

## POTENCIAL DE APLICAÇÃO DO RESÍDUO GRITS PARA REMOÇÃO DE CROMO (III) EM ÁGUAS CONTAMINADAS

GUILHERME PEREIRA SCHOELER<sup>1</sup>; THAYS FRANÇA AFONSO<sup>2</sup>; CAROLINA FACCIO DEMARCO<sup>3</sup>; RAFAEL DE AVILA DELUCIS<sup>4</sup>; ROBSON ANDREAZZA<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas, CEng, PPGCAmb – guilherme.schoeler@gmail.com

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas, CDTec, PPGCEM – thaysafonso@hotmail.com

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas, CDTec, PPGCEM – carol\_demarco@hotmail.com

<sup>4</sup>Universidade Federal de Pelotas, CEng - r.delucis@hotmail.com

<sup>5</sup>Universidade Federal de Pelotas, CEng - robsonandreaZZa@yahoo.com.br

### 1. INTRODUÇÃO

As atividades industriais e agricultura irrigada tem impactado na direta e indiretamente na saúde pública e meio ambiente, devido principalmente do emprego de substâncias químicas de características tóxicas, corrosivas, inflamáveis, reativas e/ou patogênicas (POTT; ESTRELA, 2017; DIAS et al., 1999).

Apesar do caráter essencial de alguns metais pesados em baixas concentrações para a atividade metabólica, estas substâncias são amplamente empregadas em processos industriais e quando lançadas em corpos hídricos caracterizam-se como contaminantes ambientais (BEATTIE et al., 2017; SOUZA et al., 2018). O cromo (Cr) que ocorre principalmente nas formas de Cr(III) e Cr(VI), é um contaminante de elevada frequência de ocorrência, toxidez e potencial de exposição humana, podendo causar danos no trato respiratório, sistema reprodutor e tumores (ATSDR, 2020, RIBEIRO, 2013).

Como tecnologia de remoção, a adsorção por carvão ativado comercial é considerada um método eficiente de remoção de metais pesados em águas e efluentes, no entanto, o elevado custo de ativação e recuperação destes materiais acabam inviabilizando a aplicação em larga escala (AKÇAKAL et al., 2019). Este processo baseia-se na capacidade de sólidos (adsorventes) em concentrar na superfície certas substâncias (adsorbato) presentes em meios líquidos ou gasosos (CIOLA, 1981).

O desenvolvimento de novos adsorventes para remoção de contaminantes em águas residuárias torna-se necessário. O reaproveitamento de resíduos para obtenção de novos materiais adsorventes deve ser considerado, uma vez que gera uma cadeia de valoração e minimização de impactos ambientais negativos (CARDOSO et al., 2011).

O segmento de papel e celulose brasileira gerou no ano de 2018 cerca de 15,4 milhões de toneladas de resíduos no processo industrial (IBÁ, 2019). O resíduo grits é um dos subprodutos gerados na etapa de recuperação química do licor negro (proveniente da digestão da madeira para extração da celulose) (GUERRA, 2007). Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial de aplicação do grits como sólido adsorvente para remoção de Cr(III) em solução sintética.

### 2. METODOLOGIA

O grits (Figura 1), proveiente do processo de fabricação de celulose, foi seco a 50°C em estufa e peneirado em malha 100mesh (150µm) para emprego nos ensaios de adsorção. Os ensaios cinéticos de adsorção ocorreram em triplicata, empregando solução sintética de Cr(III) (CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) com concentração de 50

mg.L<sup>-1</sup>, massa de adsorvente de 0,3 g L<sup>-1</sup> em agitador magnético a 200 rpm durante 24 horas em temperatura ambiente e pH 6,0 ajustado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HCl 1,0 mol.L<sup>-1</sup>. O pH das soluções no início e final do tratamento foram analisadas em pHmetro de bancada (MS Tecnopon Instrumentação, mPa-210).



Figura 1 - Resíduo grits

As alíquotas de 3 mL foram retiradas nos tempos de 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480, 540, 600, 660, 720 e 1440 minutos, centrifugadas para remoção do sólido adsorvente e analisadas em Espectrofotômetro de Adsorção Atômica (AAS) para obtenção da concentração de Cr(III).

A eficiência de remoção foi determinada conforme a equação 1:

$$E = \frac{C_0 - C_f}{C_f} \times 100 \quad (1)$$

Onde: E = eficiência de remoção (%); C<sub>0</sub> = concentração inicial no soluto (mg.L<sup>-1</sup>); C<sub>f</sub> = concentração de equilíbrio no soluto (mg.L<sup>-1</sup>).

Para determinação da capacidade de adsorção (q) em relação a massa de adsorvente por massa adsorvida (mg.g<sup>-1</sup>) foi empregada a equação do balanço de massas (2):

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (2)$$

Onde: q = capacidade de adsorção (mg.g<sup>-1</sup>); C<sub>0</sub> = concentração inicial no soluto (mg.L<sup>-1</sup>); C<sub>e</sub> = concentração de equilíbrio no soluto (mg.L<sup>-1</sup>); V = volume de solução (L); W = massa do sólido adsorvente (g).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta o gráfico da capacidade de adsorção e remoção do resíduo. A partir de 420 minutos é possível observar a estabilidade entre adsorvente-adsorvato resultando na capacidade adsortiva do sólido de 111 mg.g<sup>-1</sup> e remoção de Cr(III) de 60%.

De acordo com Nascimento et al. (2014), após início do processo de adsorção há uma tendência de acúmulo das moléculas do contaminante na superfície no adsorvente até que se estabeleça uma concentração constante no meio, a capacidade adsortiva do sólido é definida quando q (mg.g<sup>-1</sup>) não sofre mudanças com o passar do tempo representado por uma linha horizontal.

Orlandi et al. (2017) obteve um sólido adsorvente com capacidade de 107,7 mg.g<sup>-1</sup> através do lodo da estação de tratamento de uma indústria de papel e celulose para remoção de corante azul de metileno. Souza et al. (2012) empregaram casca de laranja como sólido adsorvente modificado com NaOH para remoção de Cr(III) que atingiu capacidade de 75,64 mg.g<sup>-1</sup> em 500 minutos.

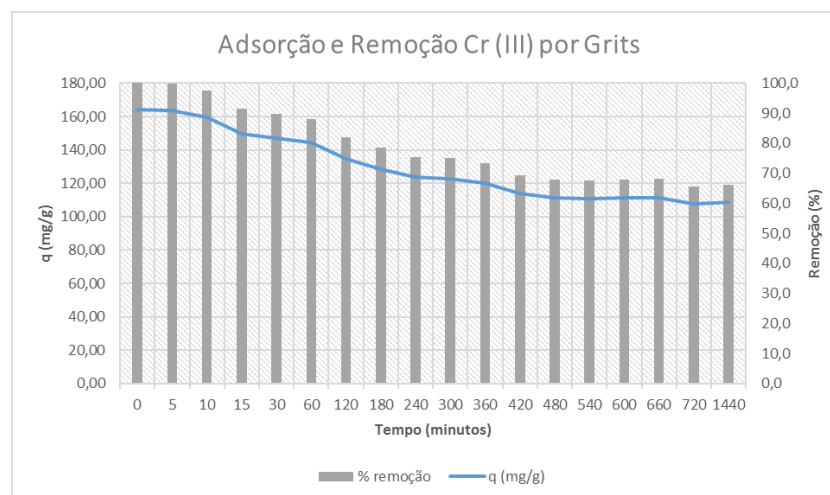


Figura 2 – Capacidade de adsorção e remoção de Cr (III) por grits. Condições experimentais: Concentração Cr(III) = 50 mg L<sup>-1</sup>; Rotação = 200 rpm; Quantidade adsorvente = 0,3 g L<sup>-1</sup>; pH = 6

O pH médio do início do tratamento de 6,27 foi elevado para 8,95 após as 24 horas de tratamento (Tabela 1). Este comportamento era esperado considerando a característica alcalina do resíduo (GUERRA, 2007). Farage et al. (2020) aponta o emprego do resíduo grits como barreira permeável para remoção de Cobre por meio da remoção por adsorção e precipitação química devido à alta porosidade e alcalinidade do resíduo.

Tabela 1 – Resultados dos pH iniciais e finais das triplicatas dos ensaios de adsorção de Cr(III) por Grits.

pH	1	2	3	Média
Inicial	6,20	6,21	6,39	6,27
Final	8,95	8,96	8,93	8,95

## 4. CONCLUSÕES

É possível considerar o emprego do resíduo grits para a remoção de Cr(III) de soluções aquosas. No entanto, é necessário a caracterização do resíduo e o desenvolvimento de estudos de cinéticos e de isotermas afim de compreender os mecanismos de remoção e equilíbrio do metal pelo resíduo. A redução do pH do meio em contato com o resíduo, sugere além da adsorção, a remoção de Cr(III) por precipitação química.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKÇAKAL, O.; SAHIN, M.; ERDEM, M. Synthesis and characterization of high-quality activated carbons from hard-shelled agricultural wastes mixture by zinc chloride activation. *Journal Chemical Engineering Communications*, v. 206, n. 7, p. 888-897, 2019. <https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1534231>
- ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Substance Priority List, 2020. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/spl/>>. Acesso em 12 Agosto 2020.
- BEATTIE, R. E.; HENKE, W.; DAVIS, C.; MOTTALEB, M. A.; CAMPBELL, J. H.; MCALILEY, L. R. Quantitative analysis of the extent of heavy-metal contamination

in soils near Picher, Oklahoma, within the Tar Creek Superfund Site. *Chemosphere*, v.172, p.89-95, 2017.

CARDOSO, N. F.; LIMA, E. C.; CALVETE, T.; PINTO, I. S.; AMAVISCA, C. V.; FERNANDES, T. H. M.; PINTO, R. B.; ALENCAR, W. S. Application of aquastalks as biosorbents for the removal of the dyes reactive black 5 and reactive orange 16 from aqueous solution. *Journal of Chemical & Engineering*, v.56, p.1857-1868, 2011. <http://dx.doi.org/10.1021/je100866c>

CIOLA, R. In: *Fundamentos da catálise*. São Paulo: Editora Moderna: Editora de Universidade de São Paulo, 1981. cap. 4, p.29-72.

DIAS, M. C. O.; PEREIRA, M. C. B.; DIAS, P. L. F.; VIRGÍLIO, J. F. *Manual de Impactos Ambientais: orientações básicas sobre os aspectos ambientais de atividades produtivas*. Fortaleza: Banco do Nordeste, 1999.

GUERRA, M. A. DE S. L. *Avaliação de indicadores biológicos e físico-químicos no composto orgânico produzido a partir de resíduos da indústria de celulose*. 2007. 70f. Dissertação (Magister Scientiae) – Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.

FARAGE, R.M.P.; QUINA, M.J.; GANDO-FERREIRA, L.G.; SILVA, C.M.; DE SOUZA, J.J.L.L.; TORRES, C.M.M.E. Kraft pulp mill dregs and grits as permeable reactive barrier for removal of copper and sulfate in acid mine drainage. *Sci. Rep.*, v.10, n. 4083, 2020. <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-020-60780-2>

IBÁ. *Indústria Brasileira de Árvores. Relatório 2019*. Disponível em: <<https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/iba-relatorioanual2019.pdf>>. Acesso em 17 fev. 2020.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

POTT, C. M.; ESTRELA, C. C. *Histórico Ambiental: desastres ambientais e o despertar de um novo pensamento*. *Estudos Avançados*, v. 31, n. 89, p.271-283, 2017.

RIBEIRO, A. P. *Avaliação do uso de resíduos sólidos inorgânicos da produção de celulose em materiais cerâmicos*. 2010. 142f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2010, São Paulo.

SOUZA, A. K. R.; MORASSUTI, C. Y.; DEUS, W. B. *Poluição do ambiente por metais pesados e utilização de vegetais como bioindicadores*. *Acta Biomedica Brasiliensia*, v.9, n.3, p. 95-106, 2018. <http://dx.doi.org/10.18571/acbm.189>

SOUZA, J. V. T. M.; MASSOCATTO, C. L.; DINIZ, K. M.; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, C. *Adsorção de cromo (III) por resíduos de laranja in natura e quimicamente modificados*. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, Londrina, v. 33, n. 1, p. 03-16, 2012. <http://dx.doi.org/10.5433/1679-0375.2012v33n1p3>

ORLANDI, G.; CAVASOTTO, J.; MACHADO, F. R. S.; COLPANI, G. L.; MAGRO, J. D.; DALCANTON, F.; MELLO, J. M.M.; FIORI, M. A. An adsorbent with a high adsorption capacity obtained from the cellulose sludge of industrial residues. *Chemosphere*, v.169, p.171–180, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.071>