

## ADSORÇÃO DO METAL CROMO III EM SERRAGEM TRATADA DA MADEIRA CEDRINHO (*ERISMA UNCINATUM*)

DAIANE R. GONÇALVES<sup>1</sup>, INDIANARA C. OSTROSKI<sup>2</sup>, ADRIANA G. DO AMARAL<sup>3</sup>,  
ROSELENE M. SCHNEIDER<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Acadêmica de Eng. Agrícola e Ambiental, Universidade Federal de Mato Grosso - UFMT, Sinop - MT, Fone: (0xx66) 9973-7130, daiane\_rubia@hotmail.com.

<sup>2</sup> Eng. Química, Prof. Adjunto, Universidade Federal de Goiás - UFG, Goiania - GO.

<sup>3</sup> Eng. Agrícola, Prof. Adjunto, Instituto de Ciências Agrárias e Ambientais, UFMT, Sinop - MT.

<sup>4</sup> Eng. Química, Prof. Adjunto, Instituto de Ciências Agrárias e Ambientais, UFMT, Sinop - MT.

Apresentado no  
XLIII Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola - CONBEA 2014  
27 a 31 de julho de 2014 - Campo Grande - MS, Brasil

**RESUMO:** A remoção de metais pesados de efluentes é um processo desejável a fim de se evitar que formem compostos mais tóxicos e acumulem-se em organismos. Um metal de interesse na área agrícola é o cromo trivalente, muito utilizado em curtumes. A adsorção é uma das alternativas para o tratamento de efluentes com presença de cromo. Muitos materiais podem ser utilizados como adsorventes, entre eles a serragem. A serragem origina-se do beneficiamento da madeira, em grandes quantidades, ficando depositada a céu aberto e por vezes não apresentando utilização definida. Este trabalho teve como objetivo determinar a capacidade de adsorção do metal cromo III pela serragem da madeira Cedrinho (*Erisma uncinatum*). A serragem foi tratada com hidróxido de sódio e ácido cítrico. Soluções sintéticas de cromo foram utilizadas nos experimentos, para evitar interferência de outros componentes. O pH ótimo de adsorção foi investigado. Os resultados mostraram que o melhor pH de adsorção é 4,0. Pelo teste cinético verificou-se que a serragem apresenta capacidade de remoção do metal. Os resultados obtidos demonstraram que a serragem tratada, numa relação de 2,5 g/200 mL de solução 18 mg.L<sup>-1</sup> apresenta capacidade de remoção de até 1,01 mg.g<sup>-1</sup> do cromo III.

**PALAVRAS-CHAVE:** ADSORVENTES, EFLUENTE, METAL PESADO.

## ADSORPTION OF METAL CHROMIUM III INTO SAWDUST TREATED WOOD CEDRINHO (*ERISMA UNCINATUM*)

**ABSTRACT:** The removal of heavy metals from wastewater process is desirable in order to avoid more toxic compounds that form and accumulate in organisms. A metal of interest in agriculture is the trivalent chromium widely used in tanneries. Adsorption is an alternative for the treatment of wastewater with the presence of chromium. Many materials can be used as adsorbents including sawdust. The sawdust comes from the wood processing, in bulk, getting deposited in the open and sometimes showing no defined use. This study aimed to determine the adsorption capacity of the metal chromium III by sawing wood Cedrinho (*Erisma uncinatum*). The sawdust was treated with sodium hydroxide and citric acid. Synthetic solutions of chromium were used in the experiments to avoid interference of other components. The optimum pH was investigated. The results showed that the best pH for adsorption is 4,0. For kinetic assay it was found that the sawdust has the capacity to metal removal. The results showed that the treated sawdust at a ratio of 2,5 g/200 mL of solution 18 mg.L<sup>-1</sup>, has the capacity to remove up to 1,01 mg.g<sup>-1</sup> of chromium III.

**KEYWORDS:** ADSORBENTS, WASTEWATER, HEAVY METAL.

**INTRODUÇÃO:** O lançamento de efluentes com metais pesados no ambiente é um fato preocupante, isso se deve a capacidade que os metais possuem de causar alterações em sistemas biológicos ao acumularem-se nos mesmos. Os curtumes, em particular, utilizam o metal cromo no curtimento das peles para a transformação das

peles verdes em couro. Neste processo, o cromo ainda é o principal componente utilizado em todo o mundo, pelo fato de seu uso tornar o processo mais rápido e pela maior qualidade que confere ao couro. A fonte de cromo normalmente utilizada é o sulfato básico de cromo, estando o cromo no estado trivalente (PACHECO, 2005). Apesar de o cromo trivalente não ser considerado tóxico em pequenas quantidades, quando é liberado no meio ambiente pode sofrer oxidação formando-se então a forma mais tóxica, a hexavalente. Para o ser humano, o  $\text{Cr}^{6+}$  é considerado cancerígeno (BARROS; SOUSA-AGUIAR, 2001). Uma das alternativas para a remoção do cromo trivalente de efluentes é a utilização do processo de adsorção como tratamento terciário do efluente. McCabe *et al.* (1993) define a adsorção como um processo de separação no qual certos componentes de uma fase fluida são transferidos para a superfície de um adsorvente sólido. Segundo Las Casas (2004), o carvão ativado é o adsorvente mais utilizado para remover contaminantes da água e de efluentes. No entanto, existem restrições devido ao seu custo elevado; por tal motivo faz-se necessário o estudo de materiais eficientes e de baixo custo que possam ser utilizados como adsorventes (CRINI, 2005). Gonçalves e Veit (2009) asseguram que muitos materiais apresentam a capacidade de captarem substâncias em meio aquoso, entre eles a serragem. A serragem origina-se do beneficiamento da madeira, em grandes quantidades, e muitas vezes não apresenta uso definido. Logo, é de grande importância a avaliação dessa biomassa para que possa ser utilizada como adsorvente, possibilitando reduzir a carga do metal cromo III de efluentes de curtumes que são lançados no meio hídrico. De acordo com Rodrigues *et al.* (2006), a capacidade de reter íons metálicos que algumas biomassas apresentam, pode ser aumentada significativamente quando a biomassa é modificada quimicamente. Dessa maneira, objetivou-se neste trabalho avaliar a capacidade da serragem tratada, com hidróxido de sódio e ácido cítrico, da madeira cedrinho (*Erismia uncinatum*) em adsorver o metal cromo III de efluente sintético.

**MATERIAL E MÉTODOS:** O presente trabalho foi realizado na Universidade Federal de Mato Grosso, localizada no município de Sinop – norte do Estado de Mato Grosso. A serragem da madeira Cedrinho (*Erismia uncinatum*) utilizada como adsorvente foi doada por uma beneficiadora de madeira do município de Sorriso. Para identificar o potencial de adsorção da serragem de Cedrinho, ela passou por processos físico-químicos que objetivaram padronizar a granulometria das suas partículas, melhorar sua capacidade de adsorção e eliminar qualquer contaminação que pudesse interferir nos testes. O pré-tratamento da serragem seguiu o descrito por Rodrigues *et al.* (2006), com algumas adaptações. Primeiramente, a serragem foi peneirada para se obter uma maior homogeneidade granulométrica, entre 3 mm e 1 cm. O material peneirado foi identificado como serragem *in natura*, sendo que parte deste foi reservado para a utilização nos testes desta forma. Parte do material peneirado foi lavado com uma solução de NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, na proporção de 1 g de serragem para 20 mL de solução. A lavagem com NaOH teve por objetivo eliminar os pigmentos da madeira que poderiam influenciar no processo de adsorção e na qualidade final do efluente. A serragem permaneceu em contato com a solução de NaOH por 2 h com agitação manual a cada cinco minutos. Após este período o líquido foi descartado e a serragem lavada com água destilada, repetidas vezes, e em seguida com água deionizada, então foi seca em estufa a 55 °C, durante 24 h. A serragem obtida neste processo foi modificada quimicamente, com designação de serragem ativa, com uso de ácido cítrico, com o objetivo de ocasionar o aumento dos sítios ativos da estrutura da madeira, responsáveis por adsorver metais. Para cada grama de serragem foram utilizados 8,3 mL de solução de ácido cítrico 1,2 mol.L<sup>-1</sup>. A mistura foi agitada manualmente durante 30 min e o líquido foi então descartado; a serragem foi seca em estufa durante 24 h a 55 °C. Após 24 h aumentou-se a temperatura para 120 °C mantendo-a por 90 min. Após esse processo, a serragem era lavada várias vezes com água deionizada aquecida entre 60 e 80 °C e seca, novamente, a 55 °C, durante 24 h. A solução sintética de cromo III utilizada no experimento foi preparada a partir do reagente P.A.  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . O uso de efluente sintético teve como objetivo garantir que não ocorresse nenhuma interferência de outros elementos nos testes, trazendo assim, uma resposta verdadeira da capacidade de adsorção de cromo pela serragem. Para avaliação do pH ideal de operação do processo de adsorção, foram realizados ensaios em batelada com e sem adsorventes, de acordo com a metodologia proposta por Schneider (2006) com algumas modificações. Utilizou-se uma solução de cromo de concentração 1 meq.L<sup>-1</sup> (18 mg.L<sup>-1</sup>) e o seu pH foi corrigido para valores na faixa de 2,0 a 6,0 com soluções de NaOH 0,02 ou 0,2 mol.L<sup>-1</sup> ou HCl 0,2 ou 0,4 mol.L<sup>-1</sup>. Os valores de pH testados foram 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5 e 6,0. Dos ensaios sem adsorventes definiu-se a faixa de pH em que não ocorreu a remoção de cromo por precipitação. Amostras de 20 mL de efluente sintético, 1,0 meq.L<sup>-1</sup> foram corrigidas para os respectivos valores de pH. Determinações da concentração de cromo foram realizadas após a correção de pH, avaliando-se se ocorria ou não precipitação do cromo. No teste com os adsorventes, o objetivo foi colocar em contato a solução de cromo com as serragens *in natura* e ativa, a fim de identificar o valor de pH no qual ocorresse a maior remoção do cromo da fase líquida somente pelo processo de sorção, sem a precipitação do cromo e também comprovar se o tratamento com hidróxido de sódio e ácido cítrico influencia na capacidade de adsorção do cromo pela serragem. Neste caso, foi adicionada uma massa de 0,25 g de serragem aos 20 mL de solução para os valores de pH na faixa de 2,0 a 6,0. Os testes para cada tipo de serragem foram feitos separadamente, sendo que todos os pHs foram testados em duplicatas. As amostras foram mantidas incubadas por 24 horas, com uma rotação de 100 rpm

à 30 °C. Após o período de 24 horas, amostras das soluções foram armazenadas para leitura da concentração final de cromo. O experimento foi montado em delineamento inteiramente ao acaso em esquema fatorial, 2 x 9, sendo dois tipos de serragem (serragem ativa e serragem *in natura*) e nove pH's (2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5 e 6,0). Os resultados das duplicatas foram submetidos à análise de variância e comparação de médias ao teste de Tukey a 5% de significância, utilizando-se o programa R (R Core Team, 2013). O estudo cinético da adsorção de cromo era realizado com adaptações em relação ao trabalho de Seolatto (2005). O teste em batelada era realizado para determinar o tempo de contato necessário da serragem com a solução sintética para que a máxima adsorção do cromo fosse atingida. Assim, erlenmeyers com 200 mL de solução de cromo 1 meq.L<sup>-1</sup>, foram incubados à 30 °C, com agitação constante, com 2,5 g de serragem ativa, durante 3 dias (72 h). Ao longo deste período, amostras das soluções eram coletadas em tempos pré-determinados para a leitura das concentrações de cromo. O estudo cinético foi realizado com duas rotações distintas, 100 e 150 rpm, a fim de verificar se a velocidade de agitação influenciaria nos resultados. A partir do estudo cinético, o tempo mínimo de contato necessário entre o efluente e a serragem, para que ocorresse a máxima adsorção, foi determinado. A determinação de cromo em todas as amostras foi realizada por espectrometria de absorção atômica utilizando o equipamento Varian SpectrAA-140. A composição da chama utilizada foi de acetileno-óxido nitroso. Com os dados, calculou-se a quantidade de cromo adsorvida por grama de adsorvente pela seguinte expressão:

$$q = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (1)$$

em que, V é o volume de solução de cromo em L, C<sub>0</sub> é a concentração inicial da solução e C<sub>t</sub> a concentração final em cada intervalo de tempo em mg.L<sup>-1</sup> e m é a massa utilizada de serragem em g.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** O valor inicial do pH para a solução sintética de cromo de 1,0 meq.L<sup>-1</sup> (18 mg.L<sup>-1</sup>) foi de 3,7. No teste sem os adsorventes, também chamado de teste em branco, observou-se uma leve precipitação na solução com pH 6,0. A precipitação pode ser observada visualmente, devido a uma discreta coloração esverdeada do precipitado, característica do cromo III. Com a determinação da concentração de cromo das soluções do teste em branco, foi possível comprovar a maior precipitação no pH 6,0, sendo que o pH que apresentou menor valor de precipitação, foi o pH 4,0, que está mais próximo ao pH original da solução. Seolatto (2005), também observou que o pH maior que 6,0 propicia a precipitação do cromo. A solução mãe, ou seja, a concentração C<sub>0</sub> que foi preparada para os testes, apresentou a concentração igual a 17,28 mg.L<sup>-1</sup>. No teste com os adsorventes constatou-se que a serragem ativa foi o adsorvente que apresentou melhor desempenho quanto à remoção de cromo; o que condiz com o esperado, dado o tratamento que foi realizado na serragem para o aumento de seus sítios ativos. Ao analisar estatisticamente os resultados das leituras, constatou-se que para a serragem ativa, a maior adsorção ocorreu no pH 4,0, com adsorção de 14,86 mg.L<sup>-1</sup> que equivalem a 86,25% de remoção. Schneider (2006) encontrou uma remoção de cromo III de 75,3% ao utilizar como adsorvente carvão de casca de coco. Já a serragem *in natura*, não apresentou um desempenho tão bom, a maior remoção de cromo ocorreu no pH 6,0, com adsorção de 6,96 mg.L<sup>-1</sup> adsorvidos, 45,86% de remoção. A Tabela 1 apresenta a capacidade de remoção para cada serragem nos pHs testados. A Figura 1a apresenta a quantidade de cromo adsorvida por grama de adsorvente, calculada pela Equação 1, para cada valor de pH testado.

TABELA 1. Remoção de Cr III para cada serragem nos valores de pH testados

pH	Remoção de Cr (mg.L <sup>-1</sup> )	
	Serragem ATIVA	Serragem IN NATURA
2,0	4,20 d	(*)
2,5	8,95 c	(*)
3,0	13,10 b	2,54 d
3,5	14,43 a	3,90 c
4,0	14,86 a	4,65 bc
4,5	14,76 a	4,93 bc
5,0	14,65 a	5,07 b
5,5	14,14 ab	6,24 a
6,0	14,13 ab	6,96 a

Médias seguidas de mesma letra na coluna, não diferem entre si significativamente pelo teste de Tukey a 5% de significância. (\*) Não apresentou remoção significativa. (Condição: T: 30 °C, massa de serragem: 0,25 g, volume de solução: 20 mL, rotação: 100 rpm, duração do teste: 24 h).

Como a maior remoção aconteceu nos pHs maiores que 3,5 e no pH 6,0 constatou-se a precipitação do cromo, foi adotado o valor de pH 4,0 para o estudo cinético, que também é o pH mais próximo da solução de cromo. A serragem *in natura*, por apresentar baixa remoção de cromo por adsorção não foi mais utilizada. No estudo

cinético foi utilizada apenas a serratagem ativa. Percebeu-se visualmente que a velocidade de 100 rpm não parecia suficiente para homogeneizar a solução de cromo com a serratagem, por isso optou-se em testar a velocidade de 150 rpm. Na Figura 2b podem ser observados os resultados do estudo cinético.

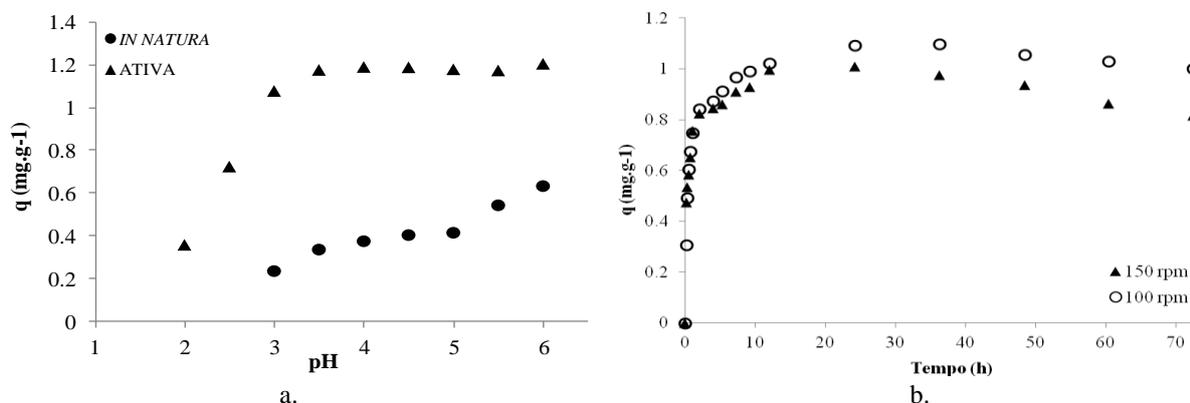


FIGURA 1. Quantidade de cromo adsorvida por grama de adsorvente para cada pH testado (a). Quantidade de cromo adsorvida por grama de adsorvente durante 72 horas (b)

Ao analisar os resultados, percebe-se que inicialmente a adsorção nas duas velocidades não variou muito, até aproximadamente 25 h de experimento. Após isso, iniciou-se o processo de dessorção do cromo, e as concentrações diferiram de forma significativa entre as velocidades. Para os próximos testes, a obtenção de isothermas, as condições serão pH de 4,0, rotação de 150 por minuto e tempo de contato de 35 horas.

**CONCLUSÕES:** Conclui-se que a serratagem possui capacidade de remoção de cromo, porém, somente quando tratada com hidróxido de sódio e ácido cítrico. Também que o tempo de equilíbrio entre as fases é de aproximadamente 35 horas para a solução de 18 mg.L<sup>-1</sup>.

## REFERÊNCIAS

- BARROS, M. A. S. D.; SOUSA-AGUIAR, E. F. **Problemas ambientais com soluções catalíticas:** capítulo I – O elemento cromo e suas características. Madri, Espanha: CYTED, 2001. Disponível em: <<http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/MonografiasTeneria/capituloI.pdf>>. Acesso em: 07 ago. 2013.
- CRINI, G. **Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal:** A review. Centre de Spectrométrie, SERAC, Université de Franche – Comté. Besançon, France, 2005. Disponível em: <<http://www.aseanenvironment.info/abstract/41012876.pdf>>. Acesso em: 06 ago. 2013.
- GONÇALVES, G. C.; VEIT, M. T. Característica e aplicação de adsorventes não-convencionais. In: GONÇALVES, G. C.; BARICCATTI, K. H. G.; LANGARO, J. F.; et al. (Orgs.). **Aprendizes Artífices do Século XXI.** Toledo, PR: GFM Gráfica e Editora, 2009. p. 23-32.
- LAS CASAS, A. **Tratamento de efluentes industriais utilizando a radiação ionizante de acelerador industrial de elétrons e por adsorção com carvão ativado. Estudo comparativo.** 2004. 76 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.
- McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering.** 5th ed. New York: McGraw-Hill International Editions, 1993. 1154 p.
- PACHECO, J. W. F. **Curtumes:** série P + L. São Paulo: CETESB, 2005. 76 p. Disponível em: <[http://www.cetesb.sp.gov.br/tecnologia/producao\\_limpa/documentos/curtumes.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/tecnologia/producao_limpa/documentos/curtumes.pdf)>. Acesso em: 15 ago. 2013.
- R Core Team (2013). **R:** A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria.
- RODRIGUES, R. F.; TREVENZOLI, R. L.; SANTOS, L. R. G.; et al. Adsorção de metais pesados em serratagem de madeira tratada com ácido cítrico. **Engenharia Sanitária e Ambiental.** v. 11, n. 1, p. 21-26, 2006.
- SCHNEIDER, R. M. **Adsorção de cromo (III) em carvão ativado.** 2006. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.
- SEOLATTO, A. A. **Biossorção de cromo e níquel por biomassa da alga marinha Sargassum filipendula.** (2005). 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005.