



Estudo cinético e de equilíbrio da biossorção de Cr(VI) de solução aquosas usando mesocarpo de maracujá-amarelo como biossorvente

Kinetics and equilibrium studies of chromium (VI) biosorption from aqueous solutions using passion fruit mesocarp as a biosorbent.

Y. de J. Costa* ; T. F. Souza; E. N. dos Reis; E. de Jesus

Departamento de Engenharia Química/Laboratório de Química Industrial, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão-SERGIPE, Brasil

*yasmincosta.ba@gmail.com

(Recebido em 30 de maio de 2015; aceito em 08 de novembro de 2015)

Este estudo objetivou avaliar a potencialidade do mesocarpo de maracujá (*Passiflora edulis*) como biossorvente no tratamento de soluções aquosas com Cr(VI). A influência do pH, tempo de contato e a concentração inicial de cromo na remoção de Cr(VI) das soluções foram investigados. O biomaterial (pó de mesocarpo de maracujá) foi obtido através de tratamento térmico a 400 °C. A determinação de Cr(VI) foi feita por espectrofotometria UV-visível através da complexação com 1,5-difenilcarbazida, medindo a absorbância no comprimento de onda de 540 nm. O tempo de contato necessário para atingir o equilíbrio e o pH ótimo foram 3 horas e 2,0, respectivamente. A cinética de biossorção dos íons de Cr(VI) foi descrita através do modelo de pseudosegunda ordem. Os dados de equilíbrio químico foram analisados usando os modelos de Langmuir e Freundlich e os parâmetros foram determinados através de programação matemática não-linear. O processo de sorção foi melhor representado pelo modelo de Freundlich. Os resultados mostraram que o biossorvente removeu em média 74% de Cr(VI) em 180 minutos, possuindo capacidade máxima de biossorção de 13,0 mg g⁻¹.

Palavras-chave: biossorção de Cr(VI), mesocarpo de maracujá, estudos cinético e de equilíbrio.

This study proposed to evaluate the potentiality of passion fruit mesocarp (*Passiflora edulis*) as a biosorbent for the removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions. The influence of pH, contact time and initial chromium concentration on the removal of Cr(VI) from the solutions was investigated. The biomaterial was obtained by thermal treatment at 400 °C. The determination of Cr(VI) was done by spectrophotometric UV-visible by complexation with 1,5-diphenylcarbazine, measuring the absorbance at a wavelength of 540 nm. The contact time necessary to attain equilibrium and the optimum pH were found to be 3 hours and 2.0, respectively. The kinetic of biosorption of Cr(VI) ions was described by a pseudo-second order kinetic model. The equilibrium isotherm data were analyzed using the Langmuir and Freundlich isotherm equations and the parameters were determined by non-linear mathematical programming. The sorption process was reflected by Freundlich isotherm. The results show that the biosorbent removed, approximately, 74% of Cr(VI) in 180 minutes, with maximum adsorption capacity of 13,0 mg g⁻¹.

Keywords: biosorption of Cr(VI), passion fruit mesocarp, kinetics and equilibrium studies.

1. INTRODUÇÃO

A atividade industrial constitui a principal fonte antropogênica de contaminação por metais pesados, pois gera grandes volumes de efluentes líquidos contendo estas espécies em concentrações acima das permitidas pela legislação ambiental vigente, o que representa importante fonte de contaminação dos corpos aquáticos, principalmente quando consideramos que as espécies metálicas podem ser disseminadas via cadeia alimentar.

Os efluentes industriais contendo metais pesados, tais como chumbo, cromo, níquel, mercúrio e ferro são atualmente um dos mais sérios problemas na área ambiental. Geralmente, os métodos

de tratamento para efluentes contendo esses metais consistem em precipitação química, diálise, extração por solvente, eletrólise, troca iônica, métodos evaporativos, osmose reversa, adsorção por carvão ativado e diluição [1].

O cromo é raramente encontrado nas águas naturais, estando presente como contaminante das águas expostas ao lançamento de efluentes industriais. Estes efluentes são provenientes geralmente de indústrias de extração de minério, fábricas de cerveja e destilarias, biocidas e preservativos, produção de arames, produção de lâmpadas elétricas, indústria de plástico, companhias de eletricidade, indústrias de couro, galvanoplastias, processamento de metais e indústrias de tinturaria [2]. Entre as espécies de cromo com diferentes estados de oxidação (0, +2, +3 e +6), o Cr(III) é essencial para manter a glicose de mamíferos normal, colesterol e metabolismo. Porém, o Cr(VI) é tóxico e carcinogênico por causa do elevado potencial de oxidação e por sua elevada capacidade de penetrar em membranas biológicas. Excessiva exposição e inalação de Cr(VI) pode causar várias doenças, incluindo danos ao fígado, rins, sistema circulatório, tecidos nervosos e sistema sanguíneo.

Os processos convencionais para remoção de metais pesados apresentam custos muito elevados e, por isso, novas tecnologias e métodos de redução/eliminação dos poluentes vêm sendo estudados. Uma dessas alternativas é a biossorção que consiste na remoção de metais pesados dos efluentes utilizando materiais de origem biológica. Este processo torna-se bastante vantajoso uma vez que combina uma boa eficiência de remoção dos poluentes com custos de implantação e operação bastante reduzidos [2].

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi estudar a remoção de cromo hexavalente de soluções aquosas utilizando material alternativo (resíduo agroindustrial mesocarpo de maracujá) como biossorvente. Foram realizados testes em batelada, buscando verificar a influência do pH, do tempo e da concentração inicial de Cr(VI) na eficiência da remoção. Foram utilizadas as isotermas de Langmuir e Freundlich no estudo do equilíbrio e os modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem no estudo cinético.

2. MATERIAL E MÉTODOS

As atividades descritas a seguir foram desenvolvidas no Laboratório de Química Industrial do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Sergipe.

2.1. Obtenção do biossorvente

O maracujá-amarelo in natura foi coletado na feira de Nossa Senhora do Socorro, Sergipe, em setembro de 2014. Em seguida, foi lavado com água e o mesocarpo foi, então, devidamente retirado do maracujá, como mostrado na Figura 1. O tratamento térmico consistiu em aquecimento em mufla (GP Científica) a 400 °C durante 30 minutos, sendo posteriormente triturado num processador de alimentos. A granulometria do biossorvente foi feita utilizando peneiras de 4, 9, 12, 32, 100 e 200 mesh e classificador granulométrico da Bertel. Utilizou-se o pó com granulometria de 100 mesh nas análises deste estudo.



Figura 1. Mesocarpo de maracujá in natura

2.2. Testes em batelada de remoção de Cr(VI)

A solução estoque de Cr(VI) foi preparada a partir de dicromato de potássio dissolvendo 2,829 g em 1000 mL de água destilada, formando, assim, uma solução de 1000 mg L⁻¹ de Cr(VI). Foram obtidas, por diluições, soluções nas concentrações padrões de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 mg L⁻¹ para determinação da curva de calibração do espectrofotômetro, segundo procedimento de determinação de Cr(VI) por complexação com 1,5-difenilcarbazida em meio ácido [3]. 0,1 g do biossorbente foi transferido para erlenmeyer juntamente com 100 mL da solução de Cr(VI) 5 mg L⁻¹ em pH 2, controlado com HCl 1,0 mol L⁻¹ e levados ao agitador (Nova Ética, mod. 109) a uma velocidade de agitação de 150 rpm. Foi transferida uma alíquota filtrada de 5 mL para balão volumétrico de 100 mL, juntamente com 25 mL de ácido sulfúrico 0,1 mol L⁻¹ e 2 mL de 1,5-difenilcarbazida 0,5 g L⁻¹, completando o volume com água destilada. Posteriormente, a amostra foi analisada em espectrofotômetro (SP-220 da Biospectro) utilizando comprimento de onda de 540 nm. Todos os experimentos foram conduzidos à temperatura ambiente e realizados em triplicata. Para o controle do pH das amostras usou-se pHmetro da Lutron pH 206. A concentração de Cr(VI) após a adsorção foi determinada usando o valor da absorbância da amostra. A porcentagem de Cr(VI) removida foi determinada pela Equação 1.

$$\% \text{ Remoção de Cr(VI)} = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \times 100 \quad (1)$$

2.3. Influência do pH na remoção de Cr(VI)

Os testes foram realizados segundo procedimento em batelada descrito no item 2.2, utilizando soluções com pH inicial de 2,0; 5,0 e 8,0; ajustados com soluções de HCl e NaOH e o tempo de contato foi de 2 horas. O pH inicial da solução de Cr(VI) utilizado no estudo cinético e de equilíbrio foi o mais eficiente na remoção da espécie metálica.

2.4. Efeito do tempo de contato na remoção de Cr(VI)

Foram realizados testes, segundo o processo em batelada descrito no item 2.2, a fim de determinar o tempo de contato necessário para que o equilíbrio fosse alcançado, ou seja, avaliar a cinética de adsorção de Cr(VI) em mesocarpo de maracujá. A concentração inicial de Cr(VI) utilizada foi de 5 mg L⁻¹, 0,1 g de biossorbente e pH 2. A concentração da solução de Cr(VI) foi medida em 30, 60, 90, 120, 150, 180 e 240 minutos. Os dados experimentais desta análise foram ajustados aos modelos de pseudoprimeira ordem, de pseudossegunda ordem e de difusão intrapartícula.

Nas aplicações práticas de biossorção é importante conhecer os parâmetros característicos, como a taxa de biossorção em relação ao tempo de contato, bem como suas variações sob diversas condições experimentais [4]. A equação cinética de pseudoprimeira ordem é representada pela Equação 2:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (2)$$

em que k_1 é a constante de adsorção de pseudoprimeira ordem (min⁻¹), Q_e e Q_t são as quantidades adsorvidas por grama de biossorbente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mmols g⁻¹). Integrando a Equação 2 de $Q_t = 0$ em $t = 0$ a $Q_t = Q_e$ em $t = t$ obtém-se a Equação 3:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (3)$$

O valor de k_1 e de Q_e não experimental podem ser obtidos do gráfico $\ln(Q_e - Q_t)$ versus t .

O modelo de pseudossegunda ordem considera que a etapa limitante do processo de adsorção envolve forças de valência através do compartilhamento ou da troca de elétron entre o adsorvente e o adsorbato [5]. Esse modelo é obtido baseando-se na capacidade de adsorção da fase sólida, representada pela Equação 4.

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (4)$$

em que k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Integrando a Equação 4 nos moldes da Equação 2 e linearizando-a, obtém-se a Equação 5:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (5)$$

A adsorção do adsorbato até o interior do adsorvente geralmente segue as seguintes etapas: difusão externa, difusão na superfície e difusão nos poros. Logo, se a difusão intrapartícula for fator determinante na velocidade de adsorção, o seguinte modelo matemático, representado pela Equação 6, deve se adequar aos dados cinéticos experimentais:

$$Q_t = k_{dif} t^{\frac{1}{2}} + C \quad (6)$$

em que k_{dif} é a constante de difusão intrapartícula ($\text{mmols g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$), C a constante de espessura da camada limite (mmols g^{-1}), que está relacionada com a resistência à difusão intrapartícula, Q_t a quantidade de adsorbato adsorvida (mmols g^{-1}) e t o tempo do processo de adsorção (min).

2.5. Equilíbrio de biossorção de Cr(VI)

Foram realizados testes de remoção com concentração inicial de Cr(VI) de 1, 5, 10, 15 e 20 mgL^{-1} , utilizando 0,1 g de biossorvente, segundo procedimento da seção 2.2 com tempo de agitação de 8h e pH 2. A quantidade de adsorbato por quantidade de adsorvente no equilíbrio, Q_e (mg g^{-1}), pode ser calculada através da Equação 7:

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{M} \quad (7)$$

em que C_i e C_e são as concentrações iniciais e no equilíbrio de Cr(VI) em solução (mg L^{-1}), respectivamente, V (L) é o volume da solução de Cr(VI) e M (g) é a massa de adsorvente utilizada. Com os dados obtidos, pode-se construir as isotermas de equilíbrio químico e determinar suas respectivas constantes experimentais.

2.6. Estimação dos parâmetros de equilíbrio e predição da isoterma ótima

A descrição do equilíbrio químico é importante para estabelecer parâmetros de capacidade de adsorção e de espontaneidade do processo. As isotermas de Langmuir e Freundlich foram os modelos utilizados para descrever o processo de biossorção de Cr(VI) sobre o mesocarpo de maracujá.

O modelo de Langmuir baseia-se na hipótese do movimento das moléculas adsorvidas pela superfície do adsorvente, de modo que, à medida que as moléculas são adsorvidas, a distribuição ocorre de maneira uniforme, formando uma monocamada que recobre toda a superfície [6]. A isoterma de Langmuir é representada pela Equação 8:

$$Q_e = \frac{k_L C_e Q_{\max}}{1 + k_L C_e} \quad (8)$$

sendo Q_e a quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente (mmol g^{-1}), Q_{\max} a capacidade máxima de adsorção para formação de uma monocamada (mmol g^{-1}), k_L a constante de Langmuir relacionada à energia de adsorção máxima (L g^{-1}) e C_e a concentração do adsorbato na solução em equilíbrio (mmol L^{-1}).

As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser explicadas em termos do fator de separação adimensional constante, R_L , dado pela Equação 9, na qual k_L é a constante de Langmuir e C_o (mg L^{-1}) é a concentração inicial de Cr(VI). De acordo com o valor de R_L que é um número positivo cuja magnitude determina a viabilidade do processo de adsorção, existem os seguintes tipos de adsorção: (a) adsorção favorável, $0 < R_L < 1$; (b) adsorção desfavorável, $R_L > 1$; (c) adsorção linear, $R_L = 1$ e (d) adsorção irreversível, $R_L = 0$ [7].

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_o} \quad (9)$$

O modelo de isoterma de Freundlich assume que a concentração do adsorbato na superfície do adsorvente aumenta com a concentração do adsorbato. Teoricamente, esse comportamento é aplicado a sistemas heterogêneos [8]. A isoterma de Freundlich é representada pela Equação 10:

$$Q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (10)$$

sendo Q_e a quantidade adsorvida por massa de adsorvente no equilíbrio (mmol g^{-1}); k_F a constante que indica a capacidade de adsorção do material (L mmol^{-1}); n a eficiência do processo de adsorção, variando com o grau de heterogeneidade; e C_e é concentração de íon na solução em equilíbrio (mmol L^{-1}). A constante $1/n$ tem valor entre 0 e 1, e está relacionada à heterogeneidade da superfície, quanto mais próximo de zero mais heterogênea é a superfície. A constante k_F é uma medida aproximada da capacidade de adsorção do adsorvente; quanto maior o seu valor, maior é a capacidade de adsorção [9].

Na estimação dos parâmetros de equilíbrio de adsorção dos modelos de Langmuir e Freundlich foi utilizada a função objetivo MPSED, mostrada na Equação 11.

$$\text{MPSED} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m [(Q_{e,\text{exp}} - Q_{e,\text{calc}}) / Q_{e,\text{exp}}]^2}{m - P}} \times 100 \quad (11)$$

em que $Q_{e,\text{calc}}$ é o valor predito pelas isotermas; $Q_{e,\text{exp}}$ é representa o valor experimental; m é o número de dados obtidos; e P é o número de parâmetros

A predição da isoterma ótima foi feita através do teste estatístico Chi-Quadrado (χ^2), representado pela Equação 12. A vantagem de utilização deste teste foi à possibilidade de comparação de todas as isotermas na mesma abscissa e ordenada [10]. O modelo de isoterma que melhor prediz o processo de biossorção é aquele que apresenta menor valor na minimização da função χ^2 [11].

$$\chi^2 = \sum \frac{(Q_{e,\text{exp}} - Q_{e,\text{calc}})^2}{Q_{e,\text{calc}}} \quad (12)$$

2.6. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos de pastilhas preparadas da mistura de KBr seco com as amostras e analisados pelo modo de transmissão com resolução de 4 cm^{-1} . As medidas foram realizadas na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando-se um espectrofotômetro Shimadzu modelo FTIR 8300 com transformada de Fourier (FTIR).

2.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foram obtidas as micrografias das amostras trituradas antes e após o tratamento da água bruta. As medidas foram feitas em microscópio eletrônico de varredura InduSEM da Shimadzu, sob vácuo, com aceleração do feixe de 20 keV . Todas as amostras foram previamente metalizadas com ouro (espessura média de 11 nm). Esta análise justifica-se para verificar mudanças na morfologia na superfície do adsorvente antes e depois do processo de remoção de Cr(VI) .

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A adsorção de espécies químicas é fortemente afetada pelo pH do meio [12]. Para o mesocarpo de maracujá, o pH ótimo foi o pH 2,0, obtendo-se remoção de 74% de Cr(VI) , de acordo com a Figura 2.

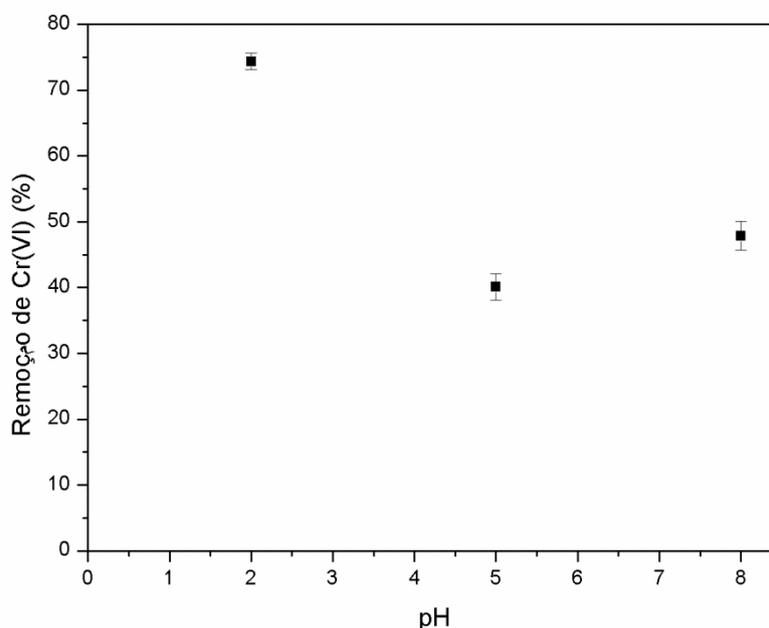


Figura 2. Efeito do pH na remoção de Cr(VI) . Condições: solução de Cr(VI) com concentração inicial de 5 mg L^{-1} ; $0,100 \text{ g}$ de biossorvente; tempo de contato 120 min ; velocidade de agitação 150 rpm ; temperatura $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Como todas as espécies de Cr(VI) são carregadas negativamente, uma diminuição em pH faz com que a superfície do adsorvente passe a se carregar positivamente devido à protonação dos grupos ativos, criando uma forte atração. No entanto, à medida que o pH aumenta, a concentração de íons H^+ diminui e a carga de superfície do adsorvente torna-se negativa com a presença de grupos hidroxilas, dificultando a aproximação.

A literatura mostra resultados semelhantes na utilização de pH ácido na adsorção de metais com outros adsorventes como folhas de Araucária secas [13], casca de nozes [14], carvão ativado granular [15], casca de coco [16], algas marinhas [2], raízes de jacinto e folhas de nim [17], pó de quiabo [12], casca e polpa de Laranja Osage [18].

Os testes cinéticos foram realizados para determinação do tempo de equilíbrio e a análise do comportamento cinético da adsorção de Cr(VI) em mesocarpo de maracujá. A Figura 3 mostra que o tempo de contato para atingir o equilíbrio foi de 180 minutos.

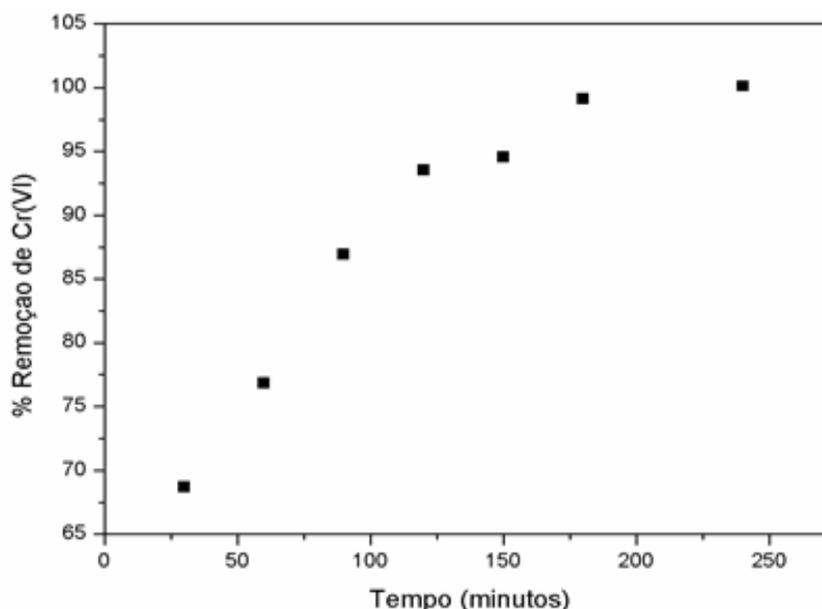


Figura 3. Efeito do tempo de contato na remoção de Cr(VI). Condições: concentração inicial de Cr(VI) 5 mg.L^{-1} ; quantidade de adsorvente $0,1 \text{ g}$; temperatura $25 \pm 1^\circ\text{C}$; velocidade de agitação 150 rpm ; pH 2 para o pó do mesocarpo de maracujá.

Quando uma solução entra em contato com um adsorvente, após um determinado período de tempo, o equilíbrio é atingido. Neste estado de equilíbrio, a taxa de moléculas que adsorvem no sólido é igual à taxa de moléculas que deixam a superfície, ou seja, o conceito de equilíbrio não implica que a adsorção e a dessorção pararam de ocorrer, mas que elas são iguais, fazendo com que apareça uma “rede de adsorção” [19].

O equilíbrio na remoção de Cr(VI) pode ser explicado pela utilização de todos os sítios ativos do pó do mesocarpo de maracujá. Durante a adsorção, o cromo hexavalente impregna-se na superfície do adsorvente até que toda ela esteja coberta de íons do metal. Neste ponto, a concentração de Cr(VI) deixa de diminuir e se mantém em equilíbrio com o adsorvente em solução. Com isso, o tempo de equilíbrio da adsorção varia de acordo com a superfície do adsorvente [20].

Uma boa correlação dos dados cinéticos ao modelo utilizado indica qual o melhor modelo cinético a ser aplicado. Logo, é necessária a comparação quantitativa dos coeficientes de correlação obtidos. A Tabela 1 traz os valores das constantes dos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegrunda e difusão intrapartícula para o mesocarpo de maracujá.

Tabela 1. Constantes dos modelos cinéticos ajustados com os dados experimentais das análises de biossorção de Cr(VI) em mesocarpo de maracujá.

	k_1 (min^{-1})	k_2 ($\text{g mmols}^{-1} \text{min}^{-1}$)	k_{dif} ($\text{mmols g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	Q_e (mmols g^{-1})	C (mmols g^{-1})	R^2
Pseudoprimeira Ordem	0,0172	-	-	0,0520	-	0,9689
Pseudossegunda ordem	-	0,5027	-	0,1027	-	0,9964
Difusão intrapartícula	-	-	0,0039	-	0,0452	0,9716

Analisando os coeficientes de correlação presentes na Tabela 1, pode-se concluir que o melhor ajuste foi conseguido para o modelo de pseudossegunda ordem, mostrado na Figura 4.

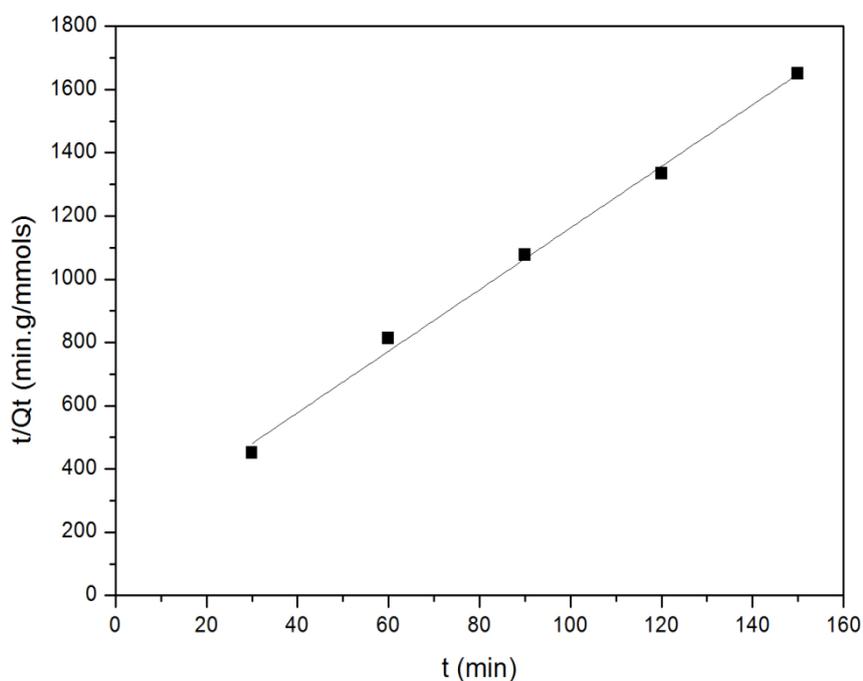


Figura 4. Modelo de pseudossegunda ordem aplicado aos dados experimentais obtidos para a biossorção de Cr(VI) em mesocarpo de maracujá.

A estimação dos parâmetros de equilíbrio de biossorção requer a otimização de uma função objetivo. A função objetivo MPSED foi minimizada no software GAMS (General Algebraic Modelling System) e solver CONOPT via programação matemática não linear (NLP) e forneceu os parâmetros de equilíbrio das isotermas de Langmuir e Freundlich para a biossorção de Cr(VI) em mesocarpo de maracujá, apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Determinação dos parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich através da minimização da função erro MPSED e valor de χ^2 .

Isoterma	Q_{max} (mmol g ⁻¹)	k_L (L g ⁻¹)	R_L	k_F (L mmol ⁻¹)	n	FO*	χ^2
Langmuir	0,257	17,183	0,131	--	--	5,909	0,001
Freundlich	--	--	--	0,478	2,046	5,422	7,8318 x 10 ⁻⁴

A Figura 5 exibe o gráfico de Q_e vs. C_e construído com os pontos experimentais e as isotermas de Langmuir e Freundlich com seus parâmetros ótimos.

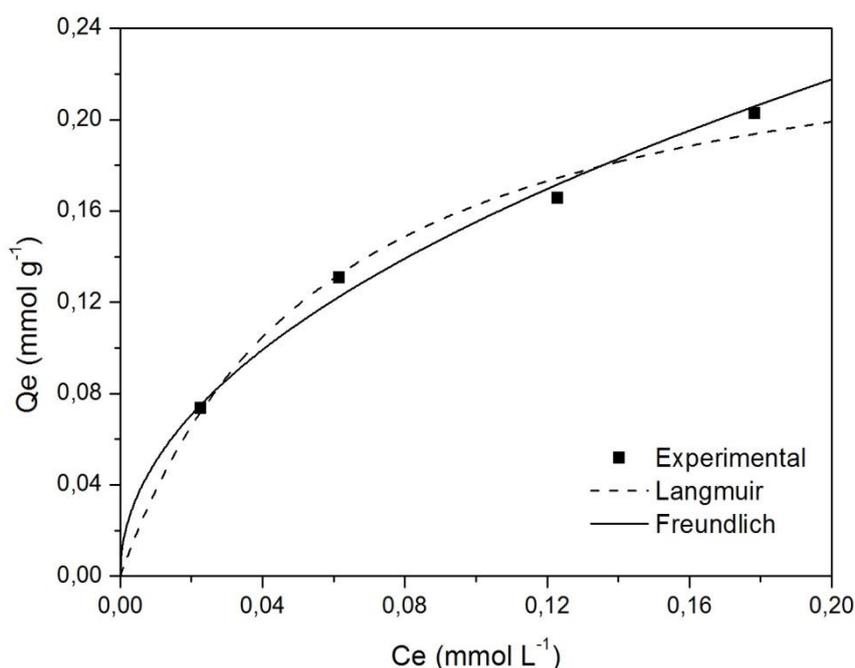


Figura 5. Pontos experimentais e isotermas de biossorção de Cr(VI) em mesocarpo de maracujá. Condições: pH = 2; 0,100 g de biossorvente; velocidade de agitação 150 rpm; temperatura 25 ± 1 °C.

Uma vez que o valor de χ^2 foi menor para a isoterma de Freundlich, este modelo descreve melhor a biossorção de Cr(VI) sobre o biossorvente. Assim, pode-se concluir que a superfície do mesocarpo de maracujá utilizado neste estudo é heterogênea, formada por diversos grupos orgânicos, o que é característica de materiais de origem vegetal.

O valor de R_L obtido está entre 0 e 1 e o valor de n está no intervalo de 1 a 10, ambos indicando um comportamento favorável à biossorção de Cr(VI) em mesocarpo de maracujá. A constante k_F é uma medida aproximada da capacidade de adsorção do adsorvente; quanto maior o seu valor, maior é a capacidade de adsorção. No entanto, k_F não fornece a capacidade máxima de biossorção, como no caso da constante Q_{max} de Langmuir, uma vez que o modelo de Freundlich não prevê a saturação do biossorvente [21].

A capacidade máxima de biossorção (Q_{max}) do mesocarpo de maracujá foi de 13 mg para cada 1 g de Cr(VI) presente em solução. A Tabela 3 traz a capacidade máxima de adsorção de outros materiais utilizados na remoção de Cr(VI) e mostra que o mesocarpo de maracujá é um biossorvente alternativo com alto Q_{max} que pode ser potencialmente utilizado na remoção deste metal.

Tabela 3. Comparação entre as capacidades máximas de biossorção de alguns adsorventes para o Cr(VI).

Adsorvente	Q_{\max} (mg g ⁻¹)	Tempo de Equilíbrio	pH	Massa (g)	Ref
Serragem de Carvalho Modificada	1,70	8h	3,0	60,0	[22]
Areia Modificada	1,19	1h20	2,5	--	[23]
Nano-Al ₂ O ₃	8,56	1h	2,0	--	[24]
Casca de Macaxeira*	6,84	120 min	2,0	--	[25]
Mesocarpo de Coco Seco*	10,74	160 min	2,0	--	[25]
Mesocarpo de Maracujá*	13,00	3h	2,0	0,1	Presente Estudo

*com tratamento térmico

O resultado do espectro de infravermelho (FTIR) para o mesocarpo de maracujá antes e após a biossorção de Cr(VI) está mostrado na Figura 6.

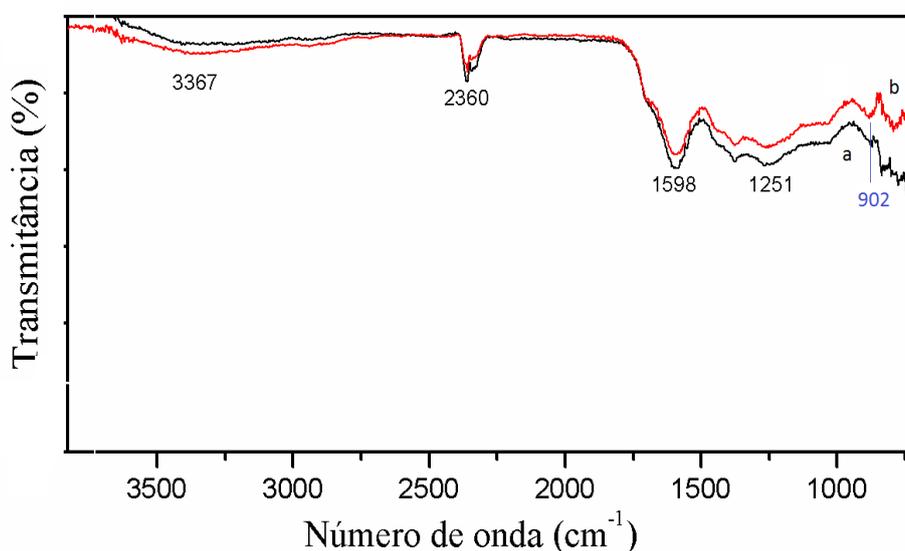
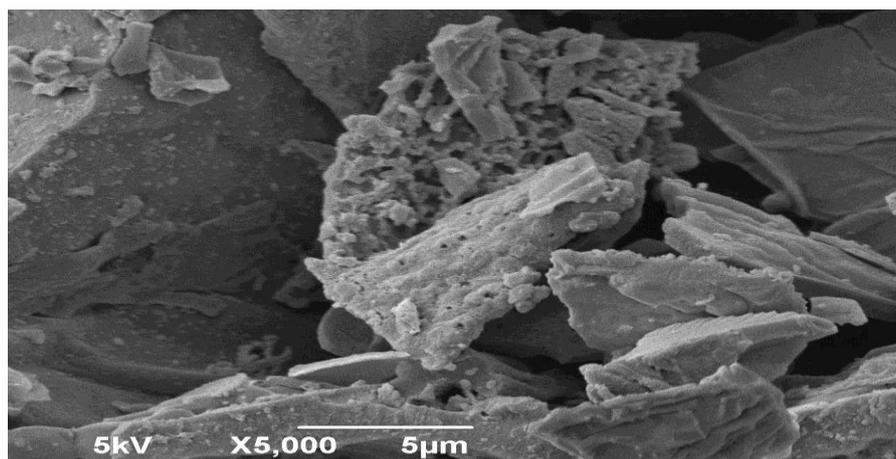


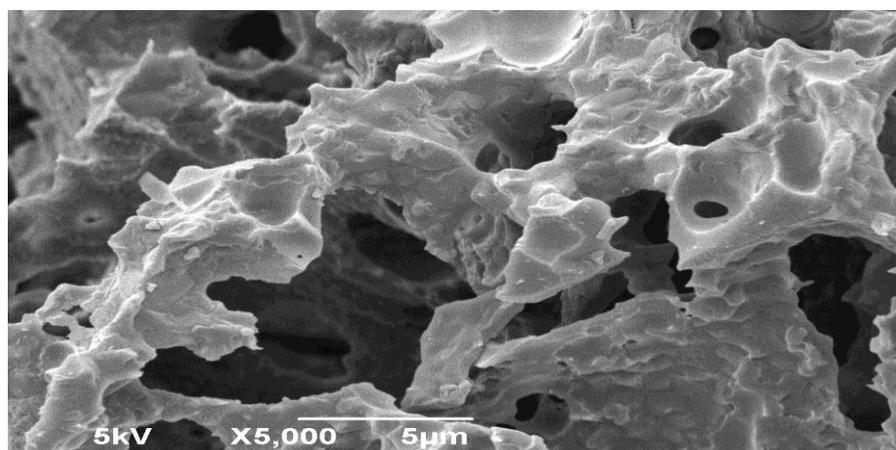
Figura 6. Espectro de infravermelho:(a) mesocarpo de maracujá antes e (b) após a biossorção de Cr(VI).

A banda fraca em 3367 cm⁻¹ pode ser atribuída às vibrações de ligações hidroxila (O-H), as quais são comumente encontradas em carboidratos, ácidos graxos, proteínas, unidades de lignina, celulose e água absorvida [26]. O alongamento vibracional presente na região de 1598 cm⁻¹ pode estar relacionado à presença de ligações C=C e as vibrações na região 1251 cm⁻¹ podem ser atribuídas à presença de ligações C-O de grupos fenólicos. Através da Figura 5 nota-se que não houve surgimento de novas bandas. Em torno de 900 cm⁻¹, houve alargamento da banda. Nesta região, Santhana et al. (2012) [27] refere-se à possível interação química entre o cromo e o oxigênio, com possível formação da ligação Cr=O.

A avaliação das características morfológicas do biossorvente, antes e após biossorção do Cr(VI), são mostradas na Figura 7. A interpretação das micrografias possibilita dizer que o mesocarpo de maracujá apresenta uma morfologia bastante irregular, indicando uma superfície porosa, com poros de aproximadamente 1,25 μm. Essas características proporcionam ao biossorvente uma alta superfície específica, possibilitando assim, uma boa capacidade adsortiva.



(a)



(b)

Figura 7. Micrografia do mesocarpo de maracujá (a) antes e (b) após a biossorção de Cr(VI).

Após a biossorção, notou-se modificação nas características morfológicas da superfície do adsorvente, principalmente no que se refere à porosidade.

4. CONCLUSÃO

Considerando os resultados aqui expostos, comprova-se que a remoção de Cr(VI) aumenta com o aumento do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato até atingir um tempo de equilíbrio, sendo este de 180 minutos para o mesocarpo de maracujá. A maior remoção de Cr(VI) foi de 74% utilizando 0,1 g de biossorvente (100 mesh) com pH inicial 2,0.

A cinética de biossorção foi descrita pelo modelo de pseudossegunda ordem. Os dados do equilíbrio químico de biossorção ajustaram-se melhor ao modelo de isoterma de Freundlich, indicando que a superfície do biossorvente é heterogênea. A capacidade de adsorção máxima foi de 13 mg de Cr(VI) para cada grama do biomaterial.

A análise de FTIR indicou, provavelmente, uma biossorção química, sendo notada elevada modificação morfológica na superfície do biomaterial, com diminuição de sua porosidade.

Os resultados indicaram boas perspectivas na aplicação do mesocarpo de maracujá, um resíduo da agroindústria, como um biossorvente alternativo na remoção de Cr(VI) de soluções aquosas.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade Federal de Sergipe, ao CNPq e à FAPITEC/SE – Fundação de apoio à Pesquisa de Sergipe e Inovação pelo apoio financeiro.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Seolato AA, Mota DLF, Silva Filho CJ. Remoção de chumbo, cádmio e cromo de soluções aquosas por meio de casca de Pequi – modelagem por meio de isotermas de adsorção. XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química; 2012 Set 09-12; Búzios, RJ.
2. Pina FDS. Tratamento de águas contaminadas com crômio(VI) por bioadsorção em algas marinhas [tese]. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal; 2011.
3. Morita T, Assumpção RM. Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização, preparação, purificação com indicadores de segurança e de descarte de produtos químicos. São Paulo: Editora Blucher; 2007.
4. Moura KO. Utilização de escamas do peixe corvina para adsorção de Cr(VI) em meio aquoso – cinética e termodinâmica por calorimetria isotérmica contínua [dissertação]. São Cristóvão (SE): Universidade Federal de Sergipe, 2011.
5. Rimar KKPP. Avaliação da capacidade da concha do marisco *Anomalocardia brasiliiana* em adsorver ferro em amostras de águas subterrâneas [tese]. João Pessoa (PB): Universidade Federal da Paraíba, 2013. 96 p.
6. Porpino KKP. Biossorção de ferro (II) por casca de caranguejo *ucides cordatus* [dissertação]. João Pessoa (PB): Universidade Federal da Paraíba, 2009. 89 p.
7. Enturgay N, Bayhan YK. Biosorption of Cr(VI) from aqueous solutions by biomass of *Agaricus bisporus*. J. Hazard. Mater. 2008 Jun 15;154(1-3):432-9.
8. Vaghetti JCP. Utilização de biossorbentes para remediação de efluentes aquosos contaminados com íons metálicos [tese]. Porto Alegre (RS): Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.
9. Ribeiro GC. Desenvolvimento de uma metodologia de pré-concentração e determinação de Ni (II) em matrizes alcoólicas utilizando cascas de mexerica (*Citrusreticulata blanco*) como bioadsorvente [dissertação]. Uberlândia (MG): Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, 2011.
10. Ho YS, Chiu WT, Wang CC. Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust. Bior. Tech. 2005 Jul; 96(11):1285-91, doi: 10.1016/j.biortech.2004.10.021.
11. Singha M, Das S. Cr(VI) adsorption – mechanistic approach for biosorption from aqueous solutions. The Bioscan : Special issue. 2010; 2:509-14.
12. Conceição JC, Ramos VHS, Jesus E, Silva AS, Costa AWMC. Biosorption of Cr(VI) from aqueous solutions using chemically modified okra powder. J. of Basic. Appl. Sci. 2014;10:73-9, doi: 10.6000/1927-5129.2014.10.11.
13. Shukla D, Vankar PS. Efficient biosorption of chromium(VI) ion by dry Araucaria leaves. Environ Sci Pollut Res. 2012 Jul;19(6):2321-28, doi: 10.1007/s11356-012-0741-3.
14. Altun T, Pehlivan E. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by modified walnuts shells. Food Chem. 2012;132(2):693-700, doi: 10.1016/j.foodchem.2011.10.099.
15. Souza RS, Carvalho SML, Garcia Júnior MLR, Sena RSF. Adsorção de cromo (VI) por carvão ativado granular de soluções diluídas utilizando um sistema batelada sob pH controlado. ACTA Amazônica. 2009;39(3):661-8, doi: 10.1590/S0044-59672009000300022.
16. Pino GAH. Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (*Cocos nucifera*) [dissertação]. Rio de Janeiro (RJ): Pontifícia Universidade Católica-PUC; 2005.
17. Pehlivan E, Tutar HK. Hexavalent chromium removal by Osage Orange. Food Chemistry. 2012;133(4):1478-84, doi: 10.1016/j.foodchem.2012.02.037.
18. Moura MCPA. Utilização de microemulsões como agentes modificadores de superfícies para remoção de íons metálicos [tese]. Natal (RN): Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2001.
19. Ramos VHS, Conceição JC, Jesus E, Marques JJ, Silva AS, Silva DC. Remoção de cromo hexavalente por biossorção usando pó de quiabo. XXXVI Congresso Brasileiro de sistemas Particulados. Maceió (AL): Universidade Federal de Alagoas, 2013.
20. Yuh-Shan H, Chung-Chi W. Sorption equilibrium of mercury onto ground-up tree fern. J. Hazard. Mater. 2008 Sep;156(1-3):398-404, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.12.030.
21. Montanher SF. Utilização da biomassa de bagaço de laranja como material sorvente de íons metálicos presentes em soluções aquosas [tese]. Maringá (PR): Universidade Estadual de Maringá, 2009.

22. Argun ME, Dursun S, Ozdemir C, Karatas M. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: thermodynamics and kinetics. *J. Hazard. Mater.* 2007 Mar;141(1):77-85, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.06.095.
23. Yadav S, Srivastava V, Banerjee S, Weng CH, Sharma YC. Adsorption characteristics of modified sand for the removal of hexavalent chromium ions from aqueous solutions: kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. *Catena.* 2013;100:120-7, doi: 10.1016/j.catena.2012.08.002.
24. Sharma YC, Srivastava V, Mukherjee AK. Synthesis and application of Nano- Al_2O_3 powder for the reclamation of hexavalent chromium from aqueous solution. *J. Chem. Eng.* 2010;55:2390-8, doi: 10.1021/je900822j.
25. Polena NP. Potencialidade de remoção de Cr(VI) de soluções aquosas por biossorção usando resíduos da agroindústria [dissertação]. São Cristóvão (SE): Universidade Federal de Sergipe, 2015.
26. Feng N, Guo X, Liang S, Zhu Y, Liu J. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. *J. Hazard. Mater.* 2011 Jan 15;185(1):49-54. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.08.114.
27. Santhana A, Kumar K, Kalidhasan S, Rajesh V, Rajesh N. Application of Cellulose-Clay Composite Biosorbent toward the Effective Adsorption and Removal of Chromium from Industrial Wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012;51:58-69. doi: 10.1021/ie201349h.