico ativado termicamente a 500°C e quimicamente com 1 mol.L⁻¹ de ácido clorídrico.

No estudo da influência do pH na remoção de Cr(VI), os melhores resultados foram obtidos em pH 2,00 e 3,00 ± 0,10, pois em pH ácido as espécies de H⁺ se dissolvem proporcionando a ligação dos íons Cr(VI) ao adsorvente.

A cinética de adsorção mostrou-se lenta, levando aproximadamente 20 horas para se alcançar o equilíbrio, para maior concentração estudada. Para o tratamento cinético o modelo de Pseudo-Segunda Ordem apresentou melhor coeficiente de correlação, R² = 0,99, indicando o que processo de adsorção pode estar ocorrendo por quimissorção. O modelo cinético de difusão intrapartícula apresentou melhores coeficientes de correlação para o estágio III, mostrando que a etapa lenta é a controladora do processo. Os valores de C apresentados nas equações do estágio III demonstram que a reta não passa pela origem dos eixos cartesianos, podendo indicar também adsorção devido ao processo de complexação.

Na análise das isotermas de adsorção, pode-se verificar que a adsorção aumenta conforme aumenta a temperatura, caracterizando assim um processo endotérmico. Os modelos de Freundlich, Langmuir-Freundlich e Radke-Prausnitz apresentaram melhores coeficientes de correlação, igual a 0,99 para todas as temperaturas.

No tratamento termodinâmico, a entalpia apresentou valor positivos confirmando o processo endotérmico. A energia livre de Gibbs apresentou-se favorável e espontânea apenas para a temperatura de 45 ± 1 °C.

Em suma, o adsorvente desenvolvido a partir do lodo residual da indústria química apresentou resultados satisfatórios para a remoção de Cr (VI) ($q_{máx} = 11,429 \text{ mg.g}^{-1}$), sendo que este tipo de lodo, resíduo da indústria química, é considerado um problema, pois apresenta potencial risco a saúde e ao meio ambiente, necessitando assim ser destinado a aterros industriais.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agência Nacional das Águas: **Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil**, Brasília: ANA, p. 105, 2013.

AL-OTHMAN, Z. A., ALI, R., NAUSHAD, M. Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbono prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, Arábia Saudita, v. 184, p. 238-247, 2012.

ANANDKUMAR, J.; MANDAL, B.; Removal of Cr (VI) from aqueous solution using Bael fruit shell as na adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, Índia, v. 168, p. 633-640, 2009.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A.; Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**, Tailândia, v. B70, p. 219-243, 2003.

BHATTACHARYA, A. K.; NAIYA, T. K.; MANDAL, S. N.; DAS, S. K.; Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr(VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, Índia, v. 137, p. 529-541, 2008.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução n° 430 de 13 de Maio de 2011.

BORBA, C. E.; **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**. 2006. 163 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

CHEN, J. P.; WU, S.; CHONG, K. H.; Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. **Carbon**, Singapura, v. 41, p. 1979-1986, 2003.

COSTA, L. S.; PEREIRA, F. R. S.; FARIAS, R. F.; PEREIRA, F. C.; Avaliação espectrofotométrica das formas Cr^{+3} , CrO_4^{-2} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$. **ECLÉTICA química**, Brasil, v. 35, p. 157 – 167, 2010.

CUI, Y.; GE, Q.; LIU, X. Y.; CHUNG, T. S.; Novel forward osmosis process to effectively remove heavy metal ions. **Journal of Membrane Science**, Singapura, v.467, p. 188 – 194, 2014.

DURANOGLU, D.; TROCHIMCZUK, A. W.; BEKER, U.; Kinetics and thermodynamics of hexavalent chromium adsorption activated carbon derived from acrylonitrile-divinylbenzene copolymer. **Chemical Engineering Journal**, Turquia, v.187 p. 193 – 202, 2012.

GARCÍA, C. M.; QUESADA, D. E.; VILLAREJO, L. P.; GODINO, F. J. I.; IGLESIAS, F. A. C.; Sludge valorization from wastewater treatment plant to its application on the ceramic industry. **Journal of Environmental Management**, Espanha, v.95, p. S343 – S348, 2012.

KATSOU, E.; MALAMIS, S.; LOIZIDOU, M.; Performance of a membrane bioreactor used for the treatment of wastewater contaminated with heavy metals. **Bioresource Technology**, Grécia, v. 102, p. 4325 – 4332, 2011.

KOBYA, M.; GEBOLOGLU, U.; ULU, F.; ONCEL, S.; DEMIRBAS, E.; Removal of arsenic from drinking water by the electrocoagulation using Fe and Al electrodes. **Electrochimica Acta**, Turquia, v. 56, p. 5060 – 5070, 2011.

KOTAS, J.; STASICKA, Z.; Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. **Environmental Pollution**, Polónia, v. 107, p. 263-283, 2000.

KOUYOUMDJIEV, M. S. **Kinetics of adsorption from liquid phase on activated carbon**. Thesis, University of Technology, 1992.

LEE, I. H.; WANG, Y. J.; CHERN, J. M.; Extraction kinetics of heavy metal-containing sludge. **Journal Hazardous Materials**, Taiwan, v. B123, p. 112 – 119, 2005.

LI, C.; XIE, F.; MA, Y.; CAI, T.; LI, H.; HUANG, Z.; YUAN, G.; Multiple heavy metals extraction and recovery from hazardous electroplating sludge waste via ultrasonically enhanced two-stage acid leaching. **Journal Hazardous Materials**, China, v. 178, p. 823 – 833, 2010.

LUZ, A. D.; **Aplicação de processos adsorptivos na remoção de compostos BTX presents em efluentes petroquímicos**. 2009. 174 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

MAGALHÃES, J. M.; SILVA, J. E.; CASTRO, F. P.; LABRINCHA, J.A.; Role of the mixing conditions and composition of galvanic sludges on the inertization process in clay-based ceramics. **Journal Hazardous Materials**, Portugal, v. 106B, p.169 - 176, 2004.

MEENA, A. K., MISHRA, G. K., RAI, RAJAGOPAL, C., NAGAR, P. N. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, Índia, v. B122, p. 161 - 170, 2005.

METCALF e EDDY, Inc. Revised by TCHOBANOGLOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D.; **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. 4^a ed. New York: Mc Graw Hill, p. 1138 – 1144, 2003.

MEUNIER, N.; DROGUI, P.; MONTANÉ, C.; HAUSLER, R.; MERCIER, G.; BLAIS, J. F.; Comparison between electrocoagulation and chemical precipitation for metals removal from acidic soil leachate. **Journal Hazardous Materials**, Canada, v. B137, p. 581 – 590, 2006.

MOHAN, S.; GANDHIMATHI, R.; Removal of heavy metal ions from municipal solid waste leachate using coal fly ash as an adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, India, v. 169, p. 351 – 359, 2009.

SALAM, O. E. A.; REIAD, N. A.; ELSHAFEI, M. M.; A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents. **Journal of Advanced Research**, Egito, v. 2, p. 297 - 303, 2011.

SAPUTRO, S.; YOSHIMURA, K.; MATSUOKA, S.; TAKEHARA, K.; NARSITO;

AIZAWA, J.; TENNICHI, Y.; Speciation of dissolved chromium and the mechanisms controlling its concentration in natural water. **Chemical Geology**, Indonésia, v. 364, p. 33- 41, 2014.

SHARMA, A.; BHATTACHARYYA, K. G.; Adsorption of chromium (VI) on Azadirachta Indica (Neem) Leaf Powder, **Kluwer Academic Publishers**, Índia, v. 10, p. 327 – 338, 2004.

SILVA, C. S.; PEDROSO, M. F.; **Ecotoxicologia do cromo e seus compostos**. Caderno de referência ambiental, v. 5. Salvador: CRA, 2001.

SILVA, J. E.; PAIVA, A. P.; SOARES, D.; LABRINCHA, A.; CASTRO, F.; Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge. **Journal of Hazardous Materials**, Portugal, v. B120, p. 113 – 188, 2005.

SUBRAMANYAM, B.; ASHUTOSH, D.; Adsorption Isotherm Modeling of Phenol Onto Natural soils – Applicability of Various Isotherm Models. Int. **Journal Environmental**, Índia, v. 6, p. 265 - 276, 2012.

VASQUES, A. R.; SOUZA, S. M. A.; VALLE, J. A.; SOUZA, A. A. U.; Application of ecological adsorbent in the removal of reactive dyes from textile effluents. **J. Chem Technol Biotechnol**, Brasil, 2009.

WILLIAMS, C. J.; ADERHOLD, D.; EDYVEAN, R. G. J.; Comparison between biosorbents for the removal of metal ions from aqueous solutions, **Pergamon**, Alemanha, p 216-224, 1998.