



Aproveitamento do resíduo da pimenteira para remoção de Cr (VI) por adsorção

**Nathali Ribeiro Batistel¹, Aline Dal Bem¹, Júlia Viola Matzenbacher Hübner¹,
Liliana Amaral Féris¹**

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul (@enq.ufrgs.br)

Resumo

Devido às atividades industriais íons metálicos como zinco, cobre, mercúrio e cromo são descartados no meio ambiente em concentrações acima do que a legislação permite. Entre estes, o cromo se destaca por ser tóxico, cancerígeno e bioacumulativo. No que se refere ao tratamento de efluentes industriais, a adsorção surge como um método eficiente, de baixo custo, facilidade de operação, potencial de recuperação de material e possibilidade de uso de materiais alternativos que não prejudicam o meio ambiente. Entre os sólidos sorventes alternativos, diferentes resíduos agrícolas com capacidade adsorvente podem ser aplicados para tratamento de efluentes. Diante deste contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar as condições ideais para o tratamento de um efluente sintético de cromo (VI) por adsorção em batelada. Para isso, foi utilizado como sólido sorvente o resíduo proveniente da extração de óleo essencial da folha de pimenteira (*Capsicum frutescens*) realizado por fluido supercrítico. Os efeitos do pH da solução inicial, da concentração de sólido sorvente e do tempo de contato foram avaliados. Assim, as condições ideais do processo, utilizando uma solução com concentração inicial de 20 ppm de cromo hexavalente, foram obtidas em pH 2, 10 g.L⁻¹ de sólido sorvente e tempo de 30 minutos de adsorção.

Palavras-chave: Cromo hexavalente. Biossorção. Resíduo de pimenteira (*Capsicum frutescens*)

Área Temática: Águas Residuárias.

Utilization of the pepper residue to remove Cr (VI) by adsorption

Abstract

*Due to industrial activities heavy metals such as zinc, copper, mercury and chromium are dumped into the environment. Among the heavy metals, chromium stands out as being toxic, carcinogenic and bioaccumulative. In the context of industrial effluent treatment, adsorption shows high efficiency, low cost, ease of operation, material recovery potential and the possibility of using alternative materials. The biosorbents are agricultural residues with adsorbent capacity for effluent treatment. In this context, the present work has the objective of evaluate the ideal condition for the treatment of a synthetic effluent of chromium (VI) by batch adsorption. For this, a residue from the extraction of essential oil from the peppercorn leaf (*Capsicum frutescens*) was used as a biosorbent. The best result, using a solution with an initial concentration of 20 ppm, was obtained at pH 2, 10 g.L⁻¹ of solid and 30 minutes of adsorption.*

*Key words: Hexavalent chromium. Biosorption. Pepper residue (*Capsicum frutescens*)*

Theme Area: Wastewater



1 Introdução

Metais pesados são frequentemente despejados no meio ambiente devido às atividades industriais, como mineração, curtimento de couro, produção têxtil e galvanoplastia (AHMARUZZAMAN, 2011; MOHAN et al., 2006), podendo causar danos e problemas aos seres vivos.

Entre os metais pesados presentes em efluentes industriais, o cromo se destaca por ser amplamente utilizados em diversas indústrias e ser tóxico, cancerígeno e bioacumulativo (NUSSEY, 2000). O cromo pode apresentar diferentes formas estáveis em solução aquosa, os estados mais comuns são Cr (III) e Cr (VI) os quais são caracterizados por diferentes propriedades físico-químicas, reatividade química e bioquímica (KOTÁS e STASICKA, 2000).

A Resolução CONAMA nº 430 determina que os efluentes contendo metais pesados podem ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos receptores quando os teores de cromo hexa e trivalente forem inferiores a 0,1 mg.L⁻¹ e 1,0 mg.L⁻¹, respectivamente. Deste modo, é importante encontrar métodos de tratamentos de efluentes os quais incluam a remoção desse metal.

Os efluentes contendo metais pesados não são biodegradáveis e assim, não são tratáveis pelos métodos tradicionais de tratamento de efluentes, necessitando de um método mais refinado de tratamento. Deste modo, muitas tecnologias para remoção de cromo de efluentes industriais são estudadas, dentre elas, destaca-se a redução seguida de precipitação química (CHENG et al., 2015; LU et al., 2016; GOLDER et al., 2011) troca iônica (KORAK et al., 2017), adsorção (FU; WANG, 2011), separação por membrana (FU e WANG, 2011; GHOSH; BHATTACHARYA, 2006), e eletrodiálise (NATARAJ et al., 2007)

Entre os métodos, a adsorção é um método efetivo e versátil para remoção de cromo, principalmente quando combinado com etapas de regeneração. Nesse processo não há formação de lodo e torna o sistema economicamente viável especialmente quando adsorventes de baixo custo são utilizados (FU; WANG, 2011).

Visando sustentabilidade e minimização de custo, é largamente estudado a utilização de adsorventes disponíveis de forma abundante e de rejeitos sem valor econômico, como os biossorventes (SANTOS 2013). Estes sólidos podem ser resíduos de extração de óleo de plantas, ou diferentes partes de vegetação como casca, caule, raiz, flor, pele, ou biomassa de frutos, entre outros. Esses compostos possuem, em maioria, celulose e lignina os quais contêm grupamentos propícios para a adsorção de íons metálicos em solução, apresentam potencial para remoção de metais pesados em tratamento de efluentes (NGUYEN et al., 2013; OKORO, 2011).

A eficiência de adsorventes alternativos varia consideravelmente com o tipo de poluente a ser sorvido, com as condições do processamento do material e do processo de adsorção, da necessidade de pré-tratamento desses biossorventes.

Diante deste contexto, o presente trabalho tem como objetivo principal avaliar as condições ideais para o tratamento de um efluente sintético de cromo (VI) por adsorção em batelada. Para isso, foi utilizado como sólido sorvente um biossorvente, o resíduo proveniente da extração de óleo essencial da folha de pimenteira realizado por fluido supercrítico. Os efeitos do pH da solução inicial, da concentração de sólido sorvente e do tempo de contato foram avaliados.



2 Metodologia

2.1 Materiais

A solução de cromo foi preparada a partir da dissolução de sal de dicromato de potássio (KCr_2O_7 , Merck) em água destilada. Como sólido sorvente foi utilizado resíduo obtido a partir da extração supercrítica do óleo essencial da pimenteira (*Capsicum frutescens*) realizada em laboratório (Pontifícia Universidade Católica do RS).

Para ajuste de pH da solução foi utilizado soluções aquosas de (H_2SO_4 , marca Anidrol), ácido clorídrico (HCl , marca Vetec) e hidróxido de sódio (NaOH , marca Neon). Como indicador para a análise de cromo foi utilizada difenilcarbazida ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$, marca Vetec) e acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, marca Panreac). Para a limpeza de toda a vidraria utilizada nos experimentos com cromo foi utilizado ácido nítrico (HNO_3 , marca Vetec).

2.2 Condições ideais de sorção

Foram realizados experimentos de sorção em batelada para conhecer as condições ideais da adsorção de cromo no resíduo da pimenteira. Para os experimentos, foram adicionados 100 ml de solução de 20 ppm de cromo e 0,25g de resíduo da pimenteira em frascos Shott de 250 ml. As amostras foram colocadas em agitação em Agitador de Wagner (modelo MA160BP, marca Marconi) com agitação de 30 rpm.

Ao final da agitação, as soluções foram filtradas e diluídas vinte vezes para possibilitar as medidas de absorbância do espectrofotômetro. Em seguida, o pH foi ajustado para a faixa de 1 e foi adicionado 1 mL do indicador difenilcarbazida sob agitação observando a alteração da coloração da solução (CETESB, 1990). A concentração final da solução foi analisada por espectrofotometria, utilizando-se o espectrofotômetro (Thermo Scientific, modelo Genesis 10S UV-VS) no comprimento de onda de 540 nm.

Para obter a concentração de cromo a partir do valor de absorbância, utilizou-se uma curva de calibração a partir da linearização dos dados experimentais, pode-se ver na Equação 1. Esta linearização apresenta um coeficiente de determinação $R^2=0,999$.

$$y = 0,7927x \quad (1)$$

Onde y é a absorbância medida em Espectrofotômetro e x é a concentração de Cr(VI) (mg L⁻¹). Assim, a eficiência de adsorção é obtida através da Equação 2.

$$\text{Eficiência de Adsorção [\%]} = \left(\frac{C_0 - C_f}{C_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

Onde C_0 e C_f representam a concentração de cromo na solução inicial e após o ensaio de adsorção respectivamente. Para obter as condições ideais do processo, avaliou-se a eficiência de remoção do cromo variando o pH da solução de cromo, a concentração de sólido sorvente e o tempo de contato.

Sabe-se que o ajuste de pH é um fator essencial para proporcionar o melhor mecanismo de sorção do cromo (VI), assim, a eficiência de adsorção foi analisada nos pH 2, 4, 6, 8 e 10, mantendo em 30 minutos o tempo de residência do sólido sorvente em solução e utilizando 2.5 g.l⁻¹ de adsorvente.

Após determinação de pH ótimo de sorção a concentração de sólido sorvente em solução foi analisada. Foram realizados testes adicionando 1.5, 2.5, 5, 7.5 e 1g de sólido por



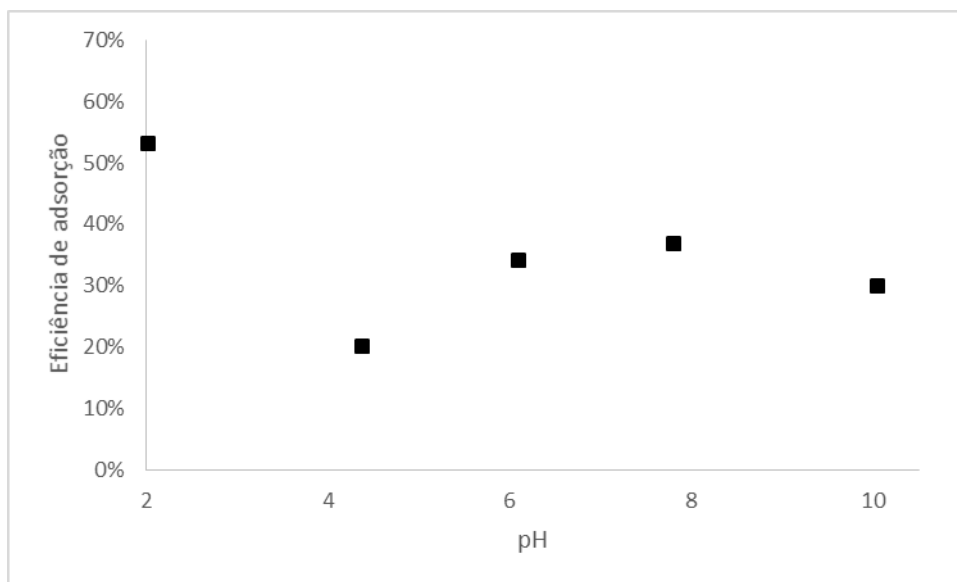
litro de solução, mantendo constante o tempo de residência em 30 minutos, e utilizando o pH ótimo obtido.

Para concluir, após obtenção do pH e da concentração de sólido ideias para o processo de sorção, foi analisado o tempo de contato do sólido com o poluente, assim, foram realizados ensaios de sorção nos tempos de 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 90 e 120 minutos.

3 Resultados e discussão

Os experimentos realizados determinam as melhores condições de adsorção de Cr (VI) utilizando o resíduo da pimenteira como bioissorvente (RESP). As Figuras 1, 3 e 4 apresentam a comparação das eficiências de adsorção obtidas para os ensaios de variação de pH, concentração de sólido sorvente e tempo de contato respectivamente.

Figura 1 – Eficiência de remoção de Cr (VI) após tratamento com o bioissorvente RESP variando o pH da solução. Concentração inicial de Cr: 20 ppm; Tempo de contato: 30 min; Volume de solução: 100 ml; Concentração de sólido sorvente: 2.5 g.l⁻¹.



O efeito do pH da solução inicial de cromo na remoção do poluente é mostrado na Figura 1. Pode-se observar que o pH da solução influencia na eficiência de adsorção, sendo o valor de pH igual a 2 o mais eficiente na adsorção, apresentando 53% de remoção de cromo. Para o pH 4 a remoção foi a menor aumentando um pouco para valores mais alcalinos. O pH da solução é um fator importante no processo de adsorção do cromo pois afeta diretamente a carga superficial do sólido sorvente e a forma iônica de Cr (VI) predominante em solução, como pode ser visto na Figura 2. Portanto o processo de adsorção do cromo deve ser operado em pH 2.



Figura 2 - Diagrama de especiação do Cr(VI) em função do pH e da concentração de cromo.
Fonte: DIONEX (1996).

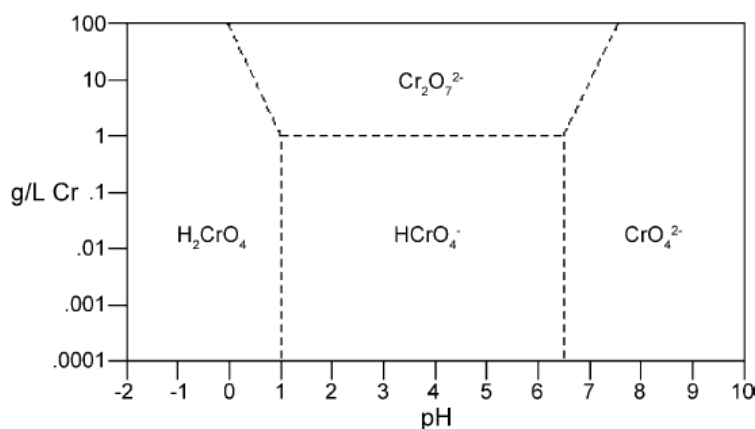
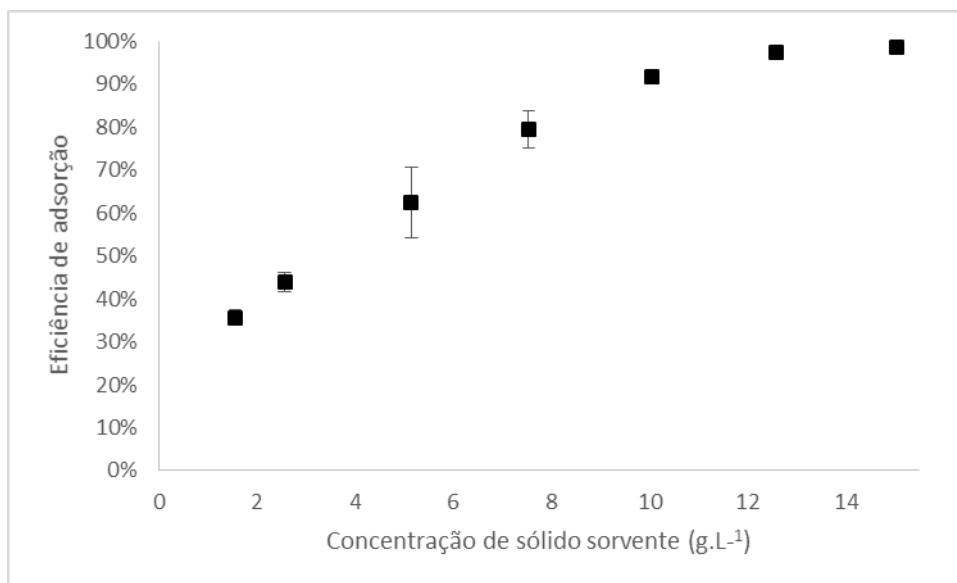


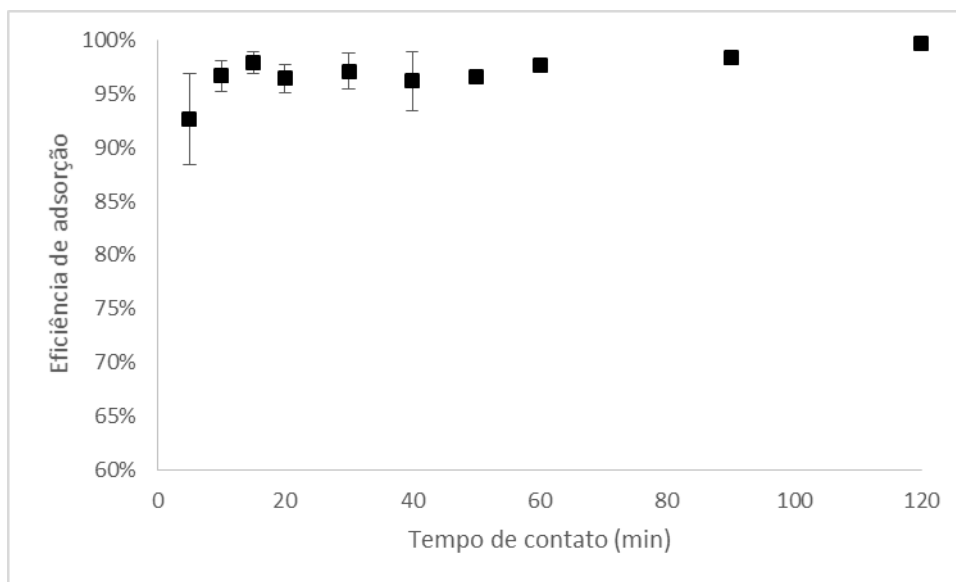
Figura 3 – Eficiência de remoção de Cr (VI) após tratamento com o biossorvente RESP variando a concentração de sólido sorvente. Concentração inicial de Cr: 20 ppm; Tempo de contato: 30 min; Volume de solução: 100 ml; pH da solução: 2; Concentração de sólido sorvente: 10 g.L⁻¹.



O efeito da concentração de sólido sorvente na remoção do cromo é mostrado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Observa-se que com o aumento da quantidade de sólido há um aumento da eficiência de remoção do cromo, este comportamento é explicado pelo aumento de sítios ativos disponíveis para a adsorção do poluente no sólido com o aumento da massa de biossorvente RESP em solução. Este aumento é observado até um patamar em que a remoção se torna constante independentemente da quantidade de sólido na solução. Para o sistema analisado, obteve-se a concentração ótima de 10 g.L⁻¹, atingindo 92% de remoção.



Figura 4 – Eficiência de remoção de Cr (VI) após tratamento com resíduo o biossorvente RESP variando o tempo de contato do ensaio de sorção. Concentração inicial de Cr: 20 ppm; Volume de solução: 100 ml; pH da solução: 2;



O efeito do tempo de contato do sólido sorvente com a solução de cromo na remoção do poluente é mostrado na Figura 4. Observa-se que a cinética de remoção é rápida apresentando uma remoção de 93% de cromo em apenas 5 minutos de contato. Assim, o sistema apresentou um crescimento lento com remoção estável e maior que 98% depois de 30 minutos de ensaio. Assim, foi escolhido o tempo de 30 minutos de contato entre o biossorvente RESP e a solução de cromo como ideal para o ensaio de sorção.

Assim, as condições ideais do processo de adsorção de Cr (VI) no biossorvente RESP, utilizando uma solução com concentração inicial de 20 ppm, foi em pH 2, 10 g.L⁻¹ de sólido sorvente e 30 minutos de adsorção.

4 Conclusões

O presente trabalho teve como objetivo principal avaliar a eficiência do processo de adsorção de Cr (VI) utilizando o resíduo de um processo da pimenteira destinando-o para tratamento de efluentes com cromo (VI). Foram avaliados os efeitos do pH, da concentração de sólido sorvente e do tempo de reação. A remoção de cromo hexavalente pelo biossorvente RESP apresenta cinética de remoção rápida e com eficiência de remoção de 98% em 30 minutos de processo. Os experimentos realizados mostraram o potencial da técnica para a remoção de cromo hexavalente em efluentes industriais contendo metais pesados, como efluentes da mineração, de curtimento de couro, produção têxtil e galvanoplastia. Para trabalhos futuros será necessário o estudo da isoterma de sorção e caracterização do sólido sorvente a fim de compreender o processo de sorção.

Referências

AHMARUZZAMAN, M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. **Advances in colloid and interface science**, v. 166, n. 1, p. 36-59, 2011.



CHENG, Qian et al. Hexavalent chromium removal using metal oxide photocatalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176, p. 740-748, 2015.

CONAMA Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011, dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357. Diário Oficial da União. Brasília. 2011.

DAKIKY, M. et al. Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. **Advances in environmental research**, v. 6, n. 4, p. 533-540, 2002.

DIONEX, Determination of Cr(VI) in water, wastewater and solid waste extracts, Technical Note 26 LPN 34398-011M7/96, Dionex Corporation, 1996. Disponível em: <http://www.cromlab.es/Articulos/Columnas/HPLC/Thermo/Dionex/AS7/4428-TN26_LPN034398-02.pdf>, Acesso em: 20 de novembro de 2017

FU, Fenglian; WANG, Qi. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. **Journal of environmental management**, v. 92, n. 3, p. 407-418, 2011.

GIOVANNINI, Juliana Graciela et al. Avaliação das técnicas de precipitação química e encapsulamento no tratamento e destinação conjunta de resíduos líquidos contendo cromo e vidrarias de laboratório. **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 676-679, 2008.

GOLDER, Animes K. *et al.* Removal of hexavalent chromium by electrochemical reduction–precipitation: investigation of process performance and reaction stoichiometry. **Separation and purification technology**, v. 76, n. 3, p. 345-350, 2011.

HUISMAN, Jacco L.; SCHOUTEN, Gerard; SCHULTZ, Carl. Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry. **Hydrometallurgy**, v. 83, n. 1, p. 106-113, 2006.

KORAK, Julie A.; HUGGINS, Richard; ARIAS-PAIC, Miguel. Regeneration of pilot-scale ion exchange columns for hexavalent chromium removal. **Water Research**, v. 118, p. 141-151, 2017.

KOTÁS, J.; STASICKA, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. **Environmental pollution**, v. 107, n. 3, p. 263-283, 2000.

KUPPUSAMY, Saranya et al. Potential of Melaleuca diosmifolia leaf as a low-cost adsorbent for hexavalent chromium removal from contaminated water bodies. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 100, p. 173-182, 2016.

KURNIAWAN, Tonni Agustiono et al. Physico–chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. **Chemical engineering journal**, v. 118, n. 1, p. 83-98, 2006.

LU, Jun *et al.* Removal of Cr ions from aqueous solution using batch electrocoagulation: Cr removal mechanism and utilization rate of in situ generated metal ions. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 104, p. 436-443, 2016.



MOHAN, Dinesh; PITTMAN, Charles U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri-and hexavalent chromium from water. **Journal of hazardous materials**, v. 137, n. 2, p. 762-811, 2006.

MOHAN, Dinesh; SINGH, Kunwar P.; SINGH, Vinod 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, n. 4, p. 1027-1042, 2005.

NATARAJ, S. K.; HOSAMANI, K. M.; AMINABHAVI, T. M. Potential application of an electrodialysis pilot plant containing ion-exchange membranes in chromium removal. **Desalination**, v. 217, n. 1-3, p. 181-190, 2007.

NGUYEN, T. A. H. et al. Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater. **Bioresource technology**, v. 148, p. 574-585, 2013.

NUSSEY, H. H. et al. Bioaccumulation of chromium, manganese, nickel and lead in the tissues of the moggel, *Labeo umbratus* (Cyprinidae), from Witbank Dam, pumalanga. **Water Sa**, v. 26, n. 2, p. 269-284, 2000.

OKORO, I. A.; OKORO, S. O. Agricultural by products as green chemistry absorbents for the removal and recovery of metal ions from waste-water environments. **Continental Journal of Water, Air and Soil Pollution**, v. 2, n. 1, p. 15-22, 2011.

OLIVEIRA, Renata Farias. Estudo da adsorção de cromo hexavalente em altas concentrações. 2013.

PORTINHO, Rodrigo. Aproveitamento do engaço da uva para remoção da cafeína por adsorção. 2016.

DE SANEAMENTO AMBIENTAL, Companhia de Tecnologia. Determinação de cromo total-método colorimétrico da S-Difenilcarbazida. In: CETESB norma técnica. CETESB, 1990.

SANTOS, Fernanda Abreu dos. Desempenho e conformidade de biossorventes produzidos a partir de resíduos florestais e sua aplicação no tratamento de cromo de efluente industrial de galvanoplastia. 2013.