

UTILIZAÇÃO DE CASCA DE JABUTICABA (*Plinia* sp.) COMO ADSORVENTES NA REMOÇÃO DE CROMO (VI): PLANEJAMENTO FATORIAL, CINÉTICA E ESTUDO DE EQUILÍBRIO.

Rafaéla Candido Oliveira da Silva¹, Rafaela Oliveira¹, Raquel Dalla Costa da Rocha^{1*}

¹Departamento de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 85501-970, Pato Branco, Brasil.

*E-mail: raqueldcr@utfpr.edu.br

Recebido em 29 de abril de 2012
Aceito em 30 de junho de 2012

RESUMO

O objetivo deste estudo foi avaliar a capacidade de remoção de íons Cromo (VI) de uma solução aquosa sintética por meio do processo de adsorção utilizando cascas de jabuticaba (*Plinia* sp.). Neste experimento foi realizado um experimento fatorial 2^3 com triplicata no ponto central a fim de determinar as melhores condições do processo de adsorção. As variáveis de entrada utilizadas para avaliação foram: quantidade de adsorvente (0,1 – 0,5 g), pH inicial (5,0 – 6,0) e tempo de experimento (5 – 10 minutos). A variável resposta utilizada foi a eficiência na remoção dos íons (%). O maior valor de eficiência observado neste estudo ocorreu com maior quantidade de adsorvente e pH e o menor tempo de experimento com um valor de 54%. Os estudos cinéticos permitiram verificar a adsorção máxima, que foi obtida entre 5 e 10 minutos, atingindo a sua capacidade máxima de saturação, apresentando duas fases, uma fase inicial (rápida) contribuindo significativamente para a captação de equilíbrio e outra fase mais lenta pouco significativa. Nos estudos de equilíbrio, o modelo de Langmuir foi o melhor ajuste aos dados experimentais da biomassa casca de jabuticaba, sendo a quantidade máxima de adsorção de 174,16 mg g⁻¹.

Palavras-chave: Adsorção. Planejamento Fatorial. Modelagem matemática.

1 Introdução

A grande geração de efluentes líquidos com altos níveis de elementos potencialmente tóxicos, advindos de processos industriais, tem gerado preocupação devido à sua grande capacidade poluidora. Os tratamentos convencionais usados para remover metais de efluentes industriais incluem, por exemplo: precipitação, coagulação, redução, processos com membranas, troca iônica e adsorção. Entretanto, a aplicação de tais processos normalmente apresenta elevado custo e restrição, uma vez que não podem garantir que a concentração dos metais esteja dentro dos limites requeridos pelos padrões regulatórios, estabelecidos pelos órgãos ambientais [1-2]. Estes tratamentos produzem resíduos difíceis de tratar, ou podem se apresentar muito dispendiosos, especialmente quando a concentração de metais no efluente está abaixo de 100 mg L⁻¹ [3].

O Cromo (VI) é um dos elementos potencialmente tóxicos comumente presente nesses resíduos, é tóxico, carcinogênico e mutagênico para animais e humanos [2]. As maiores fontes de Cromo (VI) são antropogênicas, oriundas principalmente de indústrias têxteis, de refinarias de petróleo e de galvanizações, e este é transferido ao ambiente por meio de emissões pelo ar ou pela água [4].

Uma boa proposta de tratamento para esses resíduos seria o processo de adsorção, o qual consiste em adsorver os elementos potencialmente tóxicos encontrados nos efluentes

através de materiais. Dentre esses materiais, destacamos as cascas de frutas ou partes de vegetais que podem ser usados como adsorventes para a retenção de elementos potencialmente tóxicos. O principal atrativo da adsorção é o baixo custo associado a um bom desempenho de remoção [1,5-6].

Estudos recentes têm sido dirigidos para adsorventes alternativos também conhecidos como de baixo custo ou não convencionais, a fim de superar os problemas de alto custo. Um interesse crescente na produção de novos materiais adsorventes alternativos, para substituir o carvão ativado que é o mais utilizado nesses processos, tem sido levantado, tendo também em conta a disponibilidade do local, uma vez que estes novos materiais são frequentemente constituídos de resíduos da atividade agrícola [7].

As cascas e sementes de jabuticaba (*Plinia* sp.), normalmente são desprezadas, na fabricação de geleias e fermentadas, podendo assim, ser utilizados em estudos de adsorção.

A escolha de um adsorvente com elevada capacidade e uma vida longa, disponível em larga escala e com baixo custo é o primeiro passo para um processo de adsorção eficaz. Considerando-se de baixo custo, se requer pouco processamento, é naturalmente abundante ou é um subproduto de outra indústria. Normalmente, o processo de adsorção é estudado com base em modelos empíricos, tais como Langmuir e Freundlich. O primeiro modelo assume que a superfície adsorvente é coberta por sítios de adsorção com energias idênticas e cada molécula sorvida adere a

um único sítio, prevendo a formação de uma monocamada de adsorbato sobre a superfície. Por outro lado, o modelo de Freundlich descreve uma adsorção reversível heterogênea, sem restringir o revestimento para formar uma monocamada no sorbato [5,7-8].

O principal objetivo deste trabalho consiste em avaliar o potencial de adsorção das cascas de jabuticaba (*Plinia* sp.) como um método alternativo na remoção da concentração de Cromo (VI).

2 Parte Experimental

2.1 Preparação do Adsorvente e Soluções

As cascas de Jabuticaba (*Plinia* sp.) foram lavadas com água destilada para remoção da coloração, foram secas em estufa com circulação de ar em 100 – 105 °C por 24 h. Após a secagem, o adsorvente foi triturado (Moinho de facas) - e selecionado em uma faixa de diâmetro de 1.000 a 1.190 µm.

A solução estoque (1000 mg L⁻¹) de cromo (VI) foi preparada dissolvendo 2,82 g K₂Cr₂O₇ em 1000 mL de água destilada. As soluções de diferentes concentrações utilizadas nos experimentos foram obtidas por diluição da solução estoque.

2.2 Quantificação do Íon

As amostras eram filtradas e a concentração remanescente do Cromo (VI) foi determinada por espectroscopia UV/visível, pelo método colorimétrico do agente de complexação – difenilcarbazida, segundo metodologia NBR 13738 [9]. O difenilcarbazida forma um complexo violeta-avermelhado com o Cromo (VI) e a intensidade deste complexo é observada a 540 nm.

A eficiência de adsorção de Cromo (VI) foi determinada pela Equação 1.

$$\% = \frac{(C_i - C_t)}{C_i} \cdot 100 \quad (1)$$

No qual, C_i é a concentração inicial do íon na solução (mg L⁻¹) e C_t é a concentração do íon na solução no tempo t (mg L⁻¹).

2.3 Planejamento Fatorial

O processo de adsorção para o íon Cromo (VI) foi determinado por meio de planejamento experimental, fatorial 2³ e três repetições no ponto central. As variáveis de entrada correspondem a quantidade de adsorvente (0,1 – 0,5 g), tempo de experimento (5 – 10 minutos) e pH (5,0 – 6,0). Os valores dos

pontos centrais foram 0,3 g para quantidade de adsorvente, 7,5 minutos para tempo de experimento e 5,5 para pH.

Os demais parâmetros como temperatura, agitação e concentração inicial de íon metálico (10 mg L⁻¹) foram mantidos constantes, sendo realizado um total de 11 experimentos. A variável resposta para essa etapa foi eficiência de remoção dois íons Cromo (VI).

2.4 Estudo Cinético

O estudo da cinética no processo de adsorção é importante para se determinar o tempo em que as amostras atingirão o equilíbrio. Para a construção das curvas de cinética de adsorção, foram utilizadas quatro diferentes concentrações iniciais (3, 5, 7 e 10 mg L⁻¹). Adicionou-se 4,2 g de casca de jabuticaba (*Plinia* sp.) a 700 mL de cada solução de adsorbato. O pH dessas amostras foi ajustado para 6,0 com ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹ ou com solução de hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹, estas foram agitadas (120 rpm) em Jar test. Em intervalos regulares de tempo, foram retiradas alíquotas para análise, até que o equilíbrio fosse atingido e a concentração da solução remanescente fosse determinada por técnicas espectrofotométricas.

2.5 Estudo de Equilíbrio

As isotermas de adsorção foram determinadas com o intuito de conhecer a eficiência do adsorvente. Foram determinadas por meio de ensaios em regime batelada, nos quais 50 mL de solução contendo diferentes concentrações de adsorbato (20 a 50 mg L⁻¹) foram transferidas para frascos contendo 0,1 g de adsorvente, os quais permaneceram sob agitação durante o tempo de equilíbrio. O pH dessas amostras foi ajustado para 6 com ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹ ou com solução de hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹.

Os dados obtidos nos experimentos foram ajustados de acordo com a isoterma de Langmuir (Equação 2) [10].

$$q_{eq} = \frac{(q_{max} K_L C_{eq})}{(1 + K_L C_{eq})} \quad (2)$$

Sendo, q_{eq} é a quantidade soluto adsorvido no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente (mg g⁻¹), q_{max} é a quantidade máxima de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg g⁻¹), K_L é a constante de equilíbrio de Langmuir (L g⁻¹) e C_{eq} é a concentração de soluto no equilíbrio (mg L⁻¹).

A qualidade da adsorção pode ser expressa em termos de um fator de separação adicional (parâmetro de equilíbrio), que é definida pela Equação 3. Quando o valor de R_L está entre 0 e 1, a isoterma de adsorção é favorável [10].

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_e)} \quad (3)$$

Sendo K_L é a constante de equilíbrio de Langmuir ($L g^{-1}$) e C_e é a concentração de soluto na solução no equilíbrio ($mg L^{-1}$).

Além da isoterma de Langmuir, os dados foram ajustados de acordo com a equação de Freundlich (Equação 4).

$$q_e = K_F C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

No qual, q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente ($mg g^{-1}$), C_{eq} é a concentração de equilíbrio do soluto na solução ($mg L^{-1}$), K_F e n são constantes que denotam a capacidade e intensidade de adsorção, respectivamente. Se n for maior que 1, indica uma isotérmica favorável demonstrando que há uma elevada afinidade pela biomassa, mas se n for menor que 1, mostra que a isoterma é desfavorável [11].

3 Resultados e discussões

3.1 Planejamento Fatorial

Um planejamento fatorial se aplica na triagem de variáveis mais relevantes que atuam em determinado sistema [12]. A Tabela 1 mostra o planejamento fatorial efetuado com os níveis reais e codificados e a eficiência da adsorção de Cromo (VI).

Tabela 1 – Níveis reais (R) e codificados (C) das condições experimentais do planejamento fatorial 2^3 para adsorção de Cromo (VI) utilizando casca de jabuticaba (*Plinia sp.*) e os resultados obtidos da eficiência da adsorção

Exp.	pH		Massa de Adsorvente (g)		Tempo de Contato (min.)		Eficiência (%)
	R	C	R	C	R	C	
1	5,0	-1	0,1	-1	5,0	-1	19,1
2	5,0	-1	0,1	-1	10,0	1	32,4
3	5,0	-1	0,5	1	5,0	-1	50,6
4	5,0	-1	0,5	1	10,0	1	45,3
5	6,0	1	0,1	-1	5,0	-1	40,1
6	6,0	1	0,1	-1	10,0	1	46,6
7	6,0	1	0,5	1	5,0	-1	54,1
8	6,0	1	0,5	1	10,0	1	48,6
9	5,5	0	0,3	0	7,5	0	31,1
10	5,5	0	0,3	0	7,5	0	38,4
11	5,5	0	0,3	0	7,5	0	35,2

Os resultados obtidos no planejamento fatorial 2^3 mostraram que somente a variável massa de adsorvente (B) apresenta efeito significativo. As variáveis pH (A) e tempo de contato (C), além das interações entre as variáveis de entrada, não apresentaram efeitos significativos ao nível de confiança de 95%, conforme pode ser confirmado na Figura 1. O sinal positivo do valor do efeito indica que mudando do nível inferior (-1) para o nível superior (1) há um favorecimento para o aumento da

variável resposta (eficiência da adsorção), ou seja possui efeito positivo.

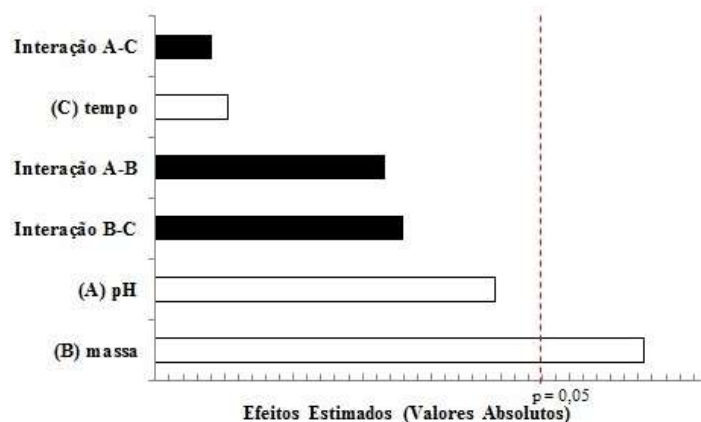


Figura 1 – Gráfico de Pareto: efeitos significativos ao nível de confiança de 95%, sendo nível inferior - coloração preto e para o nível superior - coloração branca

O mesmo pode ser observado pela Tabela 2, que apresenta o efeito das variáveis de entrada na eficiência da adsorção de Cromo (VI). Apresenta também a significância de cada efeito se comparado com a média quadrática em relação ao erro experimental.

Tabela 2 – Análise da variância (ANOVA) para a eficiência da adsorção de Cromo (VI) pela casca de Jabuticaba (*Plinia sp.*)

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

* Significativo ao nível de confiança de 95% ($p < 0,05$)
 SQ – Soma dos quadrados; GL - grau de liberdade; MQ – média quadrática; p – probabilidade de erros associadas; F – Teste F calculado;

Como citado anteriormente, verifica-se que somente uma variável de entrada foi significativa estatisticamente ao nível de confiança de 95% ($p < 0,05$), apresentando um valor de

coeficiente de determinação (R^2) de 0,8623 explicando 86,23% da variação total da variável resposta em torno da média.

O modelo matemático para o sistema com as condições estudadas pode ser representado por um modelo empírico, a qual estima a eficiência no processo de adsorção (%), como a Equação 5.

$$\% = 40,14 + 10,50x_A + 15,10x_B + 2,25x_C - 7,10x_Ax_B - 1,75x_Ax_C - 7,65x_Bx_C \quad (5)$$

3.2 Estudo Cinético

Os resultados do estudo cinético de adsorção do Cromo (VI) pela casca de jabuticaba (*Plinia* sp.) podem ser observados na Figura 2.

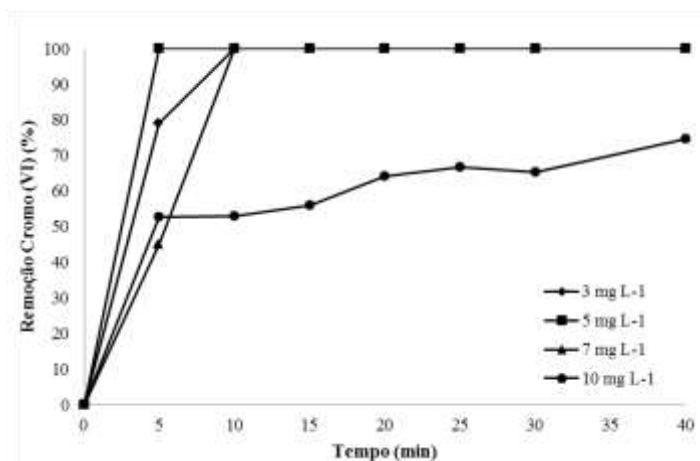


Figura 2 – Estudo cinético da adsorção do Cromo (VI) utilizando a casca de jabuticaba (*Plinia* sp.)

Observa-se que a concentração de Cromo (VI) diminuiu com o tempo chegando a uma concentração de equilíbrio nos primeiros 5 minutos para a solução de 5 mg L⁻¹ já as soluções de 3 e 7 mg L⁻¹ atingem o equilíbrio após 10 minutos, alcançando uma adsorção constante. A solução de 10 mg L⁻¹ não atinge o equilíbrio, porém ao decorrer de 10 minutos a remoção de íon não foi significativa. A cinética de adsorção apresentou duas fases, uma fase inicial (rápida) contribuindo significativamente para a captação de equilíbrio e outra fase mais lenta que não foi significativa.

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

Outros adsorventes naturais foram pesquisados para potencial aplicação em remoção de Cromo. Rocha [13] apresenta a utilização da biomassa de *Saccharomyces cerevisiae* no tratamento de efluentes que contenham cromo, o qual mostrou que mais de 80% da capacidade de adsorção da biomassa foi alcançada, porém com 8 horas de contato e que 48 horas foram necessárias para que o sistema atingisse o equilíbrio. As cascas de jabuticaba (*Plinia* sp.) mostram-se mais eficientes, pois o equilíbrio é alcançado em pouco tempo de experimento, com 5 a 10 minutos.

Veit [14] investigou a remoção dos íons cromo e níquel presentes no efluente processo de galvanoplastia pela biomassa de alga marinha pré-tratada *Sargassum filipendula*. Os resultados obtidos demonstraram que a alga empregada demonstrou boa capacidade de biossorção dos íons metálicos. Porém necessita passar por um pré-tratamento, o que agrega um maior valor ao processo. Carvão ativado (casca de coco) apresentou remoção lenta de aproximadamente 85% [10].

3.3 Estudos de Equilíbrio

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

A tendência das curvas de adsorção em relação aos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich é apresentada na Figura 3.

A Tabela 3 apresenta o resultado dos parâmetros obtidos para o modelo de Langmuir e a Tabela 4 para os parâmetros encontrados para o modelo de Freundlich.

Através do coeficiente de determinação pode-se verificar que a adsorção de Cromo (VI) utilizando cascas de jabuticaba (*Plinia* sp.) tem maior tendência a seguir o modelo proposto por Langmuir. O coeficiente de determinação encontrado para o modelo de Isoterma de Langmuir foi 0,9982 enquanto que para a Isoterma de Freundlich foi de 0,9930, através desses resultados verifica-se que a adsorção de Cromo (VI) utilizando cascas de jabuticaba (*Plinia* sp.) tem maior tendência a seguir o modelo proposto por Langmuir.

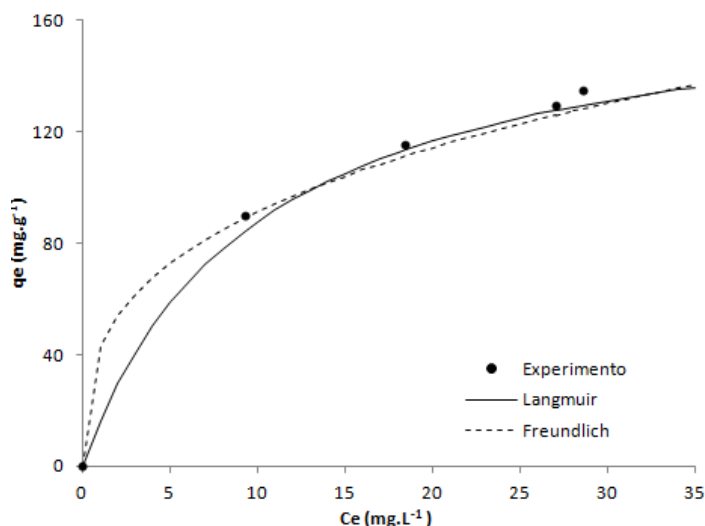


Figura 3 – Isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção de cromo (VI) por Casca de Jaboticaba (*Plinia* sp.) para temperatura constante.

Tabela 3 – Parâmetros encontrados para modelo de isoterma de Langmuir

b ($L g^{-1}$)	$q_{máx}$ ($mg g^{-1}$)	R^2
0,10162	174,16246	0,99822

Tabela 4 – Parâmetros encontrados para modelo de isoterma de Freundlich

K_f	N	R^2
43,26653	- 0,32421	0,99306

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

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

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

Os resultados obtidos pelas isotermas de equilíbrio para o íon Cromo (VI) a partir da utilização de casca de jaboticaba podem ser comparados com outros adsorventes, como o fungo *Lentinus sajor-caju* que a quantidade máxima de soluto adsorvido por unidade de biomassa de fungo foi de 39,57 $mg g^{-1}$

[6]. Nanopartículas de diatomácea também foram estudadas na remoção de Cromo (VI), o qual a quantidade máxima adsorvida foi de 69,16 $mg g^{-1}$ [15]. Em estudos de Wang et al [5], foram obtidos quantidade máxima de adsorção de 40,8 e 58,89 $mg g^{-1}$ para cascas de trigo e arroz, respectivamente.

4 Conclusões

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

O emprego do modelo matemático e dos parâmetros de equilíbrio de Langmuir para as soluções sintéticas descreveu satisfatoriamente a dinâmica de adsorção dos íons cromo. Sendo assim a casca de jaboticaba (*Plinia* sp.) possui característica de um adsorvente com monocamada (adsorção física), o qual remove rapidamente os íons do Cromo (VI) da solução e os mantém na superfície do biossorvente, sendo sua quantidade máxima de adsorção, 174,16 mg por g de casca de jaboticaba.

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

Agradecimentos

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná, pela oportunidade. E aos laboratórios de Química da UTFPR, campus Pato Branco, pelo apoio.

USED OF JABUTICABA (*Plinia* sp.) PEEL AS AN ADSORBENT TO REMOVAL OF CHROMIUM (VI) FROM AQUEOUS SOLUTION: DESIGN FACTORIAL, KINETIC AND EQUILIBRIUM STUDY

ABSTRACT: The objective of this study was to evaluate the ability of removing ions Chromium (VI) an aqueous synthetic through the adsorption process using Jaboticaba (*Plinia* sp.) peel. This experiment was performed a 2^3 factorial experiment with triplicate central point in order to determine the best conditions of the adsorption process. The input variables used to evaluate were: amount of adsorbent (0.1 – 0.5 g) initial pH (5.0 – 6.0) and time

of the experiment (5 – 10 minutes). The dependent variable used is the efficient removal of ions (%). The highest efficiency in this study was observed with higher pH and lower sorbent and the experimental period with a value of 54%. Kinetic studies evidenced the maximum adsorption, which was obtained from 5 to 10 minutes, reached its maximum capacity saturation, with two phases, an initial phase (fast) contributes significantly to the uptake equilibrium phase and a slower negligible. In the balance studies, the Langmuir model was the best fit to experimental data jabuticaba biomass, being the maximum amount of adsorption of 174.16 mg g^{-1} .

Keywords: Adsorption. Factorial Design. Mathematical Modelling.

Referências

- [1] Bayramoglu, G.; Arica, M.Y.; Chem. Eng. J. 139, **2008**.
- [2] Matos, W. O. et al; Química Nova 31, 6, **2008**.
- [3] Schillemer, M. A.; Pizato, E; Zorel, H. E.; Rocha, R. D. C.; Precipitação química e encapsulamento no tratamento e destinação de resíduos líquidos contendo Cromo. In: Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente, 3. 2012, Bento Gonçalves, Anais...Bento Gonçalves: Fiema, **2012**.
- [4] Sussulini, A.; Arruda, M. A. Z.; Ecl. Quim. 31, 1, **2006**.
- [5] Wang, X. S.; Li, Z. Z.; Sun, C.; J. Haz. Materials. 153, **2008**.
- [6] Arica, M. Y.; Bayramoglu, G.; Col. and Surfaces. 253, **2005**.
- [7] Vieira, A. P. et al.; J. Braz. Chem. Soc. 22, 1, **2011**.
- [8] Chen, S. et al; J. Col. and Interf. Scien. 349, **2010**.
- [9] Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). NBR 13738: Água – Determinação de cromo hexavalente - Método Colorimétrico da Difenilcarbazida, **1996**.
- [10] Schneider, R. M.; Cavalin, C. F.; Barros, M. A. S. D.; Tavares, C. R. G.; Chem. Engin. J. 132, **2007**.
- [11] Bishnoi E G.; N. R. F.; J. Scien. & Ind. Res. 64, **2005**.
- [12] Montgomery, D.C.; Design and Analysis of Experiments, 3rd ed., John Wiley:New York, **1991**.
- [13] Rocha, E. R. L.; Marcato, V. J.; Cossich, E. S. Estudo do equilíbrio de adsorção da torta prensada de crambe (Crambe Abyssinica) em sua aplicação como biossorbente em soluções aquosas de corante. In Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 6. 2005,Uberlândia, Anais...Uberlândia: ABEQ, **2009**.
- [14] Veit, M. T. et al. Acta Scien. Tech. 31, 2, **2009**.
- [15] Yuan, P.; J. Haz. Materials. 173, **2010**.