



Adsorção de cromo hexavalente em coluna de leito fixo

Renata Farias Oliveira¹, Liliana Amaral Féris²

¹Universidade Federal do Rio Grande dos Sul (renatafaol@gmail.com)

²Universidade Federal do Rio Grande do Sul (liliana@enq.ufrgs.br)

Resumo

A contaminação dos recursos hídricos proveniente do lançamento de efluentes industriais contendo metais pesados é uma grande preocupação devido à alta toxicidade agregada. Entre os poluentes de maior toxidade encontra-se o cromo hexavalente. Neste contexto, o presente estudo objetiva avaliar a técnica de adsorção em coluna de leito fixo como alternativa para a aplicação em estação de tratamento de efluente de galvanoplastias. Foi avaliado o tempo de ruptura da curva em planta piloto, sendo analisadas as concentrações de Cr (VI) residuais na corrente de saída da planta de adsorção. Ensaios de adsorção em batelada serviram como base para estes experimentos. Para a condição inicial de pH 2, massa de 5 g de carvão ativado, concentração inicial de Cr (VI) da corrente de alimentação de 100 mg.L⁻¹ e vazão de 20 mL.min⁻¹ o tempo de ruptura foi de aproximadamente 135 minutos para o Ensaio 1 e de 150 minutos para o Ensaio 2. A máxima remoção foi de 92,6 %. Os resultados mostraram que este processo pode ser promissor para a aplicação industrial, pois o tempo necessário para remover uma grande massa de Cr (VI) é baixo frente a outros processos.

Palavras-chave: Adsorção. Remoção de Cr (VI). Coluna de Leito fixo.

Área Temática: Tecnologias ambientais.

Adsorption of hexavalent chromium on fixed-bed column

Abstract

The contamination of water resources from the release of industrial effluents containing heavy metals is a major concern due to the high toxicity aggregate. Among the pollutants of greatest toxicity is hexavalent chromium. In this context, the present study aims to evaluate the technique of adsorption fixed-bed column as an alternative for use in the electroplating waste water treatment. It was evaluated the time of rupture of the curve in the pilot plant, and analyzed the concentrations of Cr (VI) residual output current plant adsorption. Batch adsorption experiments served as basis for these experiments. For the initial condition of pH 2, mass of 5 g activated carbon, the initial concentration of Cr (VI) feed stream 100 mg.L⁻¹ and a flow rate of 20 mL.min⁻¹ rupture time was approximately 135 minutes for Assay 1 and 150 minutes for Assay 2. The maximum removal was 92,6%. The results showed that this process may be promising for industrial application, because the time required to remove a large mass of Cr (VI) is low compared to other processes.

Key words: Adsorption. Cr (VI) removal. Fixed-bed column.

Theme Area: Environmental technologies.



1 Introdução

A remoção de metais e poluentes de efluentes industriais é de primordial importância, pois existem diversos conflitos para os múltiplos usos da água pressionando o governo e as indústrias ao tratamento dos seus despejos. A contaminação dos recursos hídricos proveniente do lançamento de efluentes industriais contendo metais pesados é uma grande preocupação devido à alta toxicidade agregada. Esta maior toxicidade ocorre em consequência da alta solubilidade e mobilidade em água, já o cromo trivalente em condições ambientes é relativamente imóvel e seus óxidos e hidróxidos, são caracterizados por produtos de baixa solubilidade (MOHAN *et al.*, 2005). Entre os metais contaminantes de recursos hídricos destaca-se o cromo (VI) como maior poluidor por estar na forma hexavalente (KOTÁS & STASICKA, 2000). O Cr (VI) é 100 vezes mais tóxico e 1000 vezes mais mutagênico que o Cr (III) (MÓRALES-BARRERA *et al.*, 2008).

Os efluentes líquidos dos processos que utilizam cromo são gerados nas águas de lavagem e descarte de banhos de cromagem e cromatização esgotados. O cromo residual destes processos torna-se danoso ao meio ambiente por agregar características tóxicas em solos e rios em consequência do lançamento de resíduos não tratados. Por ser altamente tóxico, cancerígeno e mutagênico a animais e seres humanos dá-se muita importância a pesquisas relacionadas à diminuição da concentração de cromo lançada nos corpos receptores pelas estações de tratamento de efluentes. Entretanto, o cromo é fundamental para o desenvolvimento tecnológico, pois é um dos metais mais importantes na produção de modernas ligas metálicas, tal como aço inoxidável. É, também, muito utilizado em indústrias de tratamento de superfícies, produção de pigmentos e como agente inibidor de corrosão (BENHAMMOU *et al.*, 2007).

As indústrias metal mecânicas e galvânicas, em especial, geram em seus processos grandes quantidades de efluentes líquidos com concentrações de Cr (VI) que podem atingir em torno de 1000 mg.L^{-1} o que dificulta a remoção deste metal do efluente e impede o lançamento no meio ambiente devido a exigência da legislação. A Resolução CONAMA nº 430 (BRASIL, 2011) estabelece que os efluentes desta natureza somente podem ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos receptores quando os teores de cromo hexa e trivalente forem inferiores a $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente. A legislação ambiental brasileira é uma das mais completas do mundo, mas somente garante-se o seu potencial de preservar o imensurável patrimônio ambiental brasileiro se for observada e cumprida fielmente (VACLAVIK, 2010). Deste modo, pode-se observar que no Estado do Rio Grande do Sul a legislação é mais restritiva que no restante do país. O Conselho de Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA) determinou por meio da Resolução nº128/2006 (BRASIL, 2006), que os efluentes somente podem ser lançados em corpos d'água superficiais, direta ou indiretamente, atendendo aos padrões de emissão para cromo hexavalente de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ e para cromo total de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$. Em razão dos limites restritivos para descarte de efluentes nos recursos hídricos, tornou-se necessário não só a adequação dos sistemas de tratamento de efluentes das indústrias, bem como o estudo de técnicas alternativas capazes de atender aos limites exigidos para descarte do efluente tratado. Uma das alternativas desenvolvidas para a remoção de metais contaminantes, como o Cr (VI), é o processo de adsorção em coluna de leito fixo. Entre as vantagens deste processo pode ser ressaltadas a simplicidade de operação, a alta eficiência de remoção e o fácil dimensionado a partir de escala laboratorial para fins de aplicação industrial (BORBA *et al.*, 2008).

Um estudo realizado por Porto e Ethur (2009) para avaliar a toxicidade nos Rios Butuí, Icamaguã, e Uruguai no Rio Grande do Sul que irrigam a região da fronteira oeste do Estado mostrou concentrações de cromo nos corpos hídricos acima do nível considerado seguro para consumo humano que é de $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$. O Rio Butuí apresentou uma média de



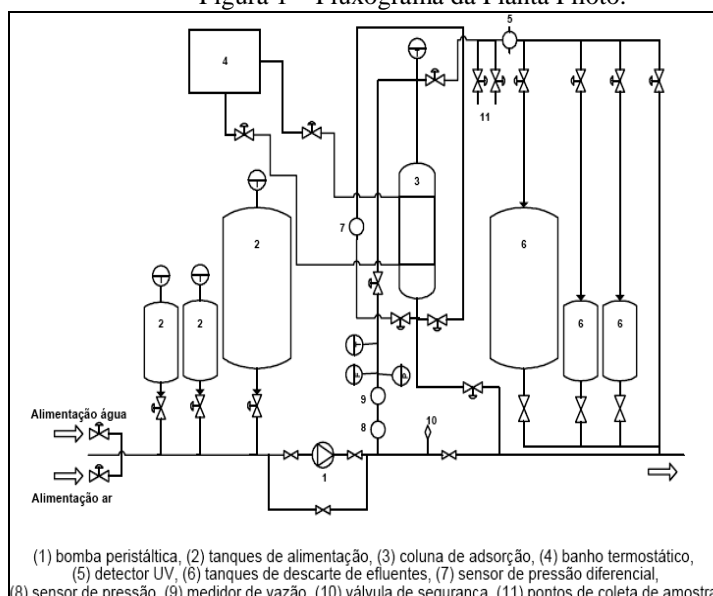
0,095 mg.L⁻¹, o Rio Icamaquã de 0,068 mg.L⁻¹ e o Rio Uruguai foi o com maior contaminação com a média em 0,018 mg.L⁻¹. É muito provável que esta contaminação é proveniente da atividade industrial e agroindustrial.

Conscientes dos problemas que podem advir da poluição ambiental, as indústrias tem adotado uma posição proativa, aplicando uma gestão ambiental eficaz que melhora a imagem da empresa, aumenta os lucros, torna-a competitiva e elimina remediações futuras que necessitariam de grandes investimentos. Como consequência deste contexto, este estudo visa à aplicação complementar no sistema de tratamento de efluentes industriais, aplicando a adsorção de Cr (VI) em carvão ativado em coluna de leito fixo.

2 Metodologia

Foram realizados ensaios preliminares de adsorção em bancada com a finalidade de estudar a influencia de parâmetros de pH, concentração inicial de sólido adsorvente, tempo de adsorção e isoterma. O estudo da adsorção em leito fixo foi realizado com efluentes sintéticos de concentração de 100 mg.L⁻¹ de Cr (VI). A solução estoque de Cr (VI), 1000 mg.L⁻¹, foi preparada pela dissolução de 2,8290 g de K₂Cr₂O₇ em água deionizada utilizando um balão volumétrico de 1000 mL. A solução com concentração de 100 mg.L⁻¹ de Cr (VI) foi preparada por diluição. O efluente sintético foi alimentado em tanques de 20 litros de capacidade e teve seu pH ajustado em 2 com ácido fosfórico. Posteriormente, a solução foi bombeada através da coluna de adsorção recheada com 5 g de carvão ativado. A Figura 1 apresenta o fluxograma da planta piloto utilizada, a qual permite sorção de soluções aquosas.

Figura 1 – Fluxograma da Planta Piloto.



Após passar pela coluna de adsorção, amostras do efluente da coluna foram coletadas através das duas válvulas que conduzem o fluido para bancada de amostragem e solução analisada por espectrofotometria UV/VIS. O restante do efluente foi direcionado para o tanque de coleta de efluente. Após a adsorção na coluna de leito fixo, a concentração de cromo residual foi determinada, pelo método colorimétrico (STANDARD METHODS) com adição de 1,5 difenilcarbazida, por espectrofotometria no comprimento de onda de 540 nm.

A adsorção em leito fixo é um processo em estado não estacionário em que a representação gráfica desse modo de operação chama-se de curva de ruptura. A curva de ruptura indica a concentração de adsorvato no efluente da coluna em função do tempo de



processo e demonstra o desempenho do processo. Esta curva é geralmente expressa por C_t/C_0 em função de tempo ou pelo volume do efluente (V_{eff}) pela profundidade do leito. O volume do efluente pode ser calculado pela Equação 1 sugerida por Uddin *et al.* (2009)

$$V_{eff} = q \cdot t_{total} \quad (\text{Equação 1})$$

onde q é vazão ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$); t_{total} : tempo total do processo (min).

A massa total adsorvida do metal, q_{total} (mg) pode ser calculado a partir da área sob a curva de adsorção pela Equação 2 (Han *et al.*, 2009)

$$q_{total} = \frac{q}{1000} \cdot \int_0^{t=t_{total}} C_{ad} \cdot dt \quad (\text{Equação 2})$$

onde C_{ad} é a concentração de metal removida ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

O equilíbrio ou a capacidade máxima da coluna de remoção, q_{eq} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) é dada pela Equação 3

$$q_{eq} = \frac{q_{total}}{m} \quad (\text{Equação 3})$$

onde a m (g) é de adsorvente utilizada.

A quantidade total de íons adsorvida (m_{total}) pela coluna é calculada pela Equação 4 e a eficiência de remoção de Cr (VI) pela Equação 5 (Oguz & Ersoy, 2010).

$$m_{total} = C_0 \cdot q \cdot t_{total} \quad (\text{Equação 4})$$

$$Y(\%) = \frac{q_{total}}{m_{total}} \cdot 100 \quad (\text{Equação 5})$$

3 Resultados

Embora os resultados obtidos em batelada não descrevam o comportamento de um processo contínuo devido à diferença na capacidade de remoção de íons metálicos, o estudo da adsorção de Cr (VI) em carvão ativado em leito fixo foi baseado nas melhores condições de processo em batelada com a finalidade de avaliar a possibilidade de utilizar coluna de leito fixo com carvão ativado para remoção de cromo. As condições em batelada que apresentaram maior eficiência de remoção de Cr (VI) foi em pH 2, concentração de carvão ativado de $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, tempo de adsorção de 50 minutos. Com estas condições foi feito um estudo aprofundado da isoterma de adsorção e a capacidade máxima de adsorção (Q_{max}) pela Equação de Langmuir foi de $24,9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Este valor de Q_{max} foi utilizado para estimar o tempo teórico de ruptura foi calculado em 62 minutos.

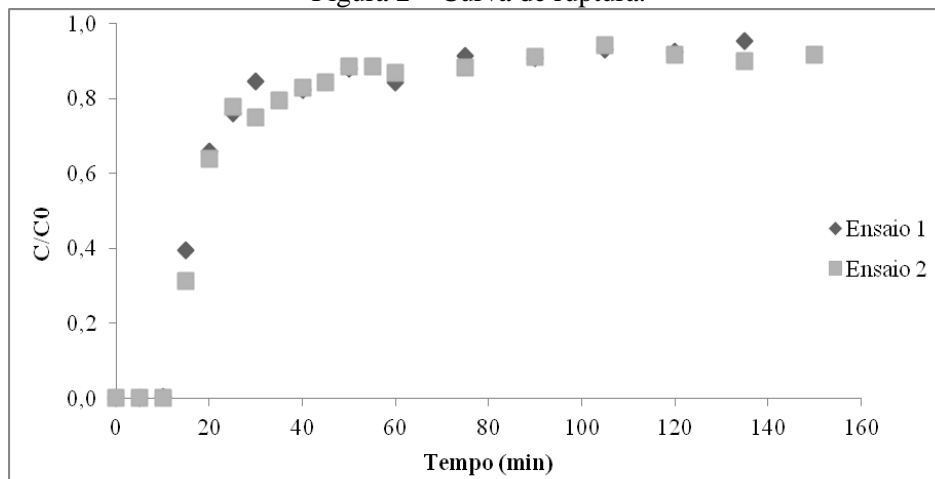
Foram realizados dois ensaios com as mesmas condições de contorno. A solução de concentração inicial de $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ teve seu pH corrigido em 2 e a vazão foi mantido em $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. A massa de adsorvente utilizada foi de 5 g resultando em uma altura de leito de 2,3 cm. A Figura 2 apresenta as curvas de ruptura obtidas para o Ensaio 1 e para o Ensaio 2. Estas curvas apresentam comportamento diferente provavelmente pelos ensaios terem sido realizados em temperatura ambiente e no Ensaio 1 a temperatura ser de 17°C e no Ensaio 2 de 22°C .

O tempo de ruptura teórico foi de 10 minutos e o tempo de saturação foi de 135 minutos para o Ensaio 1 e 150 minutos para o Ensaio 2. Entretanto, os tempos de ruptura experimentais foram menores que o tempo teórico. O início do processo a adsorção de Cr (VI)



ocorre rapidamente devido à disposição dos sítios ativos livres para ocorrer a adsorção do metal no carvão ativado. Os comportamentos destas curvas de ruptura se aproximam muito de comportamento ideal.

Figura 2 – Curva de ruptura.



Analizando as curvas da Figura 2 conclui-se que esta curva tem a concavidade bastante acentuada, indicando que os efeitos difusionais foram minimizados para esta condição de processo. Segundo Silva *et al.* (2002), a forma e a inclinação da curva dependem das relações entre as fases de equilíbrio e dos mecanismos de transferência de massa. Schneider *et al.* (2005) diz que quanto mais estreita a dispersão, maior será a aproximação a uma curva de ruptura ideal, na qual as resistências difusionais são minimizadas..

Os parâmetros de V_{eff} , q_{total} , q_{eq} , M_{total} e de remoção (Y) dos ensaios de leito fixo são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros do leito fixo.

Parâmetro	Ensaio 1	Ensaio 2
V_{eff} (mL)	2700	3000
q_{total} (mg)	191,5	277,8
q_{eq} (mg.g ⁻¹)	38,3	55,6
M_{total} (g)	260	300
Y (%)	73,6	92,6

No Ensaio 1 o tempo de processo foi menor que o Ensaio 2, por isso o volume de total efluente utilizado (V_{eff}) é menor. O tempo de processo influenciou também a massa de metal adsorvida (q_{eq}), na máxima capacidade da coluna (q_{eq}) e na massa total retida pelo adsorvente (M_{total}) sendo que para esses parâmetros os resultados do primeiro ensaio foram menores que no segundo resultando em maior eficiência de remoção do segundo ensaio.

Os resultados de remoção foram excelentes. No Ensaio 1 a remoção de Cr (VI) foi de 73,6 % e no Ensaio 2 o resultado foi excelente atingindo 92,6 %. Cheng *et al.* (2012) realizou um estudo mais aprofundado de adsorção de Cr (VI) em coluna de leito fixo utilizando talo de milho modificado como adsorvente. Foi analisado a influência de parâmetros importantes para o processo tais como altura do leito, vazão, concentração inicial da solução aquosa e pH. Este estudo mostrou que tempo de saturação do leito aumenta com o aumento da altura do leito, diminuição da vazão do afluente e solução em menor concentração inicial. O estudo comprova que o valor da capacidade de adsorção para o excelente deste adsorvente utilizado em leito fixo é excelente. Os resultados chegaram a 93,78 % de remoção em condições de



concentração inicial de 200 mg.L^{-1} de cromo, vazão de 10 mL.min^{-1} , altura de leito de 2,9 cm, pH 4,9 e tempo total de 288 minutos

4 Conclusão

Este estudo identificou que a adsorção de Cr (VI) em leito fixo de carvão ativado é promissora para aplicação em soluções aquosas. No Ensaio 1 o tempo de processo foi menor que o Ensaio 2, por isso o volume de total efluente utilizado (V_{eff}) é menor. O tempo de processo influenciou também a massa de metal adsorvida (q_{eq}), na máxima capacidade da coluna (q_{eq}) e na massa total retida pelo adsorvente (M_{total}) sendo que para esses parâmetros os resultados do primeiro ensaio foram menores que no segundo resultando em maior eficiência de remoção do segundo ensaio.

Este sistema de adsorção em leito fixo pode ser utilizado em estações de tratamento de efluente de galvanoplastia, mas aprimorar este processo precisa-se de maiores estudos em torno de efeito de altura de leito, influencia da concentração inicial de Cr (VI) e da vazão na corrente de alimentação. O processo de adsorção de Cr (VI) em carvão ativado é promissor, pois o tempo requerido para atingir um bom índice de remoção é baixo.

Referências

- BEBHAMMOU, A.; YAACOUBI, A.; NIBOU, L.; TANOUTI, B. **Chromium (VI) adsorption from aqueous solution onto Moroccan Al-pillared and cationic surfactant stevensite**. Journal of Hazardous Materials, v. 140, p. 104-109, 2007.
- BORBA, C. E.; SILVA, E. A.; FAGUNDES-KLEN, M.; KROUMOV, A. D.; GUIRARDELLO, R. **Prediction of the copper (II) ions dynamic removal from a medium by using mathematical models with analytical solution**. Journal of Hazardous Materials, v.152, p.366-372, 2008.
- BRASIL. Resolução CONAMA n° 430, de 13 de Maio de 2011.
- BRASIL. Resolução CONSEMA n° 128, 2006.
- CHENG, S.; YUE, Q.; GAO, B.; LI, Q.; XU, X.; FU, K. **Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: A fixed-bed column study**. Bioresource Technology, v. 113, p. 114-120, 2012.
- HAN, R.P.; ZOU, L.N.; ZHAO, X.; XU, Y.F.; XU, F.; LI, Y.L.; WANG, Y. **Characterization and properties of iron oxide-coated zeolite as adsorbent for removal of copper(II) from solution in fixed bed column**. Chemical Engineering Journal, v. 149, p. 123–131, 2009.
- KOTÁS, J.; STASICKA, Z. **Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation**. Environmental Pollution. v. 107, p. 263-283, 2000.
- MOHAN, D.; SINGH, K. P.; SINGH, W. K. **Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using low-cost activated carbons derived from agricultural waste materials and activated carbon fabric cloth**. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 44, p. 1027-1042, 2005.



MORALES-BARRERA, L.; GUILLÉN-JIMÉNEZ, F. M.; ORTIZ-MORENO, A. VILLEGAS-GARRIDO, T. L.; SANDOVAL-CABRERA, A.; HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, C. H.; CRISTIANI-URBINA, E. **Isolation, identification and characterization of a *Hypocrea tawa* strain with high Cr(VI) reduction potential.** Biochemical Engineering Journal, v. 40, p. 284–292, 2008.

OGUZ, E.; ERSOY, M. **Removal of Cu^{2+} from aqueous solution by adsorption in a fixed bed column and neural network modelling.** Chemical Engineering Journal, v. 164, p. 56-62, 2010.

PORTO, L. C. S.; ETHUR, E. M. **Elementos traço na água e em vísceras de peixes da Bacia Hidrográfica Butuí-Icamaquã, Rio Grande do Sul, Brasil.** Ciência Rural, Santa Maria, v. 39, p. 2512-2518, 2009.

RICE, E. W. Standard Methods For Examination Of Water And Wastewater. Editora Amer Public Health Assn, 2012.

SCHNEIDER, R. M.; CAVALIN, C. F.; BARROS, M. A. S. D.; TAVARES, C. R. G. Otimização das Condições Operacionais na Remoção de Cromo em Coluna de Carvão. **In: 23º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA**, 2005.

SILVA, E. A.; COSSICH, E. S.; TAVARES, C. R. G.; FILHO, L. C.; GUIRARDELLO, R. **Modeling of copper (II) biosorption by marine alga *Sargassum* sp. in fixed bed.** Process Biochemistry, v. 38, p. 791-799, 2002.

UDDIN, M. T.; RUKANUZZAMAN, M.; KHAN, M. M R.; ISLAM, M. A. 2009. **Adsorption of methylene blue from aqueous solution by jackfruit (*Artocarpus heterophyllus*) leaf powder: a fixed-bed column study.** Journal of Environmental Management, v. 90, p. 3443-3450, 2009.

VACLAVIK, F. D. **Avaliação e Otimização do Uso de Zeólitas no Tratamento Terciário de Efluentes Líquidos Industriais.** Trabalho de Conclusão de Curso de Química Industrial, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p. 71, 2010.