



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE PROCESSOS

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
ESTUDO DO PROCESSO DE DESSORÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE
PRESENTE EM ALGAS MARINHAS PROVENIENTES DO PROCESSO DE
BIOSSORÇÃO

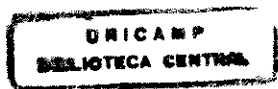
AUTORA: Wanda Batista de Amorim

ORIENTADORA: Meuris Gurgel Carlos da Silva

Dissertação de mestrado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química
como parte dos requisitos exigidos
para a obtenção do título de Mestre
em Engenharia Química.

Campinas - SP

Agosto de 2000



200015806

UNIDADE B.E.
 N.º CHAMADA: TI/UNICAMP
Am68e
 V. _____ Ex. _____
 TOMBO BC/ 42746
 PROC. 16/2 F8100
 C ☐ D ☒
 PREÇO R\$11,00
 DATA 18/10/00
 N.º CPD _____

CM-00146970-1

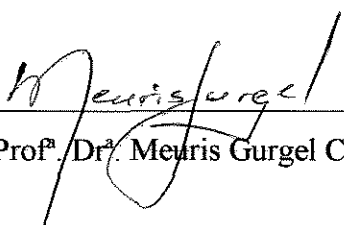
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
 BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Am68e Amorim, Wanda Batista de
 Estudo do processo de dessorção de cromo
 hexavalente presente em algas marinhas provenientes do
 processo de biossorção / Wanda Batista de Amorim.--
 Campinas, SP: [s.n.], 2000.

Orientadora: Meuris Gurgel Carlos da Silva
 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Alga marinha. 2. Cromo. 3. Adsorção. 4.
 Biotecnologia. I. Silva, Meuris Gurgel Carlos da. II.
 Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
 Engenharia Química. III. Título.

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 18 de Agosto de 2000 pela
Banca Examinadora constituída pelos Professores Doutores :



Prof.^a Dr.^a Meuris Gurgel Carlos da Silva

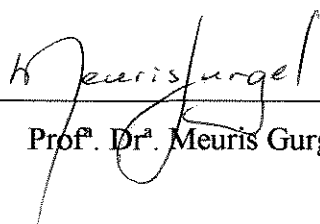


Prof.^a Dr.^a Arislete Dantas de Aquino



Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida por Wanda Batista de Amorim e aprovada pela Comissão Julgadora em 18/08/2000.



Prof. Dr. Meuris Gurgel Carlos da Silva

“O universo sempre nos ajuda a lutar por sonhos, por mais tolos que possam parecer. Porque são nossos sonhos, e só nós sabemos o quanto nos custa sonhá-los.”

Paulo Coelho

A DEUS!

A minha adorável mãe, Catarina. À memória do meu pai, Hermenegildo. A minha irmã Eliane, por ter acreditado em mim e me ajudado sempre. Ao meu noivo Felipe por estar sempre ao meu lado, mesmo nos momentos mais difíceis.

AGRADECIMENTOS

A Prof.^a Dr.^a Meuris Gurgel pela orientação, pela compreensão e pelo apoio durante o desenvolvimento desta dissertação.

A Angela Hayashi por estar sempre disposta a discutir meus resultados, por trabalharmos juntas e principalmente pela amizade.

A Patrícia Pimentel pela disposição e paciência em esclarecer minhas dúvidas e pela amizade.

Ao Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli por permitir a utilização do Espectrofotômetro de Absorção Atômica e a todos os alunos do LACEA, em especial ao Marcos Lanza pelo carinho e atenção com os quais esclareceu minhas dúvidas.

Ao Prof. Dr. Roy Edward Bruns por esclarecer minhas dúvidas sobre as análises estatísticas.

Ao técnico do laboratório de graduação da FEQ, Valmir, ao técnico Sr. Levi e a secretária Márcia pela boa vontade em ajudar.

Aos colegas de laboratório: Angela, Antônio, Daniela, Jean, Márcio, Miriam, Ronaldo, Samira, Sandra que acompanharam minha caminhada.

Aos amigos da graduação em especial ao meu eterno amigo Sérgio Bernardo, e aos amigos Wagner e Karla Patrícia.

Aos alunos da Eng. Química da UFAL que também estão por aqui: Arlan, Édler, Elaine, Emerson, Luciana entre outros, que ajudam a diminuir a saudade da “terrinha”.

Aos professores da graduação meus sinceros agradecimentos, em especial ao Prof. Christiano Cantarelli meu orientador de Iniciação Científica e a Prof.^{te} Selêude pela amizade.

Aos amigos que conheci em Campinas: Leci, Marta, Osvaldo, Vinícius, Virgínia, entre outros, e principalmente a amiga Juliana, pela qual tenho muita admiração.

Aos eternos moradores da B3: Ronaldo, Sérgio, Wagner e meu noivo Felipe por me tratarem como quinta moradora da casa. E as amigas da república: Lídia, Josi e Nirinha pelo carinho e amizade.

Aos meus irmãos: Alberto, Orlando e meu querido Gildinho, pelo incentivo e confiança. A minha mãe por vencer tantas batalhas, a minha irmã a quem serei eternamente grata e ao meu noivo pelo amor, compreensão e por ser acima de tudo, meu melhor amigo.

A FAPESP pelo financiamento do projeto, ao CEBIMar pelo fornecimento das algas e a CAPES, pela bolsa de mestrado.

E a todos os que contribuíram, direta ou indiretamente, meus agradecimentos.

À Deus

”A Ele devo a força nas longas horas em que o desânimo ameaçou a continuidade desse trabalho que agora, humildemente, entrego como contribuição para melhorar a vida que dEle provém.

Pe.: Orivaldo

Resumo

O cromo, por ser um metal de grande importância nas indústrias de galvanoplastia, polimento de metais, curtumes, tintas, pigmentos e na preservação de madeiras, é considerado um grande poluidor do meio ambiente. Este metal pode ocorrer em vários estados de oxidação, mas as formas mais comuns são a trivalente (Cr^{3+}) e a hexavalente (Cr^{6+}), sendo esta última mutagênica e carcinogênica. Os métodos convencionais utilizados para remoção de metais pesados tais como a precipitação química, a oxidação ou redução química nem sempre são eficientes, o que incentiva pesquisas no sentido do desenvolvimento de tecnologias alternativas para tratamentos mais adequados. Nos últimos anos, um grande número de estudos têm sido realizados visando a utilização de microorganismos/biomassas para a remoção de metais pesados de efluentes através de processo denominado biossorção. Dentre as biomassas destacam-se as algas marinhas pela sua abundância e riqueza estrutural, que podem ser usadas como retentores sólidos de metal pesado, substituindo as resinas convencionais. As vantagens deste processo estão na eficiência de remoção e na possibilidade de reutilização da biomassa através da dessorção dos íons metálicos. Este trabalho apresenta um estudo do processo de dessorção de cromo hexavalente ligado à algas marinhas do gênero *Sargassum sp*, provenientes do processo de biossorção; através do uso da técnica de planejamento fatorial 2^3 usando três eluentes: HCl, H_2SO_4 e EDTA. Foram avaliados três fatores de grande importância para o processo: Concentração do eluente, razão S/L (massa de biossorvente por volume de eluente) e tempo de processo. A partir da análise estatística feita com os resultados dos ensaios realizados, para os três eluentes verificamos que: as três variáveis avaliadas mostraram-se estatisticamente significativas, e que os modelos obtidos para o processo de dessorção do cromo mostraram-se também significativos, ajustando satisfatoriamente os valores observados nos ensaios. Através do uso da metodologia de superfície de resposta, técnica de otimização baseada no emprego de planejamentos fatoriais, foi possível identificar a faixa de valores para as variáveis de processo que resultou numa maior dessorção do cromo adsorvido. Esta faixa foi usada para otimizar o processo, apresentando uma capacidade máxima de dessorção para o eluente EDTA de 50 mg/g (mg de cromo por g de biossorvente), o equivalente a 52% de dessorção.

Palavras-chave: Algas marinhas, biossorção, cromo hexavalente, dessorção

Abstract

Chromium plays an important role in industries involved with electroplating, polish of metals, tannings, paints, pigments and wood preservation. It is considered a major pollutant of the natural environment. This metal occurs in many oxidation states, but the most common are the trivalent (Cr^{3+}) and hexavalent (Cr^{6+}), being the last one carcinogenic and mutagenic. The conventional methods used to removal of heavy metals such as chemical precipitation and chemical oxidation or reduction are not always efficient. This stimulates research oriented to the development of alternative technologies enabling more adequate processes of removal. In the last years, an expressive research effort has been accomplished towards the utilization of microorganisms/biomass to removal of heavy metals from effluents by a process called biosorption. Among the biomass, the marine algae, which exhibit interesting characteristics such as abundance and structural richness can be used as solid retainers of heavy metal, substituting the conventional resins. The advantages of this process are removal efficiency and possibilities of reuse of the biomass through the desorption of metallic ions. This work presents a study of the desorption process of hexavalent chromium with the marine algae (*Sargassum sp*), obtained from the process of biosorption. The study was realized through the factorial planning 2^3 using three eluents: HCl, H_2SO_4 and EDTA. Three important factors to the process were analyzed: Eluent concentration, S/L relation (biomass mass divided by eluent volume) and process time. The result of statistical analysis from the trials realized, for three eluents used, showed that the three analysed variables were statistically significant, and the obtained models for the chromium desorption yielded a satisfactory fitting to the observed values in the trials. Using the response surface methodology, which is a technique of optimization based on the use of factorial design, it made possible the identification of the range of values for the process variables for a higher desorption of the adsorbed chromium. This range of values was used to optimize the process, giving maximum desorption capacity for the eluent EDTA of 50 mg/g (mg of chromium per g of biosorbent), reaching 52% of the desorption.

Keywords: Marine algae, biosorption, hexavalent chromium, desorption

SUMÁRIO

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação à pesquisa	1
1.2 Objetivo global	3
1.3 Descrição sucinta dos capítulos	3

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Consequências da poluição	4
2.2 Resíduos sólidos	5
2.2.1 Resíduos Classe I – Perigosos	6
2.2.2 Resíduos Classe II – Não Inertes	6
2.2.3 Resíduos Classe III – Inertes	6
2.3 Qualidade da água	7
2.4 Metais pesados	8
2.4.1 Descargas domésticas	12
2.4.2 Descargas industriais	13
2.5 Informações gerais sobre o cromo	15
2.5.1 Métodos de tratamentos para remoção do cromo	17
2.6 Biossorção	18

2.6.1 Biossorção através da utilização de algas marinhas	20
2.7 Dessorção do metal e regeneração do biossorvente	27

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1 Materiais	32
3.2 Desenvolvimento experimental e metodologia	33
3.2.1 Protonação da biomassa	35
3.2.2 Ensaios de biossorção de cromo hexavalente	35
3.2.3 Ensaios de dessorção de cromo hexavalente	35
3.2.3.1 Otimização do processo de dessorção	36
3.2.4 Determinação quantitativa de cromo VI	36
3.2.5 Determinação quantitativa de cromo total por espectroscopia de absorção atômica	41
3.2.6 Cromo III	42

Capítulo 4

Análise e Discussão dos Resultados

4.1 Resultados do processo de biossorção/dessorção	43
4.2 Planejamento fatorial 2^3	47
4.2.1 Resultados experimentais dos planejamentos	48
4.3 Análise estatística dos resultados	50
4.4 Análise da influência das variáveis significativas na quantidade de cromo dessorvido	57

Sumário

4.5 Superfícies de resposta e curvas de nível para o processo de dessorção usando o eluente HCl	58
---	----

4.6 Superfícies de resposta e curvas de nível para o processo de dessorção usando o eluente H ₂ SO ₄	65
--	----

4.7 Superfícies de resposta e curvas de nível para o processo de dessorção usando o eluente EDTA	71
--	----

4.8 Otimização do processo de dessorção de cromo hexavalente	77
--	----

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões

5.1 Conclusões	80
----------------	----

5.2 Sugestões	81
---------------	----

Referências Bibliográficas	82
----------------------------	----

Apêndices

Apêndice A	88
------------	----

Apêndice B	95
------------	----

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Eletromicrografia da parede celular da <i>Ascophyllum nodosum</i> aumento de 7160x (Volesky, 1990)	21
Figura 2.2: Curvas típicas de isotermas	23
Figura 2.3: Esquema de experimentos de contato simples para obtenção de isotermas de bioissorção	24
Figura 4.1: Carta de efeitos padronizados para o processo de dessorção usando o eluente HCl	52
Figura 4.2: Carta de efeitos padronizados para o processo de dessorção usando o eluente H ₂ SO ₄	52
Figura 4.3: Carta de efeitos padronizados para o processo de dessorção usando o eluente EDTA	53
Figura 4.4: Relação entre os valores preditos pelo modelo e os valores observados para o processo de dessorção usando o eluente HCl	54
Figura 4.5: Relação entre os valores preditos pelo modelo e os valores observados para o processo de dessorção usando o eluente H ₂ SO ₄	54
Figura 4.6: Relação entre os valores preditos pelo modelo e os valores observados para o processo de dessorção usando o eluente EDTA	55
Figura 4.7: Superfície de resposta para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando HCl como eluente considerando o tempo igual a 7 horas	59
Figura 4.8: Curvas de nível para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando HCl como eluente considerando o tempo igual a 7 horas	59
Figura 4.9: Superfície de resposta para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando HCl como eluente considerando o tempo igual a 3 horas	60

Sumário

Figura 4.10: Curvas de nível para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando HCl como eluente considerando o tempo igual a 3 horas	60
Figura 4.11: Superfície de resposta para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando HCl como eluente considerando a razão S/L igual a 6	61
Figura 4.12: Curvas de nível para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando HCl como eluente considerando a razão S/L igual a 6	61
Figura 4.13: Superfície de resposta para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando HCl como eluente a razão S/L igual a 2	62
Figura 4.14: Curvas de nível para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando HCl como eluente considerando a razão S/L igual a 2	62
Figura 4.15: Superfície de resposta para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando HCl como eluente	63
Figura 4.16: Curvas de nível para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando HCl como eluente considerando a concentração igual a 0,6 M	63
Figura 4.17: Superfície de resposta para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando HCl como eluente considerando a concentração igual a 0,2 M	64
Figura 4.18: Curvas de nível para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando HCl como eluente considerando a concentração igual a 0,2 M	64
Figura 4.19: Superfície de resposta para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando H ₂ SO ₄ como eluente considerando o tempo igual a 7 horas	65
Figura 4.20: Curvas de nível para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando H ₂ SO ₄ como eluente considerando o tempo igual a 7 horas	65
Figura 4.21: Superfície de resposta para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando H ₂ SO ₄ como eluente considerando o tempo igual a 3 horas	66

Sumário

Figura 4.22: Curvas de nível para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando H_2SO_4 como eluente considerando o tempo igual a 3 horas	66
Figura 4.23: Superfície de resposta para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando H_2SO_4 como eluente considerando a razão S/L igual a 6	67
Figura 4.24: Curvas de nível para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando H_2SO_4 como eluente considerando a razão S/L igual a 6	67
Figura 4.25: Superfície de resposta para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando H_2SO_4 como eluente considerando a razão S/L igual a 2	68
Figura 4.26: Curvas de nível para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando H_2SO_4 como eluente considerando a razão S/L igual a 2	68
Figura 4.27: Superfície de resposta para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando H_2SO_4 como eluente considerando a concentração igual a 0,6 M	69
Figura 4.28: Curvas de nível para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando H_2SO_4 como eluente considerando a concentração igual a 0,6 M	69
Figura 4.29: Superfície de resposta para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando H_2SO_4 como eluente considerando a concentração igual a 0,2 M	70
Figura 4.30: Curvas de nível para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando H_2SO_4 como eluente considerando a concentração igual a 0,2 M	70
Figura 4.31: Superfície de resposta para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando EDTA como eluente considerando o tempo igual a 7 horas	71
Figura 4.32: Curvas de nível para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando EDTA como eluente considerando o tempo igual a 7 horas	71
Figura 4.33: Superfície de resposta para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando EDTA como eluente considerando o tempo igual a 3 horas	72

Figura 4.34: Curvas de nível para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando EDTA como eluente considerando o tempo igual a 3 horas	72
Figura 4.35: Superfície de resposta para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando EDTA como eluente considerando a razão S/L igual a 6	73
Figura 4.36: Curvas de nível para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando EDTA como eluente considerando a razão S/L igual a 6	73
Figura 4.37: Superfície de resposta para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando EDTA como eluente considerando a razão S/L igual a 2	74
Figura 4.38: Curvas de nível para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando EDTA como eluente considerando a razão S/L igual a 2	74
Figura 4.39: Superfície de resposta para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando EDTA como eluente considerando a concentração igual a 0,10 M	75
Figura 4.40: Curvas de nível para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando EDTA como eluente considerando a concentração igual a 0,10 M	75
Figura 4.41: Superfície de resposta para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando EDTA como eluente considerando a concentração igual a 0,01 M	76
Figura 4.42: Curvas de nível para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando EDTA como eluente considerando a concentração igual a 0,01 M	77
Figura A2.1: Representação do processo de absorção atômica conforme Beaty e Kerber (1993)	91
Figura A2.2: Representação esquemática de um espectrofotômetro de absorção atômica com duplo feixe (Beaty e Kerber, 1993)	93
Figura B1.1: Sistema mostrando às variáveis de entrada (fatores) e variáveis de saída (respostas) – Barros Neto et al (1995)	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Limites máximos permissíveis de alguns elementos em águas naturais (CETESB, 1998)	9
Tabela 2.2: Principais poluentes de despejos industriais (Braile e Cavalcante, 1993)	14
Tabela 3.1: Fatores utilizados no planejamento fatorial e seus níveis superior e inferior para os eluentes HCl, H ₂ SO ₄ e EDTA	33
Tabela 3.2: Matriz de planejamento fatorial 2 ³ , utilizada nos testes com os três eluentes	33
Tabela 3.3: Distribuição dos ensaios para os eluentes HCl e H ₂ SO ₄ em seus níveis	34
Tabela 3.4: Distribuição dos ensaios para o eluente EDTA em seus níveis	34
Tabela 3.3: Tabela de diluições das amostras segundo Andrade, 1997	39
Tabela 3.4: Tabela de diluições das amostras para análise de cromo total	42
Tabela 4.1: Resultados experimentais das concentrações de cromo hexavalente obtidos no processo de adsorção, para o eluente HCl	43
Tabela 4.2: Resultados experimentais das concentrações de cromo hexavalente obtidos no processo de adsorção, para o eluente H ₂ SO ₄	44
Tabela 4.3: Resultados experimentais das concentrações de cromo hexavalente obtidos no processo de adsorção, para o eluente EDTA	44
Tabela 4.4: Resultados experimentais das concentrações de cromo total obtidos no processo de adsorção, para o eluente HCl	45
Tabela 4.5: Resultados experimentais das concentrações de cromo total obtidos no processo de adsorção, para o eluente H ₂ SO ₄	46
Tabela 4.6: Resultados experimentais das concentrações de cromo total obtidos no processo de adsorção, para o eluente EDTA	46

Sumário

Tabela 4.7: Resultados da média e do desvio padrão para os processos de adsorção para cada eluente estudado	47
Tabela 4.8: Resultados do processo de dessorção para o planejamento fatorial 2^3 realizado para o eluente HCl em duplicata	48
Tabela 4.9: Resultados do processo de dessorção para o planejamento fatorial 2^3 realizado para o eluente H_2SO_4 em duplicata	49
Tabela 4.10: Resultados do processo de dessorção para o planejamento fatorial 2^3 realizado para o eluente EDTA em duplicata	49
Tabela 4.11: Estimativa dos efeitos para o processo de dessorção utilizando HCl	50
Tabela 4.12: Estimativa dos efeitos para o processo de dessorção utilizando H_2SO_4	50
Tabela 4.13: Estimativa dos efeitos para o processo de dessorção utilizando EDTA	51
Tabela 4.14: Análise de Variância (ANOVA) dos ensaios para o eluente HCl	55
Tabela 4.15: Análise de Variância (ANOVA) dos ensaios para o eluente H_2SO_4	56
Tabela 4.16: Análise de Variância (ANOVA) dos ensaios para o eluente EDTA	56
Tabela 4.17: Condições de processos mais favoráveis à dessorção de cromo hexavalente, para os três eluentes	77
Tabela 4.18: Resultados experimentais das concentrações de cromo hexavalente obtidos no processo de adsorção	78
Tabela 4.19: Resultados experimentais das concentrações de cromo total obtidos no processo de adsorção	78
Tabela B1.1: Relação das principais técnicas de planejamento experimental e respectivas aplicações (Barros Neto et al 1995)	96
Tabela B1.3: Matriz de planejamento com os coeficientes de contraste	98

NOMENCLATURA

Q_{ads} = Quantidade de metal removido da solução (mg metal/g de bioissorvente);

V = Volume da solução carregada com o metal de interesse (L);

C_i = Concentração inicial do metal em solução (mg/L);

C_f = Concentração residual de metal na solução final (mg/L);

M = Massa do bioissorvente (g);

q = Remoção da espécie metálica (mg/g);

Q_{des} = Quantidade de cromo desorvido (mg metal/ g bioissorvente) (mg/g);

C_{des} = Concentração de cromo desorvido em solução (mg/L);

V_e = Volume da solução eluente (L);

q_0 = Máxima remoção da espécie (mg/g);

C_{eq} = Concentração de equilíbrio (mg/L);

b = Constante relacionada à energia de adsorção (L/mg);

$\ln K$ = Medida da capacidade do bioissorvente;

$1/n$ = Intensidade da bioissorção;

D – Quantidade de desorção de cromo pela biomassa, prevista pelo modelo (mg/g);

C – Concentração do eluente (M);

S/L – Razão S/L (mg/mL),

T – Tempo (h).

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Neste capítulo é apresentada a motivação que nos levou ao desenvolvimento desta dissertação de mestrado, o objetivo da mesma e uma pequena abordagem sobre os outros capítulos.

1.1 - MOTIVAÇÃO À PESQUISA

O acelerado processo de industrialização observado em algumas regiões do País, aliado à expansão demográfica dele decorrente, tem acarretado um aumento considerável na produção de resíduos, particularmente no que se refere aos de origem industrial.

O contínuo crescimento da população implica, necessariamente, em um aumento na produção de bens de consumo duráveis e não duráveis. Assim, a agricultura e a indústria têm que acompanhar este crescimento, evitando ao máximo um desequilíbrio entre a oferta e a procura destes bens.

Devido a grande quantidade de resíduos gerados, seja pelo aumento populacional ou pela quantidade de indústrias que se multiplicam a cada dia, ou ainda pela sua diversidade, é imprescindível que se tome iniciativas com a finalidade de minimizar ou eliminar grande parte dos resíduos gerados.

Vale salientar que através de um estudo feito pela CETESB e publicado no jornal Folha de São Paulo (1998), estima-se que só na cidade de Campinas - SP, cada morador gera em média 750g de lixo o que dá uma produção diária de 800 toneladas de lixo, dos quais apenas 4% são reciclados ou sofrem um tratamento de compostagem.

Atualmente, o Brasil gera rejeitos como um país industrializado do chamado primeiro mundo, contudo, o nosso programa de tratamento destes rejeitos ainda está incipiente no país. O trato inadequado e até mesmo o descaso diante da geração desses resíduos contribui de forma marcante para o agravamento dos problemas ambientais, notadamente nos grandes centros urbanos.

UNICAMP

**BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE**

Como o volume de produtos é cada vez maior, torna-se necessário um controle rígido dos detritos e resíduos químicos lançados nos efluentes industriais, para evitar a deterioração da qualidade de vida das populações que vivem ao redor dos centros industriais (Pereira, 1998).

Com relação ao controle ambiental, existe um significativo interesse no desenvolvimento e aperfeiçoamento das técnicas utilizadas na determinação de metais pesados em águas naturais e residuais, devido aos efeitos tóxicos que muitos deles provocam nos seres vivos. Entretanto, a não ser pela existência de uma fonte poluidora nas proximidades do local de coleta da amostra, é mínima a ocorrência da maioria dos metais pesados em águas naturais (alguns da ordem de ng.mL^{-1} ou menos), incluindo a água potável.

O grande desenvolvimento industrial do Estado de São Paulo, em especial a região de Campinas, teve como consequência a poluição dos rios, provocando a elevação da concentração de metais pesados nocivos à saúde, dentre os quais podem-se destacar Pb, Hg, As, Cr e Se (CETESB, 1998).

Dentre os metais pesados, o elemento cromo vem despertando interesse de estudo devido a sua ação sobre os sistemas biológicos e a falta de informação disponível na literatura. O cromo hexavalente-Cr(VI), em particular, por sua ação oxidante, é mais tóxico que o cromo trivalente-Cr(III) e pode causar várias lesões orgânicas, justificando assim o maior interesse por parte dos pesquisadores na determinação de cromo em águas naturais e residuais.

Embora nos despejos industriais predominem os compostos de cromo com número de oxidação (III), dependendo de alguns parâmetros característicos do efluente, tais como a vazão, o grau de aeração, a temperatura, o pH, a profundidade e a distância entre os vários efluentes, a oxidação de Cr(III) à Cr(VI) pode ser favorecida, colocando em risco a fauna, a flora e ainda toda uma população que dependa do abastecimento de água proveniente deste leito de captura (Rocha, 1983).

Para estimar a toxicidade de elementos, informações adicionais são necessárias com relação as propriedades e à forma físico-química destes. O cromo, é um metal pesado,

comumente usado em várias indústrias e o interesse na especificação deste reside no fato de que a sua toxicidade depende essencialmente do seu estado de oxidação.

1.2 OBJETIVO GLOBAL

O crescente interesse e mesmo a obrigatoriedade do controle da quantidade e qualidade de metais pesados presentes nos efluentes industriais lançados nos cursos d'água, em especial o cromo, serviu de grande estímulo à realização deste trabalho, visando contribuir com estudo de um método de dessorção do cromo hexavalente presente em algas marinhas provenientes do processo de bioissorção.

O objetivo principal deste trabalho foi o estudo do processo de dessorção de cromo hexavalente retido no bioissorvente, no caso, algas marinhas, utilizando três eluentes, o HCl, o H_2SO_4 e o EDTA, avaliando-se estatisticamente a importância de três variáveis, concentração do eluente, razão de S/L e o tempo de processo, através da técnica de planejamento fatorial e do uso da metodologia de superfície de resposta.

1.3 DESCRIÇÃO SUCINTA DOS CAPÍTULOS

A revisão bibliográfica realizada no decorrer deste trabalho é apresentada no capítulo 2, ressaltando-se os principais trabalhos desenvolvidos na área, bem como a importância de se estudar métodos alternativos para a remoção de metais pesados de efluentes.

No capítulo 3 é apresentada uma descrição detalhada da metodologia utilizada neste trabalho.

No capítulo 4 são apresentados os resultados dos três planejamentos experimentais realizados, com análise e discussão destes resultados através da técnica de planejamento fatorial e da metodologia de superfície de resposta.

No capítulo 5 são apresentadas as conclusões do trabalho e as sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada a revisão bibliográfica referente ao desenvolvimento desta dissertação de mestrado, mostrando os principais trabalhos realizados sobre o processo de dessorção, bem como a importância e a necessidade de se trabalhar no combate a poluição do meio ambiente.

2.1- CONSEQUÊNCIAS DA POLUIÇÃO

A conscientização da sociedade moderna, em relação às consequências da poluição ambiental provocada pelas mais diversas atividades antropogênicas, tem se tornado cada vez maior. O conhecimento do potencial tóxico de metais pesados representa uma preocupação constante e o elevado índice de industrialização e o crescimento populacional dos grandes centros urbanos, podem ser apontados como sendo os principais fatores responsáveis pelo aumento dos níveis ambientais destes poluentes (Di Iglia, 1997).

O tratamento de efluentes contendo tais espécies poluidoras tornou-se, então, indispensável. Sendo assim, os últimos anos têm registrado uma crescente preocupação com a qualidade dos descartes industriais aquosos e um aumento significativo de investimentos no final das linhas de produção, onde estes são gerados. Isto se deve também à preocupação com o reaproveitamento da água destes efluentes como água potável. A reciclagem e reutilização do efluente é uma forma de preservação ambiental, fundamental para a sobrevivência da espécie humana, sendo que alguns métodos de tratamento podem, inclusive, visar a recuperação de solutos, significando redução de custos de tratamento (Lester, 1987).

Tendo em vista o conhecimento atingido na área de tratamento de efluentes, as normas e regulamentações tornaram-se cada vez mais rigorosas, justificando a corrida por tecnologias de tratamento de águas residuais, observada na Europa e nos Estados Unidos. Estas pesquisas visam atender às mais recentes determinações que só permitem teores metálicos abaixo de 1 mg.L^{-1} de metais pesados em água potável. A remoção destas espécies é importante não apenas para impedir sua ação tóxica imediata, mas também para

evitar seu acúmulo na biota aquática, que acabará atingindo o homem através da cadeia alimentar (Forstner e Wittmann, 1983).

O impacto do setor industrial na deterioração ambiental é significativo, apesar da diminuição acentuada da degradação ambiental observada nos últimos 20 anos, problemas resultantes da disposição inadequada de resíduos, tais como a poluição das águas e contaminação dos solos, têm afetado diretamente a saúde humana e o equilíbrio ambiental, sendo que muitos países como o USA e a Alemanha ainda hoje sofrem as consequências indesejadas de áreas com resíduos sólidos inadequadamente dispostos. Para reverter esse quadro, muitos países industrializados concordaram com a necessidade de se criar ações preventivas para a gestão e o controle dos resíduos sólidos industriais. A Primeira *“European Economic Community Directive on Toxic and Dangerous Waste”* foi aprovada em 1980. A ODCE (Organização para a Cooperação e o Desenvolvimento Econômico) aprovou a primeira *“Decision on the Export of Hazardous Waste from OCDE countries”*, em 1986. A *“Cairo Guideline and Principles for the Environmental Sound Management of Hazardous Waste”*, foi aprovada (Lora, 1996) em 1987 pelo PNUMA (Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente). Segundo dados da OCDE de 1992, o setor industrial lança ao meio ambiente cerca de 75% do lixo orgânico, e é responsável por 90% dos despejos tóxicos na água (Maimon, 1995), sendo a sua maioria classificados como resíduos sólidos e semi-sólidos. Segundo a EPA (*Environmental Protection Agency - USA*), há uma estimativa de que em 1983, foram gerados nos USA, cerca de 7,9 bilhões de galões de efluentes reativos contendo cianetos (Grosse, 1986).

2.2 RESÍDUOS SÓLIDOS

São considerados resíduos sólidos industriais todos os resíduos sólidos industriais no estado sólido ou semi-sólido, resultantes das atividades industriais, ficando incluídos nesta definição os lodos provenientes dos sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos, cujas particularidades tornem inviável seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos d'água, ou exigem para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível (*Norma ABNT 10.004 - Resíduos sólidos e sua revisão - PN 1:603.06-008 “Resíduos Sólidos - Classificação”*).

As decisões técnicas e econômicas tomadas em todas as fases do trato dos resíduos sólidos industriais (manuseio, acondicionamento, armazenagem, coleta, transporte e disposição final) deverão estar fundamentadas na classificação dos mesmos.

Segundo a Norma NBR 10004 os resíduos são agrupados em três classes:

Resíduos Classe I - perigosos;

Resíduos Classe II - não inertes e

Resíduos Classe III - inertes.

2.2.1 RESÍDUOS CLASSE I – PERIGOSOS

São classificados como resíduos classe I ou perigosos os resíduos sólidos ou mistura de resíduos que, em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, podem apresentar risco à saúde pública, provocando ou contribuindo para um aumento de mortalidade ou incidência de doenças e/ou apresentar efeitos adversos ao meio ambiente, quando manuseados ou dispostos de forma inadequada.

2.2.2 RESÍDUOS CLASSE II - NÃO INERTES

São classificados como Classe II ou resíduos não inertes os resíduos sólidos ou mistura de resíduos que não se enquadram na Classe I - Perigosos ou na Classe III - inertes.

Estes resíduos podem ter propriedades tais como combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.

2.2.3 RESÍDUOS CLASSE III – INERTES

São classificados como Classe III ou resíduos inertes os resíduos sólidos ou mistura de resíduos sólidos que, submetidos ao teste de solubilização (Norma NBR 10006 – “Solubilização de resíduos - Procedimento”) não tenham nenhum de seus constituintes solubilizados, em concentrações superiores aos padrões definidos na Listagem 8 - Padrões para o teste de solubilização.

Atualmente, os poluentes industriais que mais preocupam são os orgânicos, especialmente os sintéticos, e os metais pesados, cujo nível de poluição vem crescendo muito, principalmente a partir da Segunda Guerra Mundial, com a expansão das atividades industriais e os setores de manufatura básica (Braile e Cavalcanti, 1993).

Os processos de industrialização têm acelerado a deposição de metais pesados em solos e em ambientes aquáticos. Em determinados ecossistemas, esses metais são naturalmente incorporados, quer por microorganismos, quer por frações orgânicas do solo ou sedimentos. Essa incorporação será maior dependendo da concentração do metal pesado e dos fatores bióticos e abióticos atuantes no ecossistema. No entanto, seja nos ambientes aquáticos ou no solo, as espécies metálicas podem ser remobilizadas exercendo novamente seu efeito tóxico. Assim sendo, faz-se necessário minimizar os efeitos deletérios da crescente dispersão de metais pesados em ambientes naturais.

2.3 QUALIDADE DA ÁGUA

A água é o elemento fundamental da vida. Seus múltiplos usos são indispensáveis a um largo espectro das atividades humanas, onde se destacam, entre outros, o abastecimento público e industrial, a irrigação agrícola, a produção de energia elétrica e as atividades de lazer e recreação, bem como a preservação da vida aquática.

A crescente expansão demográfica e industrial observada nas últimas décadas trouxe como consequência o comprometimento da qualidade das águas dos rios lagos e reservatórios. A falta de recursos financeiros nos países em desenvolvimento tem agravado este problema, pela impossibilidade da aplicação de medidas corretivas para reverter esta situação (CETESB, 1998).

Para realizar o controle da poluição das águas de nossos rios e reservatórios, utilizam-se os padrões de qualidade, que definem os limites de concentração a que cada substância presente na água deve obedecer. Esses padrões dependem da classificação das Águas Interiores, que é estabelecida segundo seus usos preponderantes, por legislação específica, variando da classe Especial, a mais nobre, até a Classe 4, a menos nobre.

Na legislação brasileira, segundo a resolução CONAMA nº 20 de 18/06/1986, as águas doces são divididas em cinco classes, de acordo com o uso prioritário que se pretenda

dar às mesmas. As águas da Classe Especial são destinadas ao abastecimento doméstico, sem prévia ou com simples desinfecção, assim como à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas. Na Classe I, as águas se destinam ao abastecimento doméstico, após tratamento simplificado; à irrigação de hortaliças e frutas que se desenvolvem próximas ao solo sendo, posteriormente, consumidas cruas; à proteção das comunidades aquáticas; às recreações de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho; a criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana. As águas da Classe II são destinadas ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional; à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas, assim como às demais funções descritas para a classe I. As águas da Classe III se destinam ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional; à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; à dessedentação de animais. Na classe IV, as águas são destinadas à navegação e à harmonia paisagística, isto é, aos usos menos exigentes.

Na região de Campinas, a maioria dos rios são classificados, segundo a resolução CONAMA Nº 20/86 (CONAMA, 1991), em rios de classe 2, e, para esta classe, os teores máximos permissíveis de metais pesados são os apresentados na tabela 2.1.

2.4- METAIS PESADOS

A principal característica dos elementos metálicos é a tendência em acumular-se no ecossistema através da sua fácil assimilação na cadeia alimentar dos seres vivos. Geralmente são dispostos no solo e nas águas na forma solubilizada, associados com elementos orgânicos na forma de complexos organo-metálicos, e na forma de colóides e suspensões, como precipitados. Quando a concentração destes metais pesados, lançados ao meio ambiente por inúmeros processos industriais, é maior que os níveis determinados pelos órgãos competentes, inicia-se um processo de degradação dos recursos naturais, tendo por consequência sérios prejuízos ao bem estar dos seres vivos em geral e à saúde humana.

Tabela 2.1: Limites Máximos Permissíveis de alguns Elementos em Águas Naturais (CETESB, 1998).

Metal Pesado	Limite Máximo	Observações
Cádmio	1,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$ Cd	Elevado potencial tóxico, que se acumula em organismos aquáticos, possibilitando sua entrada na cadeia alimentar.
Chumbo	30 $\mu\text{g.L}^{-1}$ Pb	O chumbo é uma substância tóxica cumulativa.
Cobalto	200 $\mu\text{g.L}^{-1}$ Co	
Cobre	20 $\mu\text{g.L}^{-1}$ Cu	Possui baixa toxicidade.
Cromo trivalente	500 $\mu\text{g.L}^{-1}$ Cr	É essencial ao metabolismo humano e, sua carência causa doenças.
Cromo hexavalente	50 $\mu\text{g.L}^{-1}$ Cr	É bastante tóxico (carciogênico), produz irritação na pele e nariz.
Estanho	2000 $\mu\text{g.L}^{-1}$ Sn	
Ferro solúvel	300 $\mu\text{g.L}^{-1}$ Fe	Não é tóxico. A inalação de vapores metálicos produz sideroses (pigmentação vermelha no pulmão).
Lítio	2500 $\mu\text{g.L}^{-1}$ Li	
Manganês	100 $\mu\text{g.L}^{-1}$ Mn	
Mercúrio	0,2 $\mu\text{g.L}^{-1}$ Hg	É um poderoso veneno. Provoca envenenamento crônico, ataca o sistema nervoso central. Nas crianças, produz danos irreversíveis, sendo muitas vezes letal.
Níquel	25 $\mu\text{g.L}^{-1}$ Ni	Doses elevadas podem causar dermatites nos indivíduos mais sensíveis e afetar nervos cardíacos e respiratórios.
Prata	10 $\mu\text{g.L}^{-1}$ Ag	
Selênio	10 $\mu\text{g.L}^{-1}$ Se	
Urânio total	20 $\mu\text{g.L}^{-1}$ U	
Vanádio	100 $\mu\text{g.L}^{-1}$ V	Provoca irritação respiratória, tremores nos dedos e braços; altamente tóxico para animais.
Zinco	180 $\mu\text{g.L}^{-1}$ Zn	É tóxico. Provoca febre e calafrios por inalação dos vapores metálicos em baixas doses, e tem efeito cumulativo.

“Metais Pesados” é um termo coletivo aplicado para o grupo de metais e metalóides com uma densidade atômica maior que 6 g/cm^3 . É definido, reconhecido e usualmente aplicado para elementos como Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, e Zn que estão associados com poluição e problemas tóxicos, e também é usado para substâncias recalcitrantes, não biodegradáveis, que fazem parte de muitos pesticidas e esgotos industriais, e se acumulam progressivamente na cadeia trófica (Carvalho, 1981).

Elementos com função bioquímica essencial não conhecida são chamados “elementos não essenciais”, também referidos incorretamente como elementos tóxicos, são eles o Cd, Hg, Pb, Sb, Tl, e U e causam toxicidade em concentrações que excedem a tolerância do organismo mas não causam desordens em baixas concentrações como micronutrientes.

Em termos geoquímicos os metais pesados são incluídos em um grupo de elementos conhecidos como traços, que juntos constituem menos que 1% das rochas da crosta terrestre, os macroelementos (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, H, P e S) compreendem 99% da crosta terrestre. Estes “trace elements” ocorrem como “impurezas” isomórficas substituídas por vários macroelementos constituintes da estrutura cristalina de muitos minerais primários.

Os metais pesados ocorrem em formação de rochas, minério, e também há uma faixa de formação de concentrações normais destes elementos em solos, sedimentos, águas e organismos vivos. A poluição provoca um aumento anormal da concentração destes metais relativo aos níveis normais de formação.

Eles diferem-se por suas propriedades físicas, são usados largamente em eletrônicos, máquinas e artefatos da vida cotidiana assim como aplicações de alta tecnologia. Neste caso, eles tendem a estender-se no meio por uma vasta disposição de fontes antropogênicas assim como processos geoquímicos naturais.

A toxicidade apresentada pelos metais pesados afeta de maneira direta o ser humano, e tem sido definida como a capacidade intrínseca de causar prejuízos, incluindo seu potencial cancerígeno, mutagênico e efeitos teratogênicos. Essa toxicidade pode ser manifestada de forma aguda ou crônica. A aguda refere-se aos efeitos adversos produzidos

por tóxicos administrados por uma dose ou doses múltiplas num período menor ou igual a 24 horas. Por sua vez, a toxicidade crônica é difícil de avaliar através das condições de laboratório e do tempo requerido.

Os metais pesados exercem sua toxicidade reagindo com átomos doadores de enxofre e proteínas, resultando comumente em enzimas desativadas. Substituindo elementos essenciais como cálcio e magnésio, os metais pesados podem desestabilizar a estrutura das biomoléculas. No caso dos ácidos nucleicos, a combinação certa de reações pode induzir a uma replicação defeituosa, resultando em efeitos mutagênicos que produzem desordem genética hereditária e câncer. A natureza química de muitos metais e espécies metálicas adicionais permitem movimentos de transferência levando a embriotoxicidade e a teratogenicidade.

A disposição de efluentes contendo espécies metálicas em corpos d'água, mesmo em pequenas concentrações, geram problemas ambientais como alterações das características físico-químicas da água, redução da biodiversidade e contaminação de organismos vivos. Os metais pesados exercem efeitos tóxicos sobre a cadeia alimentar, podendo causar vários problemas à saúde humana. Podem ainda reduzir a capacidade de auto-recuperação do ambiente devido à ação tóxica sobre os microorganismos responsáveis pela decomposição da matéria orgânica presente na água, causando a deterioração de sua qualidade.

A contaminação de corpos aquáticos por metais pesados (As, Cd, Hg, Pb, Cr, etc.) é um problema atual e de grande importância para a sociedade. As espécies metálicas são transportadas na coluna d'água e depositadas no leito de sedimentos onde se acumulam. Os metais estão presentes no meio aquático principalmente sob a forma dissolvida (íons simples ou complexos, quelatos organometálicos não ionizados ou complexados, etc.) ou como partículas em suspensão (hidróxidos, óxidos, silicatos, etc.), podendo alcançar elevadas concentrações, particularmente nos locais próximos ao ponto de descarte dos efluentes.

Muitas substâncias e compostos químicos podem acumular-se na cadeia trófica e, eventualmente, chegar até o ser humano. Outras, causam problemas de toxicidade aos seres aquáticos ou depleção de oxigênio dissolvido na água. No caso de despejos contendo

metais pesados, estes podem causar problemas principalmente aos peixes. Pois, além de precipitarem a secreção produzida pelas brânquias dos peixes, agem sobre o tecido branquial, provocando a fadiga do epitélio branquial e ocasionando a morte do peixe (Leite et. al 1994).

A intoxicação humana por metais pesados provoca um conjunto específico de sintomas e um quadro clínico próprio. O cromo hexavalente, por exemplo, é altamente tóxico, afetando seriamente rins e sistema respiratório. Todos os sintomas de intoxicação se baseiam, contudo, em dois mecanismos de ação fundamentais. O primeiro destes mecanismos se refere às enzimas. Íons de metais pesados podem formar complexos com grupos funcionais de muitas enzimas (formação de quelatos); bloqueando assim as partes das enzimas responsáveis por determinados processos biológicos. O segundo mecanismo de ação envolve as membranas celulares, pois muitos metais podem combinar-se com essas membranas, alterando a sua estrutura. Em consequência, é perturbado ou mesmo impedido totalmente o transporte de íons como Na^+ , K^+ , C^- e outros, bem como de substâncias orgânicas necessárias à manutenção dos processos vitais (Awwa, 1990).

2.4.1 - DESCARGAS DOMÉSTICAS

Os metais pesados presentes nos rejeitos domésticos podem ser derivados de descargas de áreas residenciais e de indústrias de serviço, tais como: oficinas mecânicas e restaurantes. Entretanto, os resíduos domiciliares contêm uma quantidade significativa de metais. O zinco é um dos metais mais abundantes presente nos excrementos humanos e ocorre em concentrações de aproximadamente 250 mg/kg de sólidos secos. A concentração do cobre nos excrementos humanos é de aproximadamente 68 mg/kg seguido pelo chumbo, níquel, e cádmio em 11, 4.7, e 2 mg/kg, respectivamente. Estas concentrações foram comparadas aos dados obtidos em um levantamento feito em lodos de esgoto de 17 pequenas fábricas domésticas no leste da Inglaterra, onde as concentrações médias do zinco e do cádmio encontradas foram duas vezes maior do que nos excrementos, e para o cobre, níquel, e chumbo foram bem maiores. Estas diferenças ilustram que existem fontes mais relevantes de metais pesados no esgoto doméstico do que os excretados pelos seres humanos.

Produtos usados no dia a dia tais como pasta ou creme dental, cosméticos, medicamentos, desinfetantes, e ceras para polimento podem conter metais pesados. Desinfetantes que contêm compostos de alumínio e cosméticos que apresentam uma variedade de metais em suas formulações são lançados nos esgotos domésticos durante o banho. Fluoreto de estanho (II) é um dos ingredientes comuns encontrados nas pastas de dentes, calcula-se que aproximadamente 1000 000 kg de estanho originados destes ingredientes são jogados nos USA a cada ano. Atkins e Hawley (1978) classificaram os produtos domésticos em 29 categorias e concluíram que 22 delas apresentam pequenas concentrações de metais pesados em sua composição. Foi verificado ainda que os resíduos gerados por hotéis e restaurantes, laboratórios, lava-jatos, mercearia, e “shopping centers” não são normalmente considerados como resíduos industriais. Metais pesados como alumínio, chumbo, e zinco aparecem em grande variedade de produtos e que conseqüentemente devem aparecer em quantidades relativamente altas nos esgotos domésticos.

Efluentes domésticos também podem contribuir para o aumento da presença de cromo nos sistemas de tratamento de água. Por exemplo, através do simples uso de detergentes, onde traços de cromo já foram detectados nas enzimas usadas nas formulações (Forstner e Wittman, 1983).

2.4.2 - DESCARGAS INDUSTRIAIS

Metais pesados são amplamente usados em aplicações industriais tendo assim, influência marcante na composição dos resíduos sólidos. São encontrados como contaminantes de diversas plantas industriais, visto que os mesmos fazem parte dos processos. Verifica-se que a incidência em quantidades acima dos limites permissíveis pela lei, geram problemas sérios ao equilíbrio do meio ambiente e ao bem estar dos seres vivos. O setor industrial tem sido a principal fonte de geração e emissão destes poluentes na natureza, em níveis cada vez mais crescentes. A tabela 2.2 apresenta uma lista dos principais metais pesados e sua ocorrência nos processos industriais de acordo com Braile e Cavalcanti (1993).

Muitos dos metais pesados encontrados em efluentes industriais fazem parte, como matéria prima, dos processos escolhidos de manufatura. No caso do cromo há um agravante

pois é encontrado em águas de lavagem.

O desenvolvimento deste trabalho foi motivado pelas poucas informações disponíveis na literatura sobre tecnologias de tratamento de cromo hexavalente e também por o mesmo ser um dos metais mais frequentemente encontrados em resíduos industriais sendo também um dos mais tóxicos.

Tabela 2.2 – Principais poluentes de despejos industriais (Braile e Cavalcanti (1993))

POLUENTES	ORIGEM DOS DESPEJOS
Bário (acetato)	Mordente em tinturarias
Bário (cloreto)	Manufatura de tintas, operações de curtimento
Bário (fluoreto)	Tratamento de metais
Cromo (hexavalente)	Decapagem de metais, galvanização, curtumes, tintas, explosivos, papéis, águas de refrigeração, mordente, tinturaria em indústrias têxteis, fotografia e cerâmica
Cobalto	Tecnologia nuclear, pigmentos
Cobre (cloreto)	Galvanoplastia do alumínio, tintas indelévels
Cobre (nitrato)	Tinturas têxteis, impressões fotográficas, inseticidas
Cobre (sulfatos)	Curtimento, tintura, galvanoplastia
Chumbo (acetato)	Impressoras, tinturarias e fabricação de outros sais de chumbo
Chumbo (cloreto)	Fósforos, explosivos, mordentes
Chumbo (sulfato)	Pigmentos, baterias, litografia
Mercúrio (cloreto)	Fabricação de monômeros
Mercúrio (nitrato)	Explosivos
Composto organo-mercuroso	Descargas de águas brancas em fábricas de papéis
Níquel (cloreto)	Galvanoplastia e tinta invisível
Níquel (sulfato amoniacal)	Banhos de galvanoplastia
Níquel (nitrato)	Galvanização
Zinco	Galvanização
Zinco (cloreto)	Fábrica de papel, tintas

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

2.5 - INFORMAÇÕES GERAIS SOBRE O CROMO

Os compostos de cromo são usados em um número muito grande de indústrias (tintas, cerâmica, vidros, fábrica de alumínio, etc), e como inibidores de corrosão. Os processos de cromatização das placas de alumínio conduzem a teores elevados de cromo no efluente final de 32 mg.L^{-1} de Cr^{3+} e/ou Cr^{6+} , representando um valor acima do permitido pela legislação, Resolução CONAMA nº 20 artigo 21 (1984/91), que permite no máximo 2 mg.L^{-1} de Cr^{3+} e $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de Cr^{6+} .

O cromo é raramente encontrado nas águas naturais; contudo, pode ocorrer como contaminante das águas sujeitas a poluição de despejos de curtumes, de indústrias de cromatos e de circulação de águas de refrigeração, onde é usado para controle da corrosão.

Inicialmente, os sais de cromo foram utilizados como pigmentos e o metal só passou a ter importância industrial a partir do fim do século XIX. Atualmente, o cromo é considerado essencial para a sobrevivência militar e o bem-estar econômico de todas as nações industrializadas; desempenha um papel chave na maioria dos desenvolvimentos tecnológicos e pode-se dizer que, sem ele não seria possível o desenvolvimento moderno de trens, automóveis, satélites e indústria espacial, indústria química entre outros.

Na metalurgia, o cromo é obtido a partir da cromita ($\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$), tanto na forma de cromo metálico como na forma de uma liga Fe-Cr. Uma de suas principais utilizações é na produção de ligas metálicas, e quando combinado com o ferro, dá ao aço propriedades de alta dureza, grande tenacidade e resistência ao ataque químico, sendo um dos principais constituintes do aço inoxidável. Outras utilizações importantes são: em revestimentos, devido à sua grande resistência a agentes corrosivos comuns (tem uma passividade próxima à da platina), sendo largamente usado como camada protetora eletrodepositada sobre outros metais; na produção de materiais refratários e no curtimento de couro (curtumes); e também na obtenção de pigmentos, rubis sintéticos para laser, fungicidas, entre outros.

A utilização de cromatos na indústria de corantes, pintura a pistola e, sobretudo, em recintos fechados pode provocar intoxicações; o risco de intoxicações pelo cromo começa desde a sua extração até a manipulação na indústria e propicia a contaminação do ar por partículas tóxicas de seus derivados.

Atualmente compostos de cromo são também empregados no endurecimento de aço, manufaturamento de aço inoxidável e várias outras ligas da metalurgia. É também usado na indústria têxtil como mordente e pela indústria de refratários para fazer tijolos de fundição, pois apresenta alto ponto de fusão, expansão térmica moderada e estrutura cristalina estável (Agency for Toxic Substance and Disease Registry, 1993).

O elemento cromo existe em soluções aquosas em dois estados de oxidação principais, cromo trivalente Cr (III) e cromo hexavalente Cr (VI). Devido à diferença na toxicidade do Cr (III) e Cr (VI), muitas pesquisas têm sido feitas para discriminar estas duas espécies. O elemento cromo e o íon Cr (III) não são tóxicos, sendo o cromo trivalente reconhecido como essencial aos mamíferos para manutenção de um metabolismo efetivo de glicose, lipídios e proteína. Por outro lado, o Cr (VI) quando dissolvido em água, é extremamente irritante e tóxico aos tecidos do corpo humano devido ao seu potencial de oxidação e fácil permeabilidade nas membranas biológicas. Os compostos de Cr (VI) são largamente usados em processos industriais tais como: produção de bronzeadores, tintas, pigmentos e na indústria metalúrgica. Efluentes industriais frequentemente contêm quantidades significativas de Cr (VI) e são as principais fontes de contaminação com cromo em águas naturais e no meio ambiente. Informações sobre o estado de oxidação do cromo são muito importantes para os processos industriais e também para a aplicação de métodos de tratamentos de águas residuárias (Pereira, 1998).

Vários métodos para separação do Cr (VI) e Cr (III) têm sido aplicados, dentre eles podemos destacar a troca iônica, eletrodeposição e formação de complexos com subsequente extração por solventes, a coprecipitação é outro método que tem sido largamente utilizado. Na maioria dos trabalhos, uma das espécies é determinada por diferença, entre o cromo total e a espécie de cromo medida, determinada após redução ou oxidação.

Quanto ao cromo hexavalente, as formas usuais deste elemento em efluentes industriais são como sais: cromato (CrO_4^{-2}) e dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$). Nestas duas formas, o cromo é altamente tóxico, principalmente em sistemas aquáticos ou em soluções presentes no solo; sendo o dicromato ainda mais nocivo que o cromato. Além disso, o cromo hexavalente possui uma grande mobilidade no solo.

A dose tóxica para o Homem segundo Braile e Cavalcanti, 1993, seria de 0,5 mg/L de bicromato de potássio. O cromo hexavalente é de fácil assimilação pelo organismo, apresenta grau maior de toxicidade que o cromo trivalente e não possui propriedade cumulativa. As espécies aniônicas de Cr (VI) são consideradas cancerígenas e tóxicas para o trato respiratório e para a pele, e além disso, são muito móveis no ambiente e fortemente oxidantes. De acordo com Amaral e De Luca, 1985, lesões renais e nervosas foram descritas após a ingestão de dicromato de potássio.

Vários fatores tornam a química do cromo (VI) de grande importância, começando pela sua larga utilização como agente oxidante seletivo em sistemas orgânicos, e também com substratos inorgânicos. As soluções de Cr (VI) em meio ácido são fortemente oxidantes, enquanto em meio básico seu poder oxidante é significativamente menor.

Outro aspecto relevante é o potencial tóxico e mutagênico das espécies de Cr (VI), devido à sua mobilidade através de membranas animais e vegetais e à sua natureza fortemente oxidante. Entre as principais fontes emissoras de Cr (VI) no meio-ambiente destacam-se as indústrias metalúrgica e de galvanoplastia, e os curtumes. A legislação americana estabelece em 0,05 mg/L (10^{-6} mol/L) o limite de cromo (VI) permitido em água potável.

Os íons Cr (VI) estão presentes em fase aquosa em diferentes formas iônicas a depender da concentração total de Cr (VI) e do pH. Em soluções básicas, acima de pH 6,5 há predominância dos íons cromato (CrO_4^{2-}) tetraédricos, de coloração amarela. Abaixo deste valor de pH, os íons bicromato (HCrO_4^-) e dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), sendo este último de coloração alaranjada, estão em equilíbrio, e a maior concentração de cada espécie depende da concentração total de Cr (VI) em solução.

2.5.1- MÉTODOS DE TRATAMENTOS PARA REMOÇÃO DE CROMO

Os métodos mais convencionais de tratamentos de resíduo contendo cromo incorporado mais convencionais são os de oxidação, redução, neutralização, precipitação, troca iônica, recuperação eletrolítica, extração por solventes e flotação. Estudos têm sido desenvolvidos utilizando adsorção, osmose reversa, eletrodialise, ultrafiltração e a biossorção como processos alternativos.

Nos tratamentos convencionais, a precipitação química é a técnica mais comum para a remoção de metais pesados de efluentes. Os tratamentos convencionais de efluentes contendo cromo hexavalente devem ser compostos por duas etapas. Uma primeira etapa envolvendo a redução para cromo trivalente e seguida por precipitação posterior na forma de hidróxido (Nriagu, 1988). A redução pode também ser feita pela adição de dióxido de enxofre ou sulfito (Mark e Othmer, 1978, 1997).

A escolha e a aplicação do método e o tratamento relevante mais apropriado é função não somente do tipo de efluente e seu volume, mas também do teor de resíduos sólidos valiosos, da toxicidade dos elementos, da possibilidade de transporte ao local de tratamento, entre outros. Deve-se considerar ainda aspectos relacionados ao modo de operação, a reutilização, a disposição e as leis e regulamentos existentes para o caso (Volesky, 1990).

Muitos estudos acerca do uso de novos processos de tratamento de resíduos sólidos industriais tem sido propostos. Dentre eles tem-se destacado os processo de adsorção em biomateriais como fonte alternativa de tratamento de efluentes industriais contendo metais pesados, trazendo a vantagem de combinar um custo menor com uma alta eficiência de remoção e também por mostrar-se menos agressivo ao meio ambiente (Costa et. al., 1995). Além disso esse processo permite a recuperação seletiva do cromo através da dessorção.

2.6 – BIOSSORÇÃO

A Bioissorção é um processo que baseia-se no potencial de captação de íons metálicos apresentado por microorganismos biológicos. A remoção consiste num processo de contato sólido-líquido utilizando como adsorvente a biomassa microbiana (Volesky, 1990).

O modo ativo de acúmulo de íons metálicos por células vivas é denominado bioacumulação e trata-se de um processo que depende da atividade metabólica da célula, que por sua vez, pode ser afetada pela presença dos íons metálicos. A tolerância ao metal pode refletir a habilidade do microorganismo em sobreviver em ambientes com altas concentrações de metais, ou mesmo acumular altas concentrações de metais sem prejuízo ao seu metabolismo. Alternativamente, a tolerância ao metal pode ocorrer devido a

habilidade do microorganismo em prevenir o acúmulo intracelular de metais tóxicos, em seu processo metabólico. Alguns microorganismos têm sido estudados e verificou-se que sua capacidade em seqüestrar espécies metálicas do ambiente ocorre, devido ao fato de que espécies metálicas serem capturadas pela parede celular ou então por componentes externos independentes da atividade metabólica, sendo função somente da estrutura química da camada externa protetora da célula, ou seja da parede celular.

A remoção físico química passiva pode ocorrer de diferentes formas e depende, principalmente, do grau de afinidade resultando em diferentes tipos de ligações entre as espécies metálicas ou formas iônicas e o sítio ativo de uma estrutura molecular particular da parede celular.

Quanto ao bioissorvente, as principais características físicas que devem ser analisadas, visando sua utilização são: dureza, área superficial específica, porosidade, tamanho das partículas, densidade, resistência a uma ampla faixa de variáveis de processo da solução (tais como temperatura e pH), teor do solvente etc.

É importante ainda examinar a composição química da biomassa microbiana, estabelecendo os sítios ativos de adsorção, nos quais os metais são capturados.

A avaliação destas características possibilita a determinação do potencial de remoção de metais no processo de bioissorção, indicando a eficiência do processo de captura. É igualmente importante também conhecer a química da solução de metais.

Há uma grande variedade de material biológico de composições estruturais distintas (organismos aquáticos, fungos, bactérias, etc.) sendo utilizados na bioissorção de metais pesados. O potencial de remoção destes materiais já é conhecido há tempos, sendo muito comum o seu uso como indicador de poluição de águas (Volesky, 1990).

Nesta dissertação de mestrado foram utilizadas algas marinhas com cromo adsorvido provenientes do processo de bioissorção.

2.6.1 - BIOSSORÇÃO ATRAVÉS DA UTILIZAÇÃO DE ALGAS MARINHAS

As primeiras classificações das algas foram baseadas na sua cor, e três principais grupos foram distinguidos, verdes (clorofíceas), marrons (feofíceas) e vermelhas (rodofíceas). Entretanto, sistemas de classificação atuais distinguem entre quatro e nove divisões de algas, organizadas de acordo com a composição da parede celular, diferenças de pigmentação, tipos de produtos metabólicos e de reserva, tais como amido e lipídeos, e outras características morfológicas.

Por sua abundância e riqueza estrutural, as algas têm sido muito empregadas como biomassas na biossorção de metais pesados, substituindo as resinas convencionais. A complexidade e a heterogeneidade de polissacarídeos estruturais e de reserva conferem às diferentes divisões algáceas capacidades de acumulação de metais distintas. Apresentam mecanismos de remoção, através de sítios carboxilados, sulfatados e aminas localizados nas paredes aniônicas dos polissacarídeos, proporcionando efeitos de troca iônica. Elementos divalentes dispersos nas macromoléculas orgânicas, como estabilizadores estruturais, também podem contribuir com o processo de troca iônica.

A Figura 2.1 apresenta uma eletromicrografia do interior da *Ascophyllum nodosum*, onde pode-se observar a parede celular na qual são depositados os metais pesados.

Os microorganismos aquáticos, e em particular as algas, sustentam-se na linha limite de exposição à poluição. As pesquisas concentraram-se nos efeitos tóxicos de metais pesados e radioativos sobre diferentes espécies de algas, focalizando principalmente os aspectos toxicológicos sobre as populações de algas. Os efeitos de superconcentração de metais pesados sobre a proliferação de espécies de algas de vários gêneros têm sido estudados, bem como o potencial de acumulação dos metais nas células algáceas vivas.

As células de algas têm área superficial grande com sítios capazes de proverem ligações rápidas e reversíveis de cátions. Esta superfície celular consiste, segundo Sigg (1987), num mosaico de sítios trocadores catiônicos e aniônicos nas paredes celulares. A superfície exterior das algas tem uma composição (fibrosa) de proteínas e carboidratos (Siegel B. Z. e Siegel S. H., 1973) com as quais as espécies metálicas podem reagir.



Figura 2.1: Eletromicrografia da parede celular da *Ascophyllum nodosum* aumento de 7160x (Volesky, 1990)

A interação possível entre superfícies aniônicas e espécies metálicas é norteadada também por fatores de natureza físico-química, variáveis em diferentes soluções e altamente dependentes das características das espécies metálicas.

Somente na década passada, o potencial de bioissorção de certas biomassas foi melhor compreendido. Notou-se que o chumbo e o cádmio foram efetivamente removidos de soluções por biomassa seca de certos tipos de algas marrons.

Na sua forma natural, as algas são flexíveis e podem ser utilizadas secas ou vivas, sendo que melhores resultados, segundo Holan et al. (1993) e Leusch et al. (1995), foram obtidos com algas secas pois as algas vivas apresentaram-se mais frágeis e suscetíveis à ruptura durante a adsorção, necessitando assim de um tratamento de reforço em sua estrutura através de soluções químicas, conferindo-lhe uma maior resistência durante o processo de adsorção dos metais. Além disso, a biomassa morta elimina eventuais gastos com a manutenção da cultura, como se verifica com o emprego de fungos e bactérias. Ainda com relação aos aspectos econômicos, a alga marinha pode ser reutilizada em muitos ciclos sem diminuição significativa na capacidade bioissorativa. Esse reaproveitamento é possível graças às técnicas de dessorção que permitem a limpeza da biomassa para posterior utilização num novo ciclo.

De acordo com os resultados de Crist et al. (1990), a bioadsorção de metais pesados tem duas fases. Uma rápida reação de superfície que ocorre em menos de quatro segundos, e uma remoção bem mais lenta que se estende por duas horas. A primeira fase é atribuída a uma adsorção na superfície, baseada em troca de ânion com a ocorrência de precipitação de grupos carboxílicos de ácidos urônicos. Enquanto a segunda fase consiste na difusão de íons para dentro das estruturas celulares.

Crist et al. (1990) demonstrou ainda que na adsorção de cobre ocorre além da troca iônica, uma ligação covalente com os grupos carboxílicos da *Vancomycin*. Apesar dos grupos carboxílicos serem os principais sítios de remoção, não são os únicos fortemente ativos.

As espécies metálicas presentes em solução são removidas através de diferentes mecanismos em diversas partes da célula, tais como a complexação, a coordenação, a quelatação de metais, a troca iônica e a microprecipitação. Estes mecanismos podem agir isoladamente ou através de uma combinação entre um ou mais mecanismos na remoção de espécies metálicas, com vários graus de imobilização no bioadsorvente.

Existem boas evidências de que a troca iônica desempenha um papel importante na eficiência de remoção de metais pesados através de uma biomassa microbiana, mesmo esta estando inativa segundo Volesky, 1990.

A ligação de metais mostra-se, freqüentemente, como um processo de dois passos onde há uma interação estequiométrica entre o metal e o grupo quimicamente ativo, seguido então de uma deposição inorgânica de grandes quantidades de metais.

Volesky e Prasetyo (1994) estudaram a remoção do cádmio em colunas contendo três diferentes espécies de algas marinhas marrons, e obtiveram uma remoção do metal de cerca de 99%. Os ensaios foram realizados em uma coluna de leito fixo. Com a análise de parâmetros operacionais tais como altura do leito de biomassa, o fluxo de solução carregada com metais e o pH.

A captura de espécies metálicas pode ser quantitativamente calculada a partir das isotermas de experimentos de bioadsorção, similar aos utilizados em processos com carvão ativado.

O equilíbrio é estabelecido através do contato entre a solução carregada de espécies metálicas e o bioissorvente, a uma dada temperatura. Uma certa quantidade da espécie adsorvida pelo material bioissorvente encontra-se em equilíbrio com o metal em solução. A representação da isoterma é um gráfico de remoção do metal pelo bioissorvente (em peso/peso ou moles/peso) contra a concentração residual (peso/volume), conforme esquema descrito pela Figura 2.2.

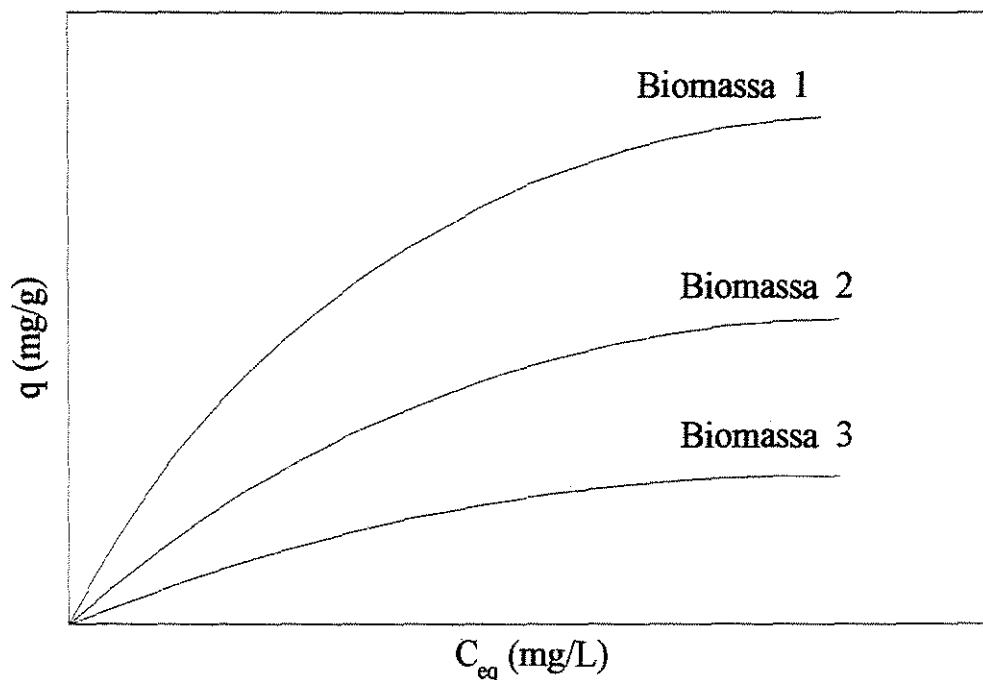


Figura 2.2: Curvas típicas de isotermas

Dados experimentais para levantamento da isoterma de adsorção podem ser obtidos em sistemas simples de contato gás-sólido, como o mostrado pela Figura 2.3 e pelas equações dos modelos, como a Equação 2.1, para determinação da capacidade de remoção do cromo.

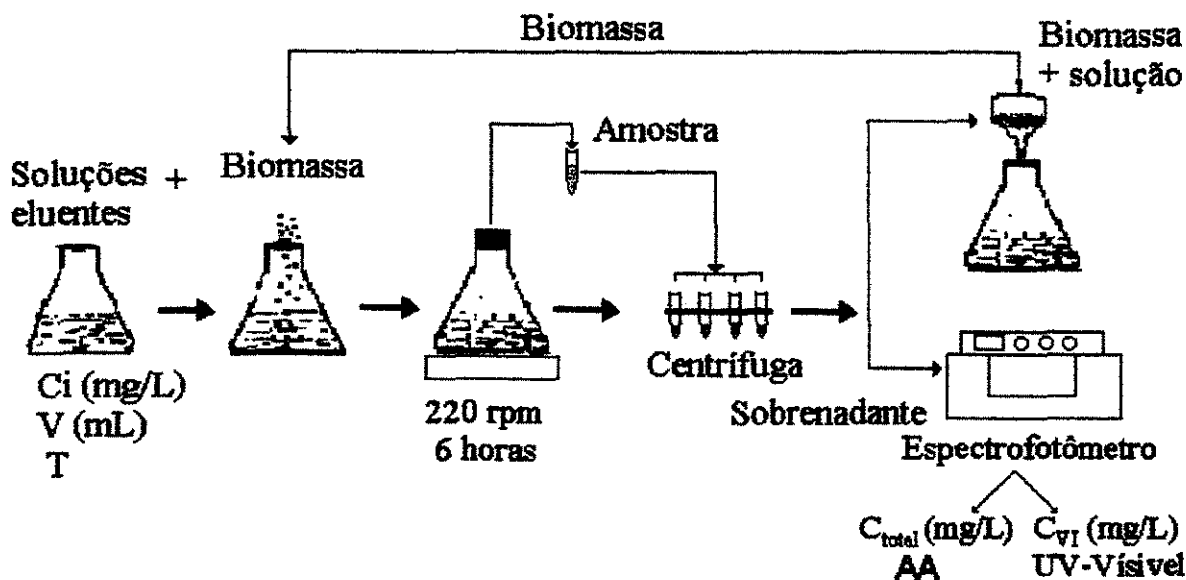


Figura 2.3: Esquema de experimentos de contato simples para obtenção de isothermas de bioadsorção

Capacidade de remoção (mg/g):

$$Q_{ads} = \frac{V(C_i - C_f)}{M} \quad (2.1)$$

Onde:

Q_{ads} = Quantidade de metal removido da solução (mg metal/g de bioadsorvente);

V = Volume da solução carregada com o metal de interesse (L);

C_i = Concentração inicial do metal em solução (mg/L);

C_f = Concentração residual de metal na solução após o equilíbrio (mg/L),

M = Massa do bioadsorvente (g).

A concentração final (C_f) é função da quantidade de bioadsorvente utilizada. Os dados de q são plotados contra C_f num diagrama representativo das isothermas de adsorção. A capacidade máxima de captura de metais é uma das características mais importantes do bioadsorvente, pois dela depende a eficiência de remoção do processo de bioadsorção.

A forma da isoterma é igualmente importante. Por exemplo, isotermas que se apresentam íngremes a partir da origem, com baixas concentrações residuais do material a ser adsorvido, são altamente desejáveis por indicar uma elevada afinidade do adsorvente com o soluto (Volesky, 1990).

Existem dois modelos matemáticos que são representativos das isotermas de biossorção:

- Isotermas de Langmuir
- Isotermas de Freundlich

Isotermas de Langmuir:

Equação geral (2.2) corresponde ao modelo de Langmuir:

$$q = \frac{q_0 b C}{1 + b C} \quad (2.2)$$

Onde:

q = Remoção da espécie metálica (mg/g);

q_0 = Máxima remoção da espécie (mg/g);

C = Concentração de equilíbrio (mg/L),

b = Constante relacionada à energia de adsorção (L/mg).

Verifica-se que os desvios da idealidade do modelo de Langmuir são devido a heterogeneidade da superfície e/ou interações laterais, ou seja, a superfície apresenta duas ou mais classes de sítios com diferentes afinidades, ou ainda a medida que um sítio é ocupado por uma molécula, ocorre uma diminuição ou aumento da probabilidade de que a molécula possa interagir com um sítio vizinho.

Isotermas de Freundlich:

A equação geral correspondente ao modelo de Freundlich, são dadas pela Equações 2.3 e 2.4:

$$q = KC^{1/n} \quad (2.3)$$

Linearizando a equação 2.3, tem-se:

$$\ln q = \ln K + 1/n \ln C \quad (2.4)$$

Onde:

$\ln K$ = Medida da capacidade do bioissorvente

$1/n$ = Intensidade da bioissorção

Os dois modelos descrevem adequadamente as isotermas da bioissorção, porém não modelam alguns termos ou parâmetros que deveriam ter uma interpretação física apropriada, associada a estes. Assim, o uso destes modelos ainda é bastante limitado.

Além dos estudos sobre o equilíbrio do processo, é importante também determinar a cinética da bioissorção de metais, para então estabelecer o tempo de remoção do soluto, a partir de uma solução previamente carregada. É desejável que o tempo de remoção do metal seja rápido. Este tempo determinará o tamanho do equipamento de contato, que por sua vez envolve um estudo de custos e de viabilidade do processo.

A caracterização do equilíbrio e da cinética do processo de bioissorção são importantes, pois possibilitam a avaliação quantitativa e qualitativa da capacidade de adsorção do bioissorvente e do processo de remoção de metais dissolvidos em uma solução.

Para a aceitação do processo de bioissorção como um método alternativo de recuperação de metais, biomassas potenciais devem ser identificadas e seus mecanismos de bioissorção melhor entendido. Um importante aspecto da exploração de materiais bioissorventes é o estudo de processos eficientes de dessorção e regeneração da biomassa.

2.7 - DESSORÇÃO DO METAL E REGENERAÇÃO DO BIOSSORVENTE:

O processo de retenção do metal, que se constitui na sua imobilização em um material bioissorvente sólido, deve ser seguido por um ciclo onde resultará na liberação do metal numa forma concentrada. Essa parte do processo, similar ao processo de troca iônica, baseia-se na eluição do metal por um pequeno volume de uma solução apropriada a qual deverá regenerar o bioissorvente para uma reutilização subsequente. Nesta sequência metal-concentração, existem dois importantes pontos a serem destacados, a seletividade e a viabilidade.

Seletividade: No processo de bioissorção global para um determinado metal de interesse a seletividade é extremamente importante visto a probabilidade de que a espécie metálica desejada seja encontrada numa mistura com outros metais. A retenção e separação seletiva do metal pelo bioissorvente é relevante. Contudo, a seletividade global do processo combinado apresenta um significativo interesse tecnológico, sendo esta um resultado combinado das seletividades obtidas nos ciclos de retenção e eluição, respectivamente.

Viabilidade: Resíduos de biomassas aplicados como bioissorventes, em muitos casos, são baratos e abundantes o que torna sua reciclagem pouco viável.

Verifica-se que a dessorção se constitui numa etapa importante no processo de captura da espécie metálica presente na solução, visto que em muitos casos existe a necessidade de recuperação destas espécies, principalmente no caso de metais estratégicos como é o caso do ouro, prata e outros metais utilizados como matérias-primas em diversos setores industriais, além da reutilização do material bioissorvente para novos ciclos de remoção de metais. A dessorção ocorre principalmente pela passagem de um eluente (agente competidor), através da biomassa tomando-se o cuidado de não danificar a capacidade de adsorção do bioissorvente.

O objetivo da dessorção é retirar o metal com a menor quantidade de solução eluente até obter a máxima concentração possível deste, sem destruir a capacidade do bioissorvente, tornando-o reutilizável em vários ciclos retenção/dessorção. A razão sólido/líquido (S/L) é freqüentemente usada para expressar a eficiência do eluente, no qual o sólido representa a quantidade de material adsorvido (em peso); o líquido representa a

quantidade de eluente aplicado (em peso). Altos valores de S/L são desejáveis para uma eluição completa.

Nos processos em que são utilizadas colunas de leito fixo de material bioissorvente para promover a bioissorção de metais pesados presentes em efluentes, a alimentação do efluente contaminado entra na coluna no sentido ascendente. O número de colunas é específico para cada resíduo a ser tratado, ou seja, depende do grau de afinidade dos compostos metálicos com a estrutura da biomassa e da concentração destes compostos no efluente. Durante o processo, a biomassa previamente seca é compactada no interior da coluna, e em seguida é carregada pelo fluxo ascendente de efluente contendo os metais pesados. Após o uso, a coluna de biomassa passa por um processo de dessorção dos metais, através de sucessivas lavagens com soluções ácidas ou básicas, podendo então ser reutilizada para novo ciclo de remoção.

Yang e Volesky (1999) promoveram a dessorção de urânio da biomassa de *Sargassum fluitans* utilizando HCl 0,1 M. Os processos de adsorção e dessorção foram realizados em colunas empacotadas com as algas. Obtiveram resultados próximos de 100% para dessorção do urânio aprisionado, considerando um erro de mais ou menos 4% conseguiram a dessorção completa do metal.

Aldor et al. (1995) promoveram a dessorção de cádmio de algas marinhas usando solução eluente de HCl em pH igual a 1 e verificaram que a razão S/L é um parâmetro chave para determinação da eficiência da eluição do metal aprisionado, afetando simultaneamente o pH do equilíbrio da dessorção, a concentração de cádmio liberado, e a proporção global de metais recuperados no processo.

De acordo com Volesky (1988), um dos requisitos básicos para a utilização de biomassas como adsorvente é a regeneração destas para empregos sucessivos. Assim, a biomassa eluída, isenta de metal em sua estrutura, deve ser avaliada quanto a sua capacidade de captação do metal, observando-se uma possível alteração na sua capacidade de carga inicial e possíveis efeitos na sua estrutura.

Kuyucak e Volesky (1989a), utilizaram uma mistura de tiúrea e sulfato férrico de amônia para promover a eluição de ouro presente em biomassas de algas marinhas de espécie *S. natans*.

Kuyucak e Volesky (1989b), promoveram a dessorção do cobalto aprisionado em biomassa de algas marinhas da espécie *Ascophyllum nodosum*, através de diversos eluentes: H_2SO_4 , HCl , NH_4OH , KHCO_3 , EDTA, KSCN, KCl e soluções de CaCl_2 . Verificando que a solução de 0,05 M de CaCl_2 em HCl se apresentou como melhor eluente dessorvendo mais de 96 % do cobalto seqüestrado em pH ótimo na faixa 2-3. O tempo requerido para a recuperação total do metal foi inferior a 2 h, mesmo para níveis muito altos de cobalto depositado inicialmente na biomassa. Entre as razões S/L (massa do bioissorvente por volume do eluente) analisadas, as de valores superiores a 10 apresentaram melhores resultados, sem diminuição da capacidade do bioissorvente. Em trabalho posterior, Kuyucak e Volesky (1989c), testaram o potencial de reutilização da biomassa proveniente de processo de dessorção em cinco ciclos. A perda de peso da biomassa foi menor do que 10% durante ciclos repetidos de adsorção e dessorção. Foi observado que uma parte substancial da perda deste peso 6%, ocorreu no primeiro ciclo.

Chu et. al. (1997), avaliaram o processo de dessorção do cádmio aprisionado em algas marinhas da espécie *Sargassum baccularia* através de dois eluentes HCl e EDTA em cinco ciclos de adsorção/dessorção, verificando que quanto maior a concentração da solução de EDTA maior a eficiência do processo e que o pH ideal para se utilizar HCl para a eluição é 2. As eficiências de dessorções utilizando HCl e EDTA, foram de 97,6 % e 97,01 %, respectivamente.

Panday et al. (1984), observaram que íons cromatos superficialmente adsorvidos foram removidos em pH ácido e neutro, e a completa dessorção foi obtida com solução alcalina formando cromato de sódio (Na_2CrO_4) o qual é solúvel. Em outros processos de recuperação, soluções de cianido de potássio foram capaz de remover íons de mercúrio e cobre do polímero quitosan. A regeneração foi comprovada em oito ciclos repetidos.

Forster e Sharma (1993) verificaram que a eluição de Cr(VI) adsorvido em musgos utilizando água e 0,01 M de NaOH por 24 horas, foi insignificante. Em concentrações de NaOH de 0,1 e 1 M recuperou-se 19 e 51% do Cr(VI) , respectivamente. Entretanto, ocorreu uma digestão alcalina da estrutura celular do musgo, liberando uma substância de coloração

marrom. Além disso, parte do Cr dessorvido estava na forma trivalente. Os íons de Cr(VI) são fortemente adsorvidos por musgos sendo difícil sua dessorção com soluções cáusticas pouco concentradas. Na presença de molaridade altas o metal é liberado em solução, mas a biomassa torna-se instável.

Matos (1998) visando a reutilização dos leitos de algas arribadas utilizados em processos de bioissorção de cromo, assim como suas aplicações aos processos contínuos, aplicou o processo de dessorção de cargas do bioisorvente utilizando três tratamentos diferentes, o primeiro com soluções de HCl e CaCl₂ em duas etapas, o segundo apenas com solução de CaCl₂ e o terceiro com solução de HCl. Concluindo que só foi possível obter um ciclo de adsorção/dessorção, provavelmente devido a efeitos deletérios da lavagem ácida sobre a estrutura química da alga. Tratamentos com HCl podem afetar a propriedade de troca iônica dos polissacarídeos assim como a estrutura polissacarídea. Costa e França (1996), encontraram que a *Sargassum SP.* e *Padina Sp.* não foram afetadas pelo tratamento ácido da dessorção de cádmio em dez ciclos, mas a espécie *Ulva Sp.* teve um decréscimo acentuado no primeiro ciclo de dessorção. Tratamentos de remoção com soluções básicas não são possíveis porque em pH acima de 12 a matéria orgânica da alga é destruída pelo excesso de base. Em estudos realizados por Zhou e Kiff (1991), constatou-se que a biomassa de fungo *Rhizopus arrhizus* mantinha sua capacidade de adsorver cobre por apenas dois ciclos de adsorção/dessorção.

Volesky et. al. (1998) verificaram que a existência do pH ótimo para a remoção do cromo (VI) pode ser explicado levando-se em consideração-se dois fatores: a) A dessorção do cromo (III) da biomassa ocorre em valores baixos de pH, b) O efeito do pH no potencial de redução do Cr (VI) em soluções aquosas. Setenta por cento do Cr (VI) aprisionado em algas da espécie *Sargassum* em pH igual a 2 pode ser dessorvido com H₂SO₄ 0,2 M por redução para Cr (III).

A avaliação da eficiência de captação foi realizada por Costa e Gonçalves (1995) em dez ciclos de bioissorção/dessorção, indicando que algumas algas têm sua capacidade de captação comprometida por usos sucessivos e outras não. Este fato está provavelmente associado ao ataque ácido às estruturas superficiais das diferentes algas, que apresentam polissacarídeos distintos, que podem ou não ter suas estruturas químicas alteradas por lavagens com ácidos minerais.

Informações moleculares são importantes para a dedução precisa dos mecanismos de reação que são essenciais para o entendimento dos fatores químicos e físicos que afetam os processos de adsorção e dessorção dos metais. Embora haja uma evidência direta de polimerização de superfície e nucleação de hidróxidos de metais, conforme Bleam e McBride, 1986; Charlet e Manceau, 1992; Chisholm-Brause 1990; Fendorf et. al. 1992, foi constatado que as condições que afetam o processo, no caso pH, concentração do metal, superfície e propriedade dos adsorventes ainda não estão bem compreendidas.

Em estudos realizados por Crist et. al. (1994) e Fourest e Volesky (1996), foi observado que o principal mecanismo do processo de bioadsorção através de algas marinhas é a troca iônica. Isso possibilita o desenvolvimento de novos modelos capazes de prever com sucesso não apenas os ciclos de adsorção e dessorção, mas também a influência das cadeias iônicas na ligação dos metais na estrutura do bioadsorvente.

Matos (1998), concluiu que para emprego industrial, o processo de bioadsorção deve apresentar uma eficiência de remoção superior a 90 %. A bioadsorção e a dessorção devem ser rápidas e eficientes, o material biológico deve apresentar baixo custo e ser reutilizável.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são abordadas com detalhes as técnicas experimentais, os materiais e os equipamentos utilizados durante a etapa de coleta de dados. Será apresentada ainda as duas técnicas espectrofotométricas: espectrofotometria de UV-visível e Absorção Atômica, que foram usadas para as análises de cromo hexavalente e cromo total, respectivamente.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Reagentes

- Eluentes:
 - Soluções de EDTA de 0,01 e 0,1 M;
 - Soluções de HCl de 0,2 e 0,6 M;
 - Soluções de H₂SO₄ de 0,2 e 0,6 M;
- HCl concentrado, e
- Soluções de K₂Cr₂O₇.

3.1.2 Equipamentos

- Espectrofotômetro de Absorção Atômica Perkim Elmer 3110;
- Espectrofotômetro de UV-Visível HP 8453;
- Shaker modelo orbital com controle de temperatura ;
- Balança semi-analítica, e
- Bomba a vácuo.

3.1.3 Biomassa

- Algas marinhas do gênero *Sargassum sp*

3.2 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL E METODOLOGIA

Os ensaios de bioadsorção/dessorção foram realizados para os três eluentes HCl, H₂SO₄ e EDTA, a partir do planejamento fatorial 2³, considerando a concentração do eluente, a razão S/L (mg de alga/ml de eluente) e o tempo do processo, como variáveis do processo de dessorção, que afetam a capacidade de regeneração bioadsorvente. Os valores analisados para cada uma das 3 variáveis citadas estão apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Fatores utilizados no planejamento fatorial e seus níveis superior e inferior para os eluentes HCl, H₂SO₄ e EDTA:

FATORES	NÍVEIS			
	HCl e H ₂ SO ₄		EDTA	
	Inferior (-)	Superior (+)	Inferior (-)	Superior (+)
1. Concentração do eluente (M)	0,2	0,6	0,01	0,1
2. Razão S/L (mg/ml)	2	6	2	6
3. Tempo (h)	3	7	3	7

Os testes experimentais foram desenvolvidos em sistema de banho finito, conforme esquematizado na Figura 2.3, e os ensaios foram realizados de acordo com a matriz de planejamento apresentada na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Matriz de planejamento fatorial 2³, utilizados nos testes com os três eluentes.

Ensaio	Concentração (M)	Razão S/L (mg/mL)	Tempo (h)
1	1	1	1
2	1	1	-1
3	1	-1	1
4	1	-1	-1
5	-1	1	1
6	-1	1	-1
7	-1	-1	1
8	-1	-1	-1

Para os eluentes HCl e H₂SO₄ foram desenvolvidos os experimentos com as três variáveis, conforme as informações da Tabela 3.1. A Tabela 3.3 apresenta a distribuição dos ensaios para os dois primeiros eluentes.

Tabela 3.3: Distribuição dos ensaios para os eluentes HCl e H₂SO₄ em seus níveis

Ensaio	Concentração (mg/L)	Razão S/L (mg/mL)	Tempo (h)
1	0,6	6	7
2	0,6	6	3
3	0,6	2	7
4	0,6	2	3
5	0,2	6	7
6	0,2	6	3
7	0,2	2	7
8	0,2	2	3

Para o eluente EDTA também foram avaliadas três variáveis, mas a faixa de variação da concentração foi de 0,01 para o nível inferior e 0,1 M para o nível superior, para as outras variáveis estudadas (razão S/L e tempo) não houve modificação. A Tabela 3.4 apresenta a distribuição dos ensaios para este eluente.

Tabela 3.4: Distribuição dos ensaios para o eluente EDTA em seus níveis

Ensaio	Concentração (M)	Razão S/L (mg/mL)	Tempo (h)
1	0,1	6	7
2	0,1	6	3
3	0,1	2	7
4	0,1	2	3
5	0,01	6	7
6	0,01	6	3
7	0,01	2	7
8	0,01	2	3

Os ensaios experimentais foram realizados em duplicata, perfazendo um total de 16 ensaios.

A metodologia experimental envolveu a protonação da biomassa, os ensaios de adsorção e dessorção e as análises quantitativas do cromo hexavalente e total utilizando técnica de espectrofotométrica de UV-Visível e Absorção Atômica.

3.2.1 PROTONAÇÃO DA BIOMASSA

Foi medido 16,7 ml de HCl concentrado e transferido para um béquer de 600 ml contendo água destilada e completado o volume para 400 ml. Foi adicionado 15 g de alga do gênero *Sargassum sp.* O béquer foi colocado em agitador magnético por 3 horas. Em seguida a alga foi lavada exaustivamente com água destilada até a obtenção de uma solução residual com pH próximo de 4,5. Em seguida a alga foi colocada para secar durante uma noite, a 60°C no máximo.

3.2.2 ENSAIOS DE BIOSSORÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE

Os ensaios de bioadsorção foram realizados em banho finito a temperatura e agitação constantes, 25°C e 220 rpm, respectivamente. A alga marinha do gênero *Sargassum sp* proveniente do litoral de São Paulo, foi previamente protonada conforme 3.2.1. Amostras de 0,15 g foram colocadas em contato com soluções de concentração de 500 ppm de dicromato de potássio, o pH foi mantido constante no valor 2, uma vez que estudos revelaram ser o pH ideal para adsorção de cromo hexavalente em alga do gênero *Sargassum sp* (Volesky, 1998). O pH foi controlado a diversos tempos ao longo de 6 horas e ajustado com NaOH ou H₂SO₄, conforme necessário. Ensaios preliminares indicaram que o sistema atingiu o equilíbrio neste período de tempo de 6h.

3.2.3 ENSAIOS DE DESSORÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE

Após o processo de adsorção a amostra de alga contaminada com o metal foi filtrada à vácuo e lavada seis vezes com água destilada para tirar os resíduos de cromo que por ventura poderiam estar superficialmente aderido a biomassa. O segundo passo foi colocar a amostra filtrada e lavada em contato com o eluente, para a dessorção do metal. A biomassa foi colocada em erlenmeyer de 125 ml e contendo o volume necessário de eluente

de acordo com o planejamento experimental apresentado no capítulo 4. Em seguida o erlenmeyer contendo a mistura foi colocado em shaker a 25°C e mantido em agitação por tempo selecionado através do planejamento experimental e de acordo com o ensaio desejado. Após este tempo, foi coletada amostra da solução sobrenadante e analisada através de espectrofotometria de Absorção Atômica e UV-Visível para avaliar a quantidade de cromo total e de cromo VI, respectivamente, desorvidas através do eluente utilizado. A metodologia empregada para preparo das soluções eluentes está descrita no apêndice A.

3.2.3.1 - OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE DESSORÇÃO

Para realização desta etapa do processo, foram utilizadas nove amostras de 0,15g de algas contaminadas com o metal; para cada eluente utilizamos três amostras, as quais previamente filtradas e lavadas, foram colocadas em contato com 100 ml de solução eluente em erlenmeyer de 125 ml, nas concentrações: 0,6 M para os eluentes HCl e H₂SO₄ e 0,1 M para o EDTA. Em seguida o erlenmeyer contendo a amostra foi colocado em shaker a 25°C e mantido em agitação durante tempos previamente escolhidos de acordo com os melhores resultados obtidos nos planejamentos. Para o eluente HCl, os tempos escolhidos foram: 30min, 1h e 2h; já para os eluentes H₂SO₄ e EDTA foram usados: 5h, 10h e 24h. Depois de atingido este tempo seguiu-se a metodologia de análises descrita anteriormente de cromo total e de cromo VI.

3.2.4 DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE CROMO VI

A determinação da concentração de Cr VI neste trabalho foi realizada através da análise por espectroscopia de UV-Visível.

A variação da intensidade da cor de um sistema com a mudança de concentração de um dos componentes forma a base da análise colorimétrica. A cor é, usualmente, devida à formação de um composto colorido pela adição de um reagente apropriado, ou pode ser inerente ao constituinte desejado. Dentre as análises que empregam esta técnica encontra-se a análise espectrofotométrica de UV-Visível, que usa uma fonte de radiação na região visível do espectro para a determinação da concentração da substância, através da medida da absorção da radiação incidente. Para esta determinação usam-se radiações com

comprimentos de onda em que a substância de interesse melhor absorve a radiação (Andrade, 1997).

A relação entre a concentração de uma espécie absorvente e a absorbância foi formulada por Beer em 1959, da forma apresentada na Equação 3.1 (Andrade, 1997):

$$A = KC \quad (3.1)$$

Onde:

A = absorbância;

C = concentração;

K = constante de proporcionalidade.

A lei de Beer é válida apenas para a região linear da curva de A versus C. Para regiões de alta concentração, essa relação perde a linearidade resultando nos desvios da lei de Beer.

O erro mínimo referente à leitura de absorbância num instrumento do tipo espectrofotômetro é de 1%, o que corresponde a 2,8% no valor da concentração. Este erro mínimo ocorre em leituras de absorbância em torno de 0,43, significando que deve-se preparar soluções que forneçam leituras nesta região (Andrade, 1997).

Modernos instrumentos de absorção podem geralmente apresentar os dados também como transmitância, % de transmitância, ou absorbância. Uma concentração desconhecida de um analítico pode ser determinada medindo a quantidade de luz que a amostra absorve e, então, aplicar a lei de Beer. Se o coeficiente de absorvidade não é conhecido, a concentração desconhecida pode ser determinada usando uma curva de trabalho de absorbância versus concentração derivada de um padrão. Ou seja, antes de proceder à determinação quantitativa do cromo hexavalente, deve-se determinar uma curva de calibração do equipamento.

A linearidade da Lei de Beer-Lambert é limitada por fatores químicos e instrumentais, as causas da não linearidade por sua vez incluem:

- Desvios no coeficiente de absorvidade a altas concentrações(>0.01 M) devido a interações eletrostáticas entre moléculas bastante próximas;
- Espalhamento de luz devido a particulados na amostra;
- Fluorescência ou fosforescência da amostra;
- Mudanças no índice de refração a altas concentrações analíticas;
- Mudanças no equilíbrio químico como uma função de concentração;
- Radiação não monocromática, desvios podem ser minimizados usando-se uma parte relativamente fixa do espectro de absorção tal como a banda máxima de uma absorção;
- Luz espalhada.

A determinação quantitativa do Cr(VI) foi realizada utilizando-se o método espectrofotométrico e consiste na complexação dos íons cromo por uma solução ácida de difenilcarbazida (preparada em acetona), resultando numa solução violeta (Willens, Blatons, Peters e Ranter, 1977). Os procedimentos para levantamento da curva de calibração encontram-se detalhados no apêndice A.

Da solução de cromo a ser analisada, foi medido 1 ml usando uma pipeta volumétrica de 1 ml, e transferido para um balão volumétrico, cuja capacidade depende da faixa de concentração em que se encontra a solução, pois é desejável que a leitura de absorbância esteja em torno de 0,4, conforme visto anteriormente. Na Tabela 3.5 estão apresentados as diluições das amostras para as diversas faixas de concentrações trabalhadas. A escolha da diluição usada foi feita por uma estimativa visual da faixa de concentração que a solução se encontrava. Se esta estiver abaixo de 50 ppm faz-se apenas uma diluição adicionando-se no balão contendo o 1 ml da amostra, o ácido sulfúrico 6N e a solução de difenilcarbazida a 0,25% conforme a tabela 3.3. O balão foi completado com água destilada, agitado e medida a absorbância usando um espectrofotômetro UV-Visível

num comprimento de onda de 540 nm, o qual já foi verificado anteriormente ser o comprimento de onda ideal para a adsorção de cromo hexavalente (Snell, 1978; Bose, 1954; Willens et. al, 1977). O branco, solução isenta de cromo, foi preparado em um balão volumétrico de 50 ml contendo água destilada, no qual foi adicionado, 1,7 ml de H_2SO_4 6N e 2 ml de difenilcarbazida 0,25% e completado com água destilada.

Tabela 3. 5: Tabela de diluições das amostras segundo Andrade, 1997.

Concentração de Cromo (VI) na amostra em ppm		Diluição (mL)	H_2SO_4 (mL)	Difenilcarbazida (mL)	Fator de diluição
de	a				
4	8	1/10	0,33	0,4	10
8	15	1/25	0,85	1,0	25
15	30	1/50	1,70	2,0	50
30	50	1/100	3,40	4,0	100
50	150	1/100//20/50	1,70	2,0	250
150	300	1/100//10/50	1,70	2,0	500
300	750	1/100//5/50	1,70	2,0	1000
750	1000	1/100//2/50	1,70	2,0	2500

O ácido sulfúrico (H_2SO_4) foi preparado por meio de diluição de 167 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4 – com pureza de 96%), em um balão volumétrico de 1000 ml com água destilada, em um banho de gelo. E para a preparação da solução de difenilcarbazida (DPC) foi pesado 0,25 g de DPC, em um béquer limpo e seco de 50ml, dissolvido em acetona P.A. ($\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$), transferido para um balão de 100ml e completado com a mesma acetona.

A determinação da concentração de cromo na fase sólida a partir da concentração do mesmo na fase líquida foi feita através da Equação 3.2; que corresponde a Equação geral 2.1:

$$Q_{\text{ads}} = (C_i - C_f) \cdot V/M \quad (3.2)$$

Para a concentração superior a 50 ppm, conforme a tabela 3.5, fizeram-se duas diluições. Isso quer dizer que, pipetou-se 1 ml da solução para a análise, transferiu-se para um balão volumétrico de 100 ml e completou-se com água deionizada. Desta solução, usando uma pipeta volumétrica de 20 ml, foi pipetado 20 ml e transferido para um balão volumétrico de 50 ml, e neste balão foram adicionados o ácido sulfúrico e a difenilcarbazida correspondentes a esta faixa de concentração, que são, 1,7 e 2,0 ml respectivamente.

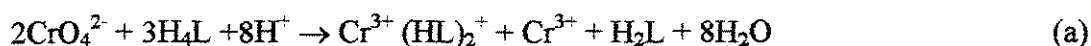
Reação do Cr(VI) com a difenilcarbazida

A difenilcarbazida (DFC), é um sólido branco de peso molecular 242,3 que torna-se cor-de-rosa pela exposição ao ar.

É pouco solúvel em água mas, apresenta boa solubilidade em álcool, acetona e outros solventes orgânicos. As soluções de DFC tornam-se castanhas pela oxidação quando em contato com o ar tornando-se necessário protegê-las da luz.

Segundo Marczenko e Sandell 1983; a reação entre o cromo (VI) e a difenilcarbazida em meio ácido é, até o momento, o melhor método para a determinação colorimétrica de traços de cromo.

Existem várias proposições para o mecanismo da reação e a composição do produto, um composto solúvel em água, de forte coloração púrpura, o qual tem sido objeto de pesquisa nos últimos anos por Bose (1954). Trabalhos relativamente recentes têm revelado que a espécie colorida é um quelato do Cr (III), formado pela redução do Cr(VI) pela DFC e difenilcarbazona. Esta reação poderia ser descrita como em (a):



onde $\text{Cr}^{3+}(\text{HL})_2^+$ é o quelato, H_2L é a difenilcarbazona e H_4L é difenilcarbazida.

A relação direta entre $\text{Cr}(\text{III})$ e 1,5-difenilcarbazida em solução aquosa é difícil de ocorrer. A 1,5-difenilcarbazida reage também com Re , $\text{Tc}(\text{VI})$, $\text{Au}(\text{III})$ e $\text{Se}(\text{IV})$. Os íons que, dependendo das condições do meio reacional, podem apresentar interferência na reação $\text{Cr}(\text{VI}) - \text{DFC}$ é o vanádio (V), mercúrio (I) e (II), molibdênio (VI) e cobre (III), (Marczenko, 1976).

3.2.5 DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE CROMO TOTAL POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

A espectroscopia de absorção atômica (AAS) é um método analítico para determinação de elementos, baseado na medida de absorção da radiação óptica pelos átomos livres, os quais devem estar no estado gasoso (Price e Welz, 1985). Estudo mais detalhado da técnica utilizada neste tipo de análise encontra-se no apêndice A.

O cromo total foi determinado nas amostras coletadas, por espectroscopia de absorção atômica (AAS), com chama de ar-cetileno, em um espectrofotômetro Model 3110 da Perkin-Elmer. Utilizou-se o comprimento de onda de 357,9 nm e fenda de 0,7 mm, como recomendado no manual de fabricante. O equipamento utiliza uma lâmpada de deutério como corretor de fundo.

Este tipo de técnica necessita de uma calibração prévia, como padrões de referência do elemento a ser analisado. A curva de calibração produzida é do tipo absorbância vs concentração, e recomenda-se trabalhar dentro da faixa linear de absorção de cada elemento.

Neste trabalho, as amostras foram analisadas em relação a uma curva analítica, construída por 3 padrões com concentrações de cromo de 1,0, 3,0 e 5,0 mg/L, ou seja, na faixa de absorção linear do equipamento. Esta curva era refeita imediatamente antes de cada série de medidas, realizadas após cada experimento de biossorção/dessorção. As soluções padrão foram obtidas a partir de diluições de uma solução de referência de cromo para absorção atômica da Merck (Titrisol), com concentração de cromo de 1000 mg.L⁻¹. O solvente empregado na diluição das amostras e dos padrões, foi água destilada. A Tabela

3.6 apresenta as diluições que foram realizadas dependendo da concentração de cromo da amostra.

Tabela 3.6: Tabela de diluições das amostras para análise de cromo total:

Concentração de cromo na amostra em ppm		Diluição		Fator de diluição
		μL	Balão (mL)	
0	5	1000	10	10
5	120	200	10	50
120	500	200	50	250
500	1000	250	100	400

A determinação da quantidade cromo dessorvida foi feita através da Equação 3.3:

$$Q_{\text{des}} = C_{\text{des}} \cdot V/M \quad (3.3)$$

onde:

Q_{des} – Quantidade de cromo dessorvido (mg metal/g de biossorvente),

C_{des} - Concentração do metal recuperado em solução (mg/L).

3.2.6 CROMO III

A quantidade de cromo trivalente Cr (III) presente em solução foi determinada pela diferença entre o cromo total analisado através da técnica de Absorção Atômica e o cromo hexavalente analisado através de UV-Vísivel. Desta maneira, nos referimos a concentração de cromo total presente na solução como sendo na forma de Cr (III), visto que não se verificou a presença de cromo hexavalente nas soluções provenientes do processo de dessorção.

CAPÍTULO 4

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS ATRAVÉS DA TÉCNICA DE PLANEJAMENTO FATORIAL E DA METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos para os processos de bioadsorção/ dessorção de cromo hexavalente em algas do gênero *Sargassum sp.*, através dos dados obtidos pelo planejamento fatorial utilizado no estudo do processo de dessorção para três eluentes, HCl, H₂SO₄ e EDTA e pela análise estatística dos resultados através da superfície de resposta para os três modelos apresentados nos planejamentos.

4.1 RESULTADOS DO PROCESSO DE BIOSSORÇÃO/DESSORÇÃO:

Para a realização dos experimentos de dessorção de cromo, foi necessário desenvolver inicialmente a adsorção do metal na biomassa algácea do gênero *Sargassum sp.* Os experimentos foram efetuados em banho finito como citado no capítulo 3, e os resultados obtidos para as análises de cromo hexavalente, os eluentes estudados, no caso HCl, H₂SO₄ e EDTA, encontram-se nas Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3:

Tabela 4.1: Resultados experimentais das concentrações de cromo hexavalente obtidos no processo de adsorção, para o eluente HCl:

Ensaio	C _i (mg/L)	C _f (mg/L)	C _i - C _f (mg/L)	Q _{ads} (mg/g)	%Ads adsorção
1	453,50	166,00	287,50	95,80	63,40
2	462,00	208,70	253,00	84,40	56,00
3	439,30	226,00	213,30	71,10	48,55
4	459,60	165,20	294,40	98,10	60,00
5	496,40	298,00	198,40	66,10	40,00
6	504,00	316,00	188,00	63,00	37,30
7	484,40	330,60	154,00	51,25	31,75
8	470,50	314,70	156,00	52,00	33,10
9	474,70	122,50	352,20	117,40	74,20
10	455,64	126,00	329,60	110,00	72,35
11	473,84	100,60	373,20	124,40	78,80
12	462,52	186,44	276,10	92,00	60,00
13	449,65	265,62	184,00	61,30	40,90
14	488,00	344,70	143,00	48,00	29,40
15	475,40	324,20	151,00	50,40	31,80
16	429,40	326,65	103,00	34,25	23,90

Tabela 4.2: Resultados experimentais das concentrações de cromo hexavalente obtidos no processo de adsorção, para o eluente H_2SO_4 :

Ensaio	C_i (mg/L)	C_f (mg/L)	$C_i - C_f$ (mg/L)	Q_{ads} (mg/g)	%Ads adsorção
1	460,30	176,00	284,25	95,00	61,75
2	478,70	191,40	287,25	95,75	60,00
3	459,40	148,60	311,00	103,60	67,70
4	484,00	207,00	277,00	92,00	57,20
5	431,90	280,20	152,00	50,60	31,10
6	458,10	315,00	143,10	47,70	31,25
7	467,70	288,50	179,20	59,75	38,30
8	501,30	305,30	196,00	65,35	39,10
9	484,90	181,60	303,30	101,20	62,55
10	466,20	152,00	314,20	104,70	67,40
11	473,60	206,40	267,20	89,10	56,40
12	485,40	212,85	272,60	91,00	56,15
13	497,70	330,25	167,50	55,80	33,65
14	475,40	325,10	150,30	50,10	31,60
15	481,70	321,35	160,40	53,50	33,30
16	481,30	348,75	132,50	44,20	27,50

Tabela 4.3: Resultados experimentais das concentrações de cromo hexavalente obtidos no processo de adsorção, para o eluente EDTA:

Ensaio	C_i (mg/L)	C_f (mg/L)	$C_i - C_f$ (mg/L)	Q_{ads} (mg/g)	%Ads adsorção
1	426,60	194,45	232,20	77,40	54,40
2	481,90	176,10	306,00	102,00	63,50
3	464,70	153,00	312,00	104,00	67,10
4	450,00	150,10	300,00	100,00	66,65
5	470,20	279,40	190,75	64,00	40,60
6	475,60	299,20	176,45	59,00	37,10
7	448,30	287,40	161,00	53,60	36,00
8	473,65	281,00	192,65	64,20	40,70
9	450,20	158,30	292,00	97,30	65,00
10	435,00	155,50	279,60	93,20	64,30
11	483,10	151,50	331,60	110,50	68,65
12	401,10	162,00	239,10	79,50	59,60
13	475,00	335,80	139,20	46,40	29,30
14	483,30	291,00	192,30	64,10	40,00
15	486,00	282,70	203,30	68,00	42,00
16	467,00	268,50	198,50	66,20	42,50

Não apresentamos resultados de dessorção, Q_{des} , nas Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3, porque através do processo de dessorção realizado, não foi verificada a presença de Cr (VI) na solução residual.

Os resultados obtidos para as análises de cromo total, para os três eluentes estudados, encontram-se nas Tabelas 4.4, 4.5 e 4.6:

Tabela 4.4: Resultados experimentais das concentrações de cromo total obtidos no processo de adsorção, para o eluente HCl:

Ensaio	C_i (mg/L)	C_f (mg/L)	$C_i - C_f$ (mg/L)	Q_{ads} (mg/g)	%Ads adsorção	C_{des} (mg/L)	Q_{des} (mg/g)	% Des dessorção
1	503,75	263,75	240,00	80,00	47,66	3,00	1,50	1,90
2	524,25	294,00	230,25	74,75	43,92	6,40	3,30	4,40
3	500,25	280,75	219,50	73,17	43,90	12,70	2,12	2,90
4	489,00	272,5	216,50	72,17	44,23	20,80	3,50	4,85
5	454,00	269,50	184,50	61,50	40,64	4,85	4,60	7,50
6	451,25	262,00	189,25	63,08	42,00	10,55	6,45	10,20
7	445,75	274,25	171,50	57,20	38,50	21,50	3,25	5,70
8	433,50	274,25	159,25	53,10	37,74	19,86	4,00	7,50
9	454,25	234,25	220,00	73,33	48,40	4,85	2,42	3,30
10	485,75	213,00	272,75	90,92	56,15	10,55	5,30	5,80
11	468,00	189,00	279,00	93,00	59,61	21,50	3,60	3,90
12	487,25	231,50	256,00	85,33	52,54	19,86	3,30	3,90
13	425,25	241,5	183,75	61,25	43,20	10,22	5,10	11,80
14	475,25	219,25	256,00	85,33	53,90	11,86	6,00	7,00
15	450,75	190,25	260,50	86,83	57,80	17,90	3,00	3,30
16	437,50	199,75	237,75	79,25	54,34	23,70	4,00	5,00

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Tabela 4.5: Resultados experimentais das concentrações de cromo total obtidos no processo de adsorção, para o eluente H_2SO_4 :

Ensaio	C_i (mg/l)	C_f (mg/l)	$C_i - C_f$ (mg/l)	Q_{ads} (mg/g)	%Ads adsorção	C_{des} (mg/l)	Q_{des} (mg/g)	%Des dessorção
1	495,00	210,75	284,25	94,75	57,42	14,61	7,30	7,70
2	527,75	245,00	282,75	94,25	53,60	26,35	13,20	14,00
3	527,25	258,50	268,75	89,58	51,00	39,50	6,60	7,40
4	490,75	190,00	300,75	100,25	61,30	80,95	13,50	13,50
5	500,75	326,50	174,25	58,10	34,80	12,50	6,25	10,80
6	518,00	343,50	174,50	58,17	33,70	18,70	9,35	16,10
7	507,75	326,50	181,25	60,42	35,70	34,70	5,80	9,60
8	448,75	338,50	110,25	36,75	24,60	50,70	8,44	23,00
9	509,50	296,00	213,50	71,17	41,90	17,35	8,70	12,20
10	488,25	251,75	236,50	78,83	48,44	29,65	14,82	18,80
11	495,25	323,50	171,75	57,25	34,70	39,60	6,60	11,50
12	513,75	320,00	193,75	64,58	37,70	67,35	11,22	17,40
13	534,25	360,50	173,75	57,92	32,52	15,00	7,5	13,00
14	503,75	317,25	186,50	62,17	37,02	25,42	12,70	20,40
15	519,00	353,25	165,75	55,25	32,00	30,00	5,00	9,00
16	494,50	366,75	127,80	42,60	25,84	44,62	7,44	17,50

Tabela 4.6: Resultados experimentais das concentrações de cromo total obtidos no processo de adsorção, para o eluente EDTA:

Ensaio	C_i (mg/l)	C_f (mg/l)	$C_i - C_f$ (mg/l)	Q_{ads} (mg/g)	%Ads adsorção	C_{des} (mg/l)	Q_{des} (mg/g)	%Des dessorção
1	608,25	410,75	206,50	68,80	34,00	7,00	3,50	5,10
2	580,50	445,25	135,25	45,00	23,30	17,00	8,55	19,00
3	628,00	391,00	237,00	79,00	37,74	17,50	2,90	3,70
4	635,00	412,75	222,25	74,00	53,85	45,75	7,60	10,30
5	620,25	451,50	168,75	56,25	27,20	21,43	3,60	6,40
6	631,00	478,25	152,75	51,00	24,20	5,13	2,60	5,10
7	636,25	443,00	193,25	64,42	30,40	9,40	1,60	2,50
8	608,75	454,25	154,50	51,50	25,40	8,06	4,00	7,80
9	625,00	399,25	225,75	75,25	36,12	7,50	3,70	5,00
10	645,00	441,25	203,75	67,90	31,60	15,00	7,55	11,10
11	617,00	429,00	188,00	62,70	30,50	16,60	2,80	4,50
12	625,25	477,75	147,50	49,20	23,60	40,20	6,70	13,60
13	632,00	510,00	122,00	41,00	19,30	5,26	2,60	6,30
14	589,25	461,75	127,50	42,50	21,64	8,45	1,40	2,30
15	637,50	446,25	191,25	63,75	30,00	10,30	5,15	8,10
16	606,75	444,00	162,75	54,25	26,82	26,32	4,40	8,10

A Tabela 4.7 apresenta os valores da média e do desvio padrão para os processos de adsorção da capacidade de adsorção (Q_{ads}) usando os eluentes HCl, H_2SO_4 e EDTA, referente as Tabelas 4.4, 4.5 e 4.6. Verifica-se desvios altos para os três eluentes, devido a quantidade de fatores que estão envolvidos como a amostra de alga utilizada, porque mesmo tendo sido tratada de forma semelhante há variações intrínsecas, desvios experimentais, pequenas variações nas soluções de preparo e ainda estruturas físicas diferenciadas das amostras de bioissorvente.

Tabela 4.7: Resultados da média e do desvio padrão da capacidade de adsorção (Q_{ads}) para os processos de adsorção, para cada um dos eluentes.

Eluente	Média	Desvio Padrão
HCl	74,4	12,40
H_2SO_4	67,63	18,86
EDTA	59,16	12,00

Depois de realizado o processo de adsorção/dessorção de cromo hexavalente pela biomassa algácea foi realizado a análise do processo de dessorção usando os eluentes: HCl, H_2SO_4 e EDTA, tendo como ferramenta a técnica de planejamentos fatoriais.

4.2 PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3

Um dos problemas mais comuns que um pesquisador pode enfrentar é a determinação da influência de uma ou mais variáveis sobre uma outra variável de interesse (Neto, Bruns e Iscarminio, 1995). A primeira etapa para a realização de um planejamento fatorial é a escolha dos parâmetros que influenciam o processo e a sua resposta desejada. No apêndice B é feita uma breve revisão sobre Planejamento Experimental.

No caso do processo de dessorção sabe-se pela literatura que a razão S/L (mg de alga/ml de eluente), a concentração do eluente e o tempo de processo influenciam a resposta do processo que corresponde à quantidade de metal dessorvido por grama de

biomassa (Qdes); com isso foi realizado um planejamento fatorial 2^3 , considerando esses três fatores ou variáveis e a sua resposta, no caso, Qdes.

Na execução de um planejamento fatorial foi necessário, inicialmente, especificar os níveis em que cada fator será estudado, isto é, os valores dos fatores a serem empregados nos experimentos. Um planejamento fatorial requer a execução de experimentos para todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores.

Os planejamentos fatoriais realizados foram de 2^3 em duplicata, analisando-se os parâmetros que afetam o processo de dessorção, nos níveis estabelecidos na Tabela 3.1. Seguindo a distribuição de ensaios apresentada nas Tabelas 3.5 e 3.6.

4.2.1 RESULTADOS EXPERIMENTAIS DOS PLANEJAMENTOS:

As Tabelas de 4.8 a 4.10 apresentam os resultados da quantidade de cromo dessorvido (Qdes) obtidos para os eluentes HCl, H_2SO_4 e EDTA, de acordo com o planejamento fatorial 2^3 , em duplicata, que foi realizado para cada eluente, respectivamente. O valor 1 corresponde ao nível superior e o -1 ao nível inferior.

Tabela 4.8: Resultados do processo de dessorção para o planejamento fatorial 2^3 realizado para o eluente HCl em duplicata:

Ensaio	Concentração (M)	Razão S/L (mg/mL)	Tempo (h)	Qdes (mg/g)		
				1ª amostra	2ª amostra	média
1	1	1	1	3,50	3,30	3,40±0,14
2	1	1	-1	4,00	4,00	4,00±0,00
3	1	-1	1	3,30	5,30	4,25±1,5
4	1	-1	-1	6,45	6,00	6,22±0,32
5	-1	1	1	2,12	3,60	2,86±1,05
6	-1	1	-1	3,25	3,00	3,12±0,18
7	-1	-1	1	1,50	2,42	1,95±0,65
8	-1	-1	-1	4,6	5,10	4,85±0,36

Tabela 4.9: Resultados do processo de dessorção para o planejamento fatorial 2^3 realizado para o eluente H_2SO_4 em duplicata:

Ensaio	Concentração (M)	Razão S/L	Tempo (h)	Qdes (mg/g)		
				1ª amostra	2ª amostra	média
1	1	1	1	13,50	11,22	12,36±1,61
2	1	1	-1	8,44	7,44	7,94±0,71
3	1	-1	1	13,2	14,82	14,00±1,15
4	1	-1	-1	9,35	12,70	11,00±2,40
5	-1	1	1	6,60	6,60	6,60±0,00
6	-1	1	-1	5,80	5,00	5,40±0,56
7	-1	-1	1	7,30	8,70	8,00±0,90
8	-1	-1	-1	6,25	7,50	8,90±0,90

Tabela 4.10: Resultados do processo de dessorção para o planejamento fatorial 2^3 realizado para o eluente EDTA, em duplicata:

Ensaio	Concentração (mg/L)	Razão S/L	Tempo (h)	Qdes (mg/g)		
				1ª amostra	2ª amostra	média
1	1	1	1	7,62	6,70	7,15±0,65
2	1	1	-1	3,60	4,40	4,00±0,56
3	1	-1	1	8,55	7,55	8,05±0,70
4	1	-1	-1	4,00	5,15	4,60±0,80
5	-1	1	1	3,00	2,80	2,90±0,14
6	-1	1	-1	1,60	1,40	1,50±0,14
7	-1	-1	1	3,50	3,73	3,60±0,16
8	-1	-1	-1	2,60	2,60	2,60±0,00

4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS:

4.3.1 Análise dos resultados segundo a metodologia do planejamento fatorial

As Tabelas de 4.11 a 4.13 apresentam os resultados dos efeitos principais para o processo estudado para os eluentes HCl, H₂SO₄ e EDTA, respectivamente, são apresentados também o valor correspondente ao erro padrão de cada coeficiente, o qual corresponde ao erro médio apresentado pelos resultados das replicatas dos ensaios.

Tabela 4.11: Estimativa dos efeitos para o processo de dessorção utilizando HCl

FATOR	EFEITO	ERRO PADRÃO DO EFEITO	INTERVALOS DE CONFIANÇA	
			-95%	+95%
Média	3,8344*	0,17690*	3,4264*	4,2423*
Concentração do eluente (1)	1,26875*	0,353816*	0,45285*	2,084652*
Razão S/L (2)	-0,97625*	0,353816*	-1,79215*	-0,16035*
Tempo (3)	-1,43375*	0,353816*	-2,24965*	-0,61785*
Interação 1 com 2	-0,56125	0,353816	-1,37715*	0,254652
Interação 1 com 3	0,14625	0,353816	-0,66965	0,962152
Interação 2 com 3	1,00125*	0,353816*	0,18535	1,817152*

* Estatisticamente significativos

Tabela 4.12: Estimativa dos efeitos para o processo de dessorção utilizando H₂SO₄:

FATOR	EFEITO	ERRO PADRÃO DO EFEITO	INTERVALOS DE CONFIANÇA	
			-95%	+95%
Média	9,0281*	0,3080*	8,3180*	9,7383*
Concentração do eluente (1)	4,61625*	0,615928*	3,19592*	6,036582*
Razão S/L (2)	-1,90625*	0,615928*	-3,32658*	-0,48592*
Tempo (3)	2,43375*	0,615928*	1,01342*	3,854082*
Interação 1 com 2	-0,46625	0,615928	-1,88658	0,954082
Interação 1 com 3	1,26875	0,615928	-0,15158	2,689082
Interação 2 com 3	0,37625	0,615928	-1,04408	1,796582

* Estatisticamente significativos

Tabela 4.13: Estimativa dos efeitos para o processo de dessorção utilizando EDTA:

FATOR	EFEITO	ERRO PADRÃO DO EFEITO	INTERVALOS DE CONFIANÇA	
			-95%	+95%
Média	4,3000*	0,1241*	4,0138*	4,5861*
Concentração do eluente (1)	3,2925*	0,248175*	2,72021*	3,864792*
Razão S/L (2)	-0,8200*	0,248175*	-1,39229*	-0,24771*
Tempo (3)	2,2625*	0,248175*	1,69021*	2,83479*
Interação 1 com 2	0,0875	0,248175	-0,48479	0,65979
Interação 1 com 3	1,055*	0,248175*	0,48271*	1,62729*
Interação 2 com 3	0,0175	0,248175	-0,55479	0,58979

* Estatisticamente significativo

O modelo de análise proposto pela técnica do Planejamento Fatorial segue uma distribuição normal, dentro de um intervalo de confiança de $\pm 95\%$. Quando ambos os intervalos têm sinais iguais, esses limites mostram que o fator em questão é estatisticamente significativo, ou seja, há uma relação de proporcionalidade entre os resultados observados e os fatores em questão. Por outro lado, quando os limites do intervalo têm sinais opostos, há a probabilidade de que o verdadeiro valor do efeito seja zero, com isso, não há evidência suficiente para manter o fator em questão no modelo. Neste último caso, o fator é dito suficiente não significativo.

Assim, nas Tabelas anteriores 4.11 a 4.13, são estatisticamente significativos os efeitos assinalados com o sinal (*) para os fatores (1) concentração do eluente, (2) razão S/L e (3) tempo de processo. Isto pode ser melhor visualizado analisando nas Figuras de 4.1 a 4.3 apresentadas para os eluentes HCl, H₂SO₄ e EDTA, respectivamente, que mostram a relação destes efeitos, na qual os valores estimados que estão abaixo de 5% ($p=0.05$) não são significativos.

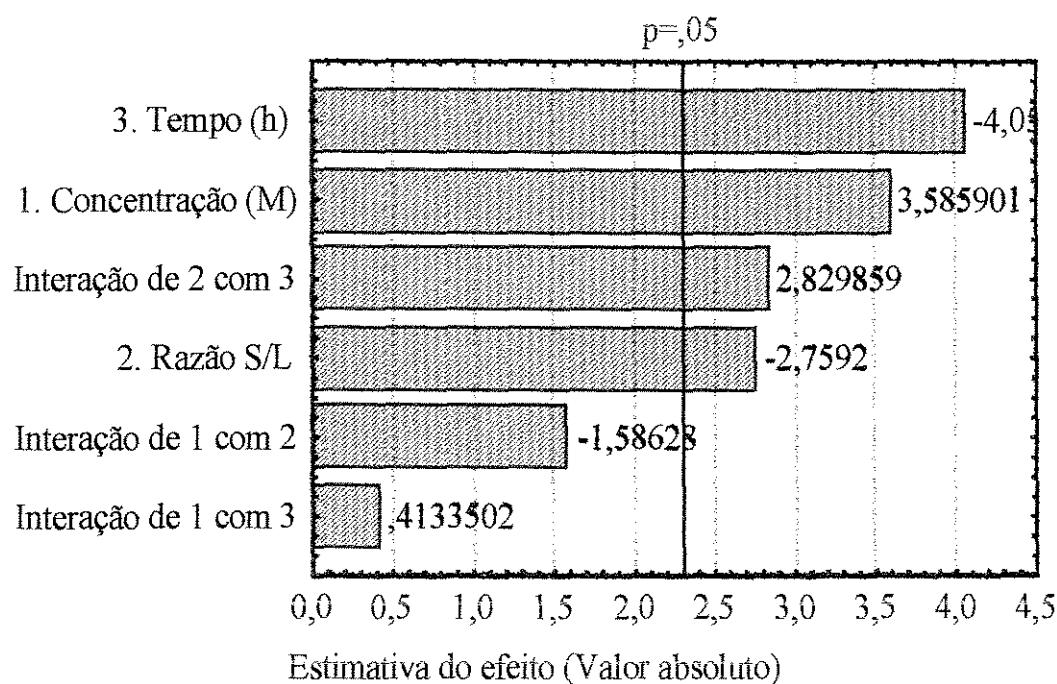


Figura 4.1: Carta de efeitos padronizados para o processo de dessorção usando o eluente HCl.

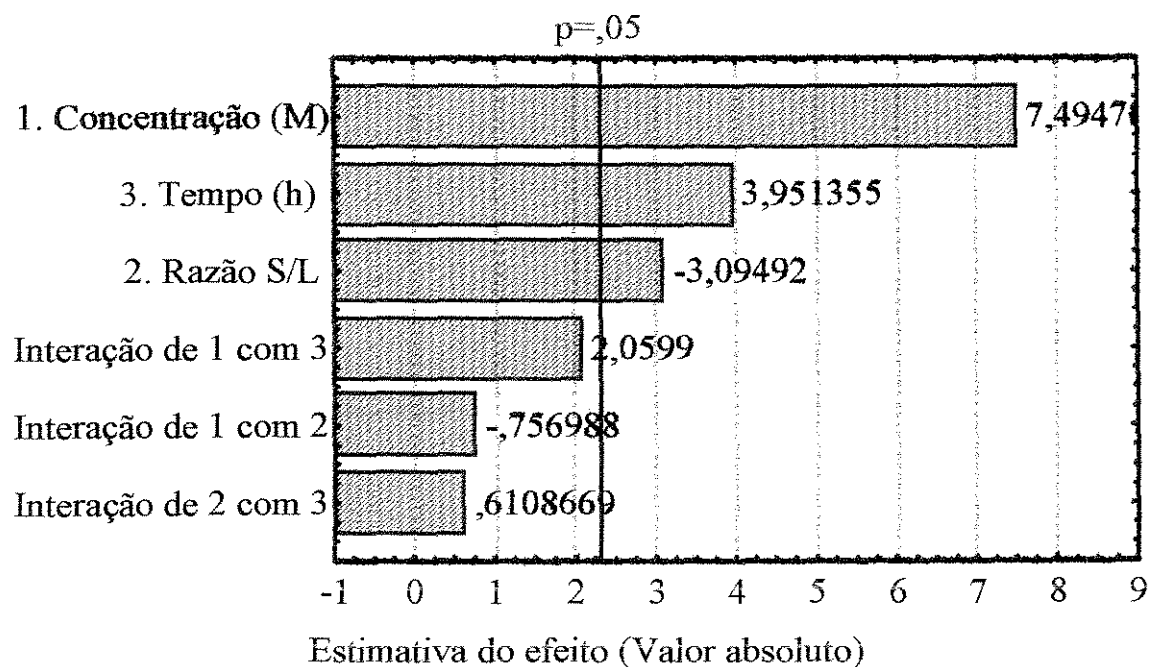


Figura 4.2: Carta de efeitos padronizados para o processo de dessorção usando o eluente H_2SO_4 .

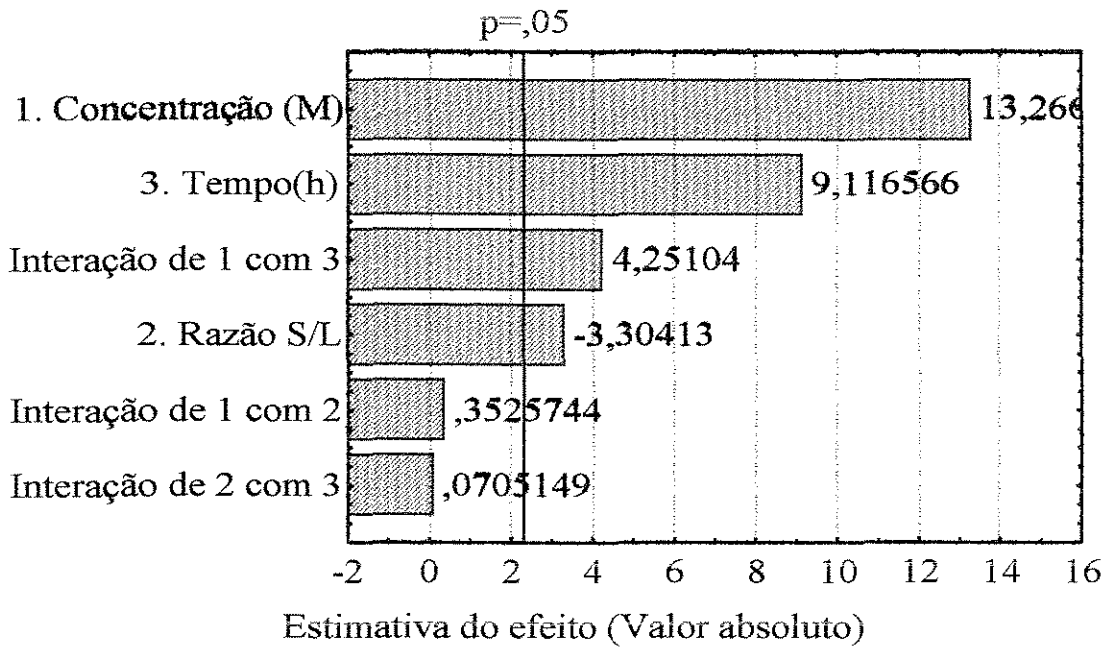


Figura 4.3: Carta de efeitos padronizados para o processo de dessorção usando o eluente EDTA.

Com base nos efeitos significativos apresentados, é proposto um modelo que relaciona a quantidade de cromo dessorvida com os fatores estudados. Neste caso, obteve-se para cada um dos eluentes estudados, HCl, H₂SO₄ e EDTA as correlações 4.1 a 4.3, respectivamente:

$$D = 3,8344 + 0,6344C - 0,4881(S/L) - 0,7168T + 0,5006(S/L)T \quad 4.1$$

$$D = 9,0281 + 2,3081C - 0,9531(S/L) + 1,2170T \quad 4.2$$

$$D = 4,3000 + 1,6462C - 0,4100(S/L) + 1,1312T + 0,5275CT \quad 4.3$$

Sendo:

D – Quantidade de dessorção de cromo pela biomassa (Q_{des}), prevista pelo modelo (mg/g);

C – Concentração do eluente (M);

S/L – Razão S/L (mg/ml),

T – Tempo (h).

É importante notar que estes são modelos que usam valores codificados para as variáveis, ou seja, os valores -1 e 1.

Para avaliar a confiabilidade do modelo proposto, pode-se observar a relação entre o valor predito pelo modelo e o valor observado experimentalmente para D, como pode ser visto nas Figuras 4.4 a 4.6 para os eluentes HCl, H₂SO₄ e EDTA, respectivamente.

O exame dos resíduos deixado pelo modelo é fundamental na avaliação da qualidade do ajuste de qualquer modelo. Um modelo que deixe resíduos consideráveis é obviamente um modelo ruim. O modelo ideal não deixaria resíduo algum, todas as suas previsões (ou predições, como se diz na estatística) coincidiriam com os resultados observados (BARROS NETO et al., 1995).

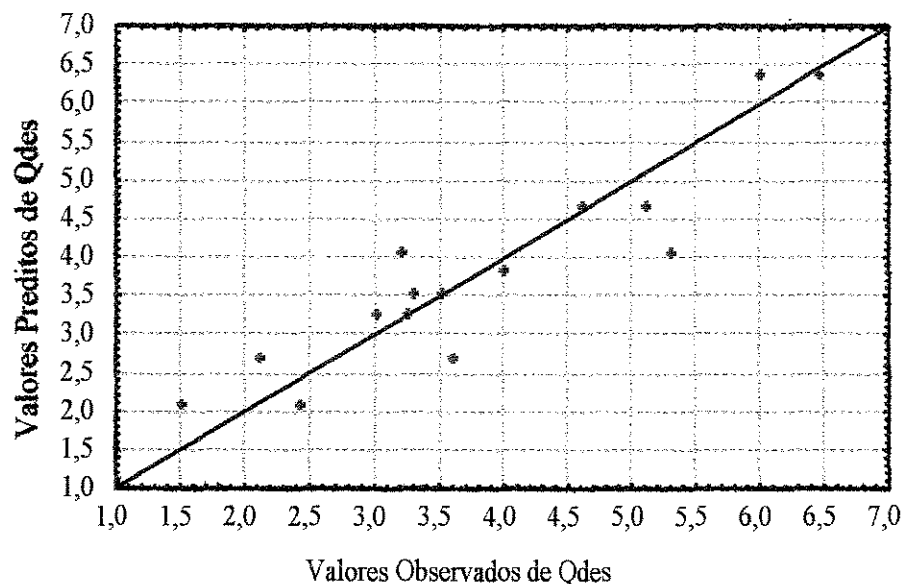


Figura 4.4: Relação entre os valores preditos pelo modelo e os valores observados para o processo de dessorção usando o eluente HCl

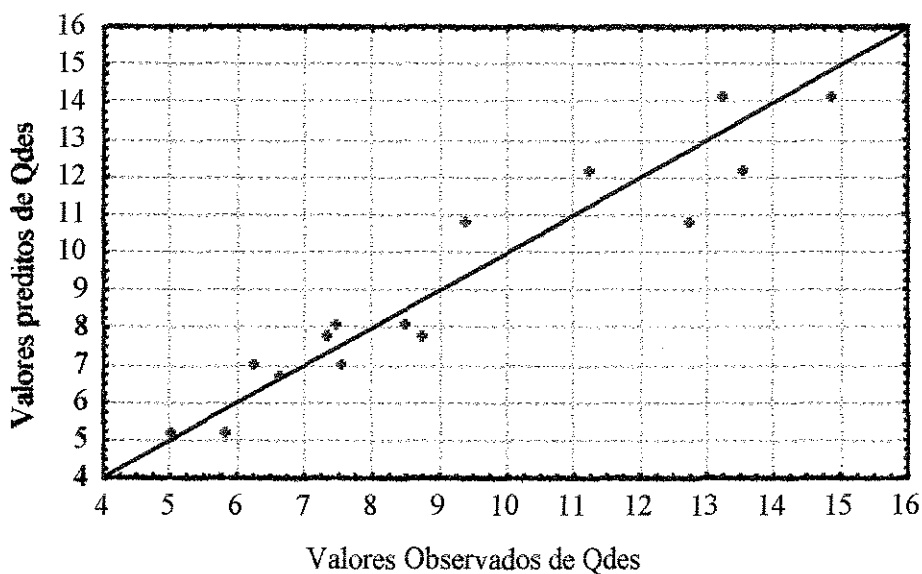


Figura 4.5: Relação entre os valores preditos pelo modelo e os valores observados para o processo de dessorção usando o eluente H_2SO_4

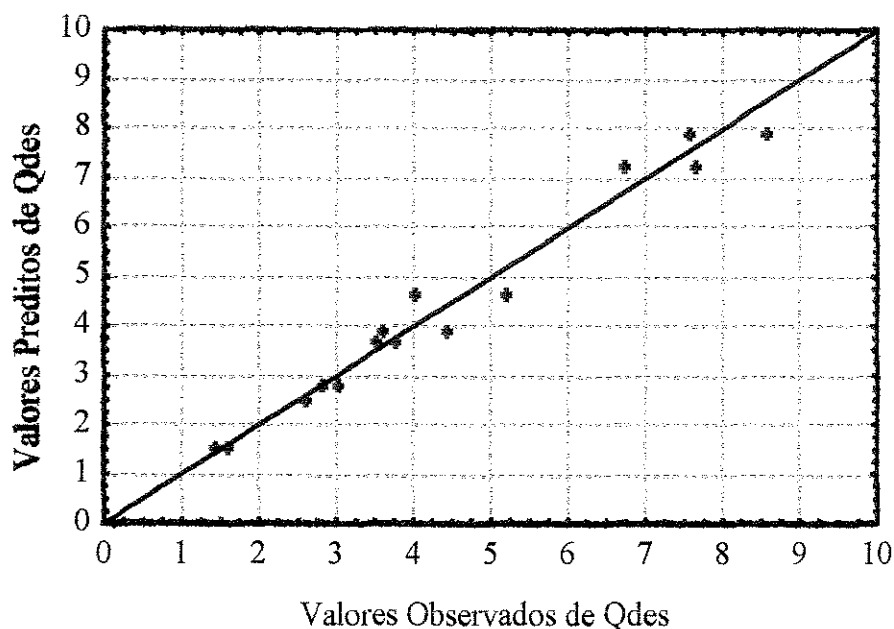


Figura 4.6: Relação entre os valores previstos pelo modelo e os valores observados para o processo de dessorção usando o eluente EDTA

A reta de coeficiente angular unitário representa a igualdade entre os valores, enquanto os pontos assinalados correspondem aos valores observados. A pouca dispersão em torno da reta nos fornece um indicativo da confiabilidade do modelo. Porém, conclusões sobre a validade do modelo só podem ser tomadas fazendo-se a análise da variância dos resultados. As Tabelas de 4.14 a 4.16 apresentam a análise da variância (ANOVA) para os eluentes HCl, H₂SO₄ e EDTA, respectivamente:

Tabela 4.14: Análise de Variância (ANOVA) dos Ensaio para o eluente HCl:

FONTE DE VARIAÇÃO	SOMA QUADRÁTICA (SQ)	GRAUS DE LIBERDADE (GL)	MÉDIA QUADRÁTICA (MQ)
Regressão (R)	24,00	6	4,00
Resíduos (r)	4,40	9	0,50
Falta de ajuste (F _{AJ})	0,40	1	0,40
Erro Puro (EP)	4,00	8	0,50
TOTAL	28,23	15	

Referências citadas na tabela encontram-se no apêndice B

Tabela 4.15: Análise de Variância (ANOVA) dos Ensaio para o eluente H_2SO_4 :

FONTE DE VARIAÇÃO	SOMA QUADRÁTICA (SQ)	GRAUS DE LIBERDADE (GL)	MÉDIA QUADRÁTICA (MQ)
Regressão (R)	131,34	6	22,00
Resíduos (r)	12,60	9	1,40
Falta de ajuste (F_{AJ})	0,46	1	0,46
Erro Puro (EP)	12,14	8	1,52
TOTAL	144,00	15	

Referências citadas na tabela encontram-se no apêndice B

Tabela 4.16: Análise de Variância (ANOVA) dos Ensaio para o eluente EDTA:

FONTE DE VARIAÇÃO	SOMA QUADRÁTICA (SQ)	GRAUS DE LIBERDADE (GL)	MÉDIA QUADRÁTICA (MQ)
Regressão (R)	71,00	6	12,00
Resíduos (r)	2,10	9	0,23
Falta de ajuste (F_{AJ})	0,12	1	0,12
Erro Puro (EP)	2,00	8	0,25
TOTAL	73,10	15	

Referências citadas na tabela encontram-se no apêndice B

Na análise de Variância, a significância estatística da regressão é um parâmetro importante. Se a razão entre a média quadrática devido à regressão (MQ_R) e a média quadrática devido aos resíduos (MQ_r) for superior à distribuição estatística F, no intervalo de confiança desejado, a possibilidade de que o fator estudado seja nulo deve ser descartada. De acordo com a tabelas 4.14 a 4.16 (ANOVA), para cada um dos eluentes tem-se as correlações 4.4, 4.5 e 4.6, respectivamente:

$$MQ_R/MQ_r = 8,00 \quad 4.4$$

$$MQ_R/MQ_r = 15,71 \quad 4.5$$

$$MQ_R/MQ_r = 52,20 \quad 4.6$$

Na distribuição estatística F, considerando 6 graus de liberdade para MQ_R e 9 para MQ_r , num intervalo de confiança de 95% , encontramos o $F_{6,9}= 3,37$ (valor tabelado distribuição F, 95%, $v_1 = 6$ e $v_2 = 9$). Como $MQ_R/MQ_r > F$, a regressão representada pelos modelos para cada um dos eluentes estudados é significativa.

Outro parâmetro observado através da ANOVA é a evidência ou não de falta de ajuste entre os valores previstos e os observados. Isto é feito verificando a relação entre a média quadrática devido à falta de ajuste e a média quadrática devido ao erro puro (MQ_{FAJ}/MQ_{EP}). Quanto maior for esta razão, em relação à distribuição F num intervalo de confiança especificado, maior a tendência do modelo proposto não ajustar bem os valores observados. Assim para os eluentes, HCl, H_2SO_4 e EDTA, temos as correlações 4.7, 4.8 e 4.9, respectivamente:

$MQ_{FAJ}/MQ_{EP} = 0,8$	4.7
$MQ_{FAJ}/MQ_{EP} = 0,31$	4.8
$MQ_{FAJ}/MQ_{EP} = 0,50$	4.9

Na distribuição estatística F, considerando o 1 grau de liberdade para MQ_{FAJ} e os 8 para MQ_{EP} , num intervalo de confiança de 95%, encontramos: $F_{1,8}= 5,32$ (valor tabelado na distribuição F, 95%, $v_1 = 1$ e $v_2 = 8$). Como $MQ_{FAJ}/MQ_{EP} < F$, para todos os modelos não há evidência de falta de ajuste.

Portanto, os modelos de dessorção de cromo fornecidos para cada um dos eluentes mostraram-se significativos e conseguem ajustar bem os valores observados nos ensaios.

4.4 ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS SIGNIFICATIVAS NA QUANTIDADE DE CROMO DESSORVIDO

Para a análise da influência das variáveis concentração do eluente, razão S/L e o tempo do processo de dessorção adotou-se também o estudo destas variáveis utilizando a metodologia de superfície de resposta (ou RSM, Response Surface Methodology).

Esta metodologia de superfície de resposta é uma técnica de otimização baseada no emprego de planejamentos fatoriais, introduzida por Box et al. na década de 50, e que desde então tem sido usada com grande sucesso na modelagem de diversos processos industriais.

A metodologia de superfície de resposta é constituída de duas etapas distintas: modelagem e deslocamento. Essas etapas são repetidas quantas vezes forem necessárias, com o objetivo de atingir uma região ótima (máxima ou mínima) da superfície investigada. A modelagem normalmente é feita ajustando-se modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais obtidos a partir de planejamentos fatoriais. O deslocamento se dá sempre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada.

As superfícies de respostas são construídas mantendo-se uma superfície constante e fazendo-se variar as outras duas. Para auxiliar a visualização destas superfícies, constroem-se as curvas de nível, as quais constituem uma representação bidimensional da superfície modelada, simbolizando linhas em que a resposta é constante.

4.5 - SUPERFÍCIES DE RESPOSTAS E CURVAS DE NÍVEL PARA O PROCESSO DE DESSORÇÃO USANDO O ELUENTE HCl

As Figuras de 4.7 a 4.18 apresentam os resultados experimentais, segundo a aplicação da metodologia das superfícies de respostas, considerando a relação entre as três variáveis significativas, nos seus níveis inferiores e superiores tendo o HCl como eluente.

As Figuras 4.7 e 4.8 mostram os resultados da dessorção do cromo hexavalente com o tempo de 7 horas. Através da análise destas figuras, verificamos que os melhores valores de dessorção são obtidos para valores baixos da variável Razão S/L (2) e altos da concentração do eluente (0,6M), neste caso recomenda-se trabalhar no nível inferior da razão e no nível superior da concentração.

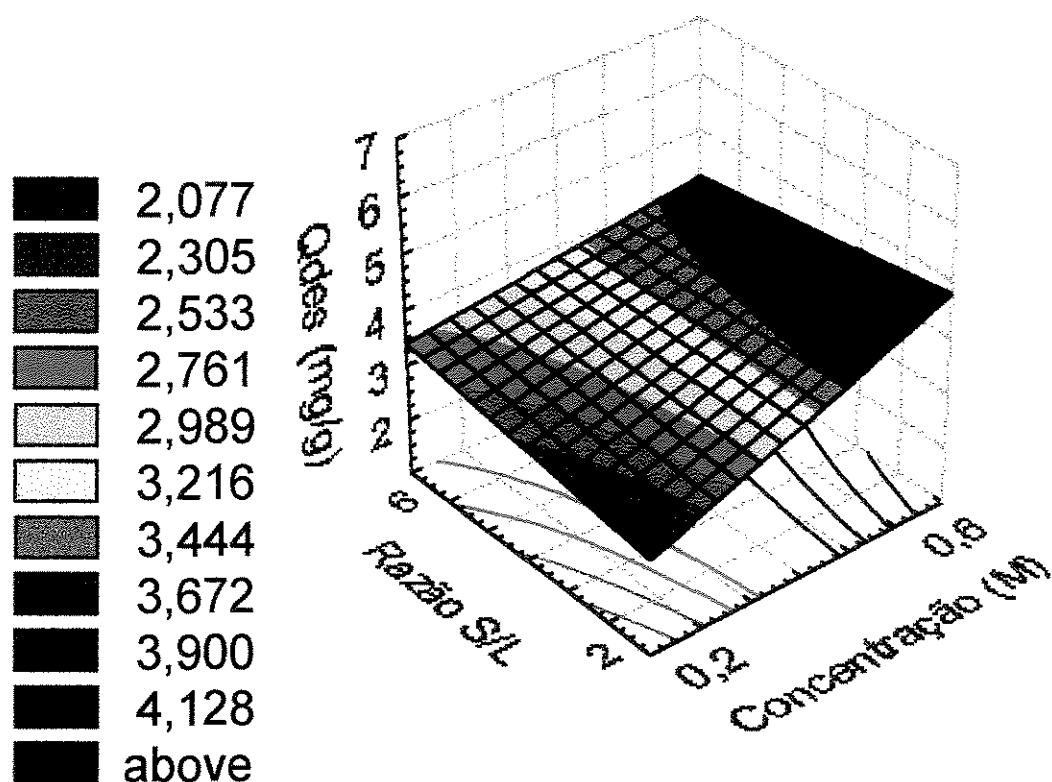


Figura 4.7: Superfície de resposta para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando HCl como eluente considerando o tempo igual a 7 horas.

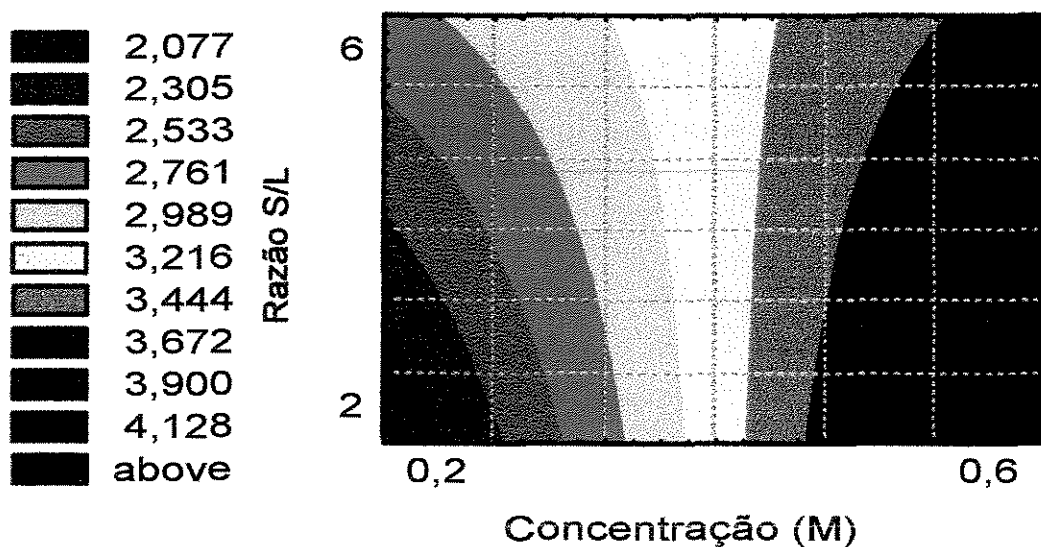


Figura 4.8: Curvas de nível para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando HCL como eluente considerando o tempo igual a 7 horas.

As Figuras 4.9 e 4.10 trazem os resultados para as mesmas variáveis anteriores, sendo que o tempo fixado é de 3 horas. Podemos verificar resultados similares ao anterior ou seja, maiores valores de Q_{des} são obtidos para valores baixos da variável razão S/L e para valores altos da variável concentração do eluente, observa-se ainda que resultados melhores foram obtidos quando a variável tempo foi fixada em 3 horas.

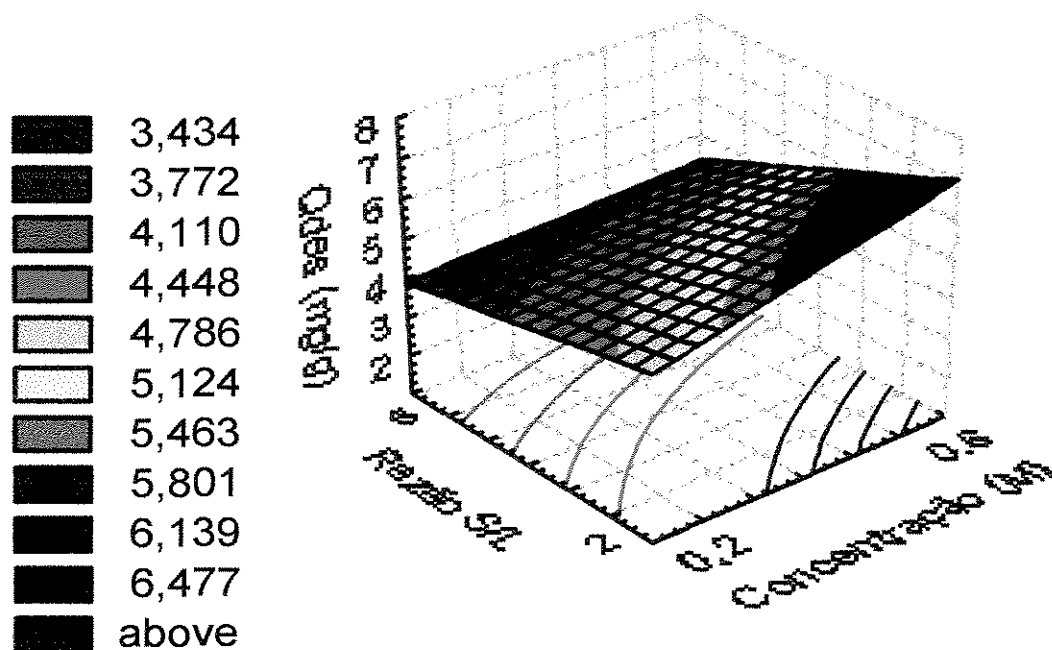


Figura 4.9: Superfície de resposta para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando HCl como eluente considerando o tempo igual a 3 horas.

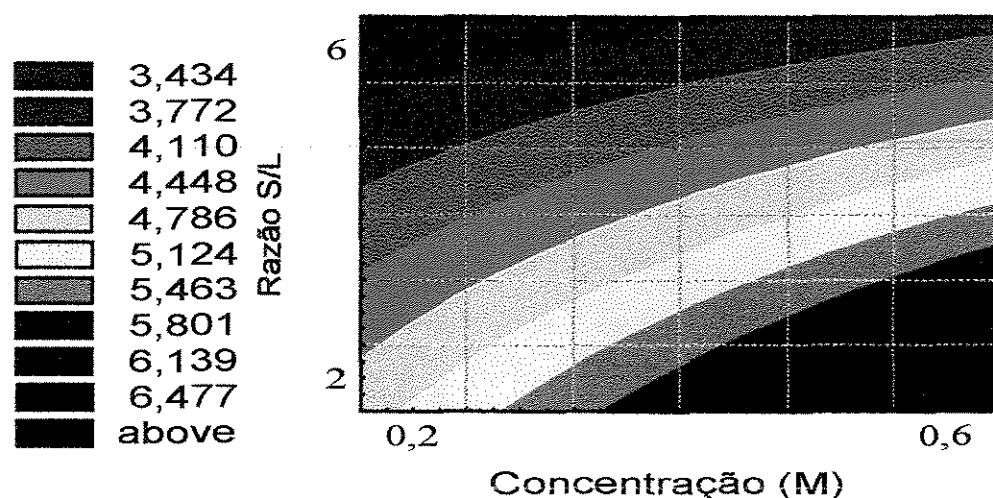


Figura 4.10: Curvas de nível para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando HCl como eluente considerando o tempo igual a 3 horas.

Nas Figuras 4.11 e 4.12 são apresentados os resultados da dessorção do cromo hexavalente conforme varia-se a concentração e o tempo, mantendo-se a razão S/L igual a 6. Observa-se que melhores resultados foram obtidos para valores altos da variável concentração e valores baixos do tempo de dessorção.

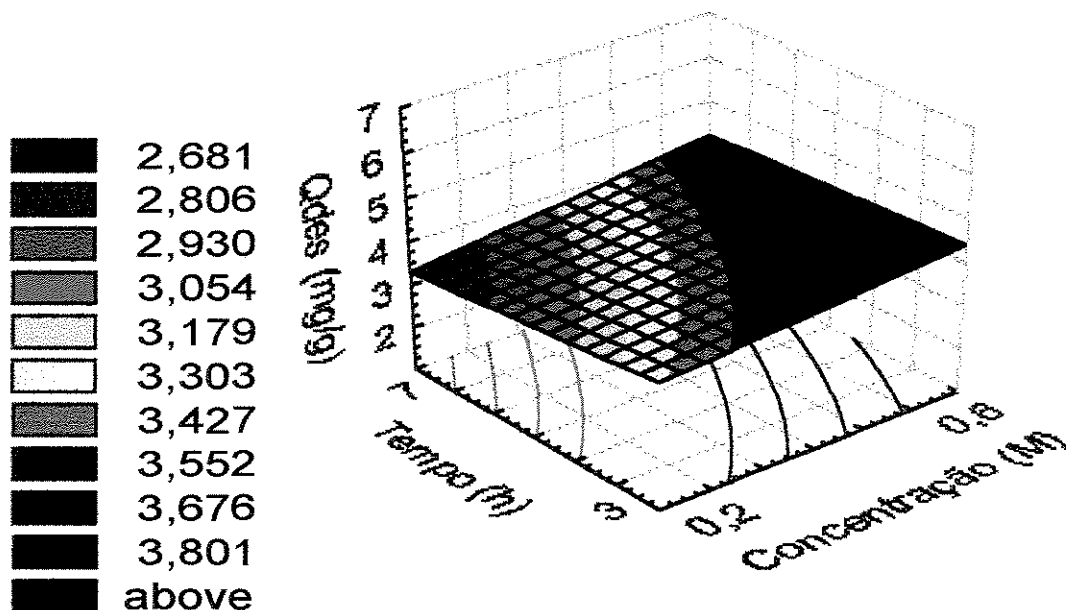


Figura 4.11: Superfície de resposta para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando HCl como eluente considerando a razão S/L igual a 6.

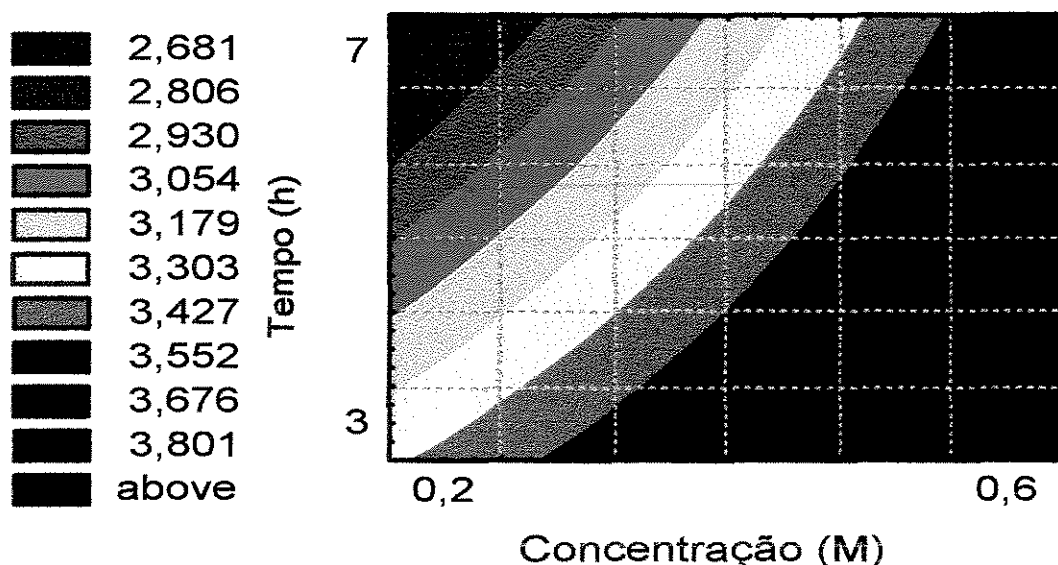


Figura 4.12: Curvas de nível para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando HCl como eluente considerando a razão S/L igual a 6.

Da mesma forma que para as condições experimentais das Figuras 4.11 e 4.12, as Figuras 4.13 e 4.14 mostram os resultados considerando a razão S/L fixa em 2, verificando-se que melhores resultados são obtidos para valores altos da variável concentração do eluente e baixos da variável tempo, evidenciando a importância de se trabalhar no nível superior da concentração e no nível inferior da variável tempo do processo de dessorção.

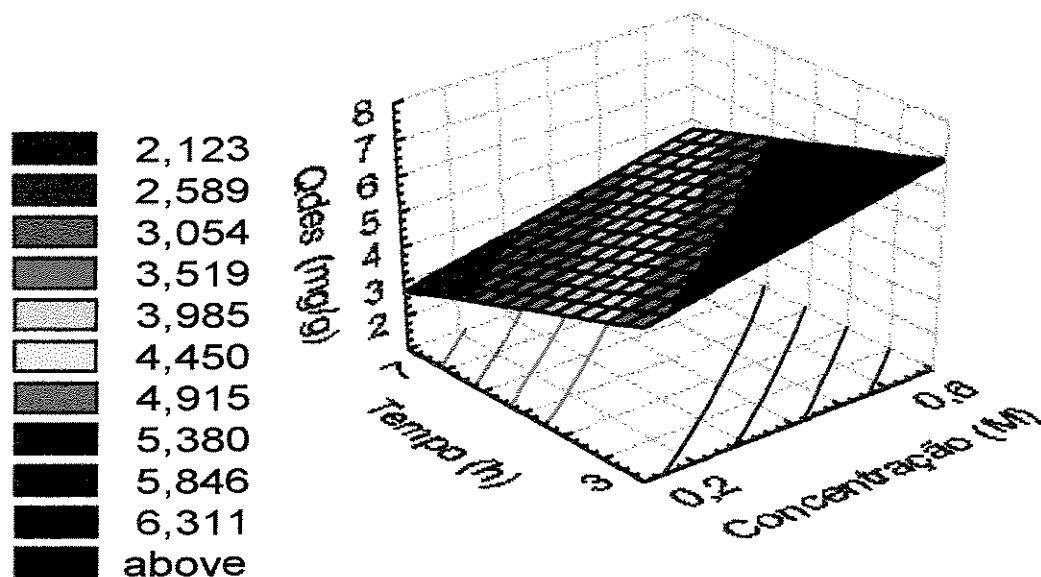


Figura 4.13: Superfície de resposta para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando HCl como eluente considerando a razão S/L igual a 2.

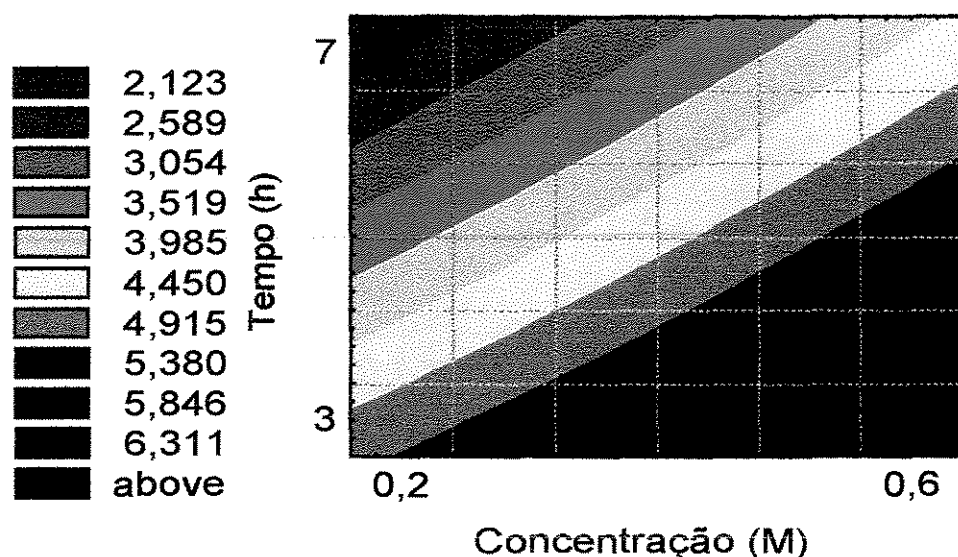


Figura 4.14: Curvas de nível para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando HCl como eluente considerando a razão S/L igual a 2.

As Figuras 4.15 e 4.16 fornecem os resultados da dessorção do cromo hexavalente variando-se os níveis da razão S/L e do tempo, mantendo-se a concentração constante em 0,6 M. Observa-se que melhores resultados de dessorção do cromo são obtidos nos níveis inferiores das variáveis tempo e razão S/L.

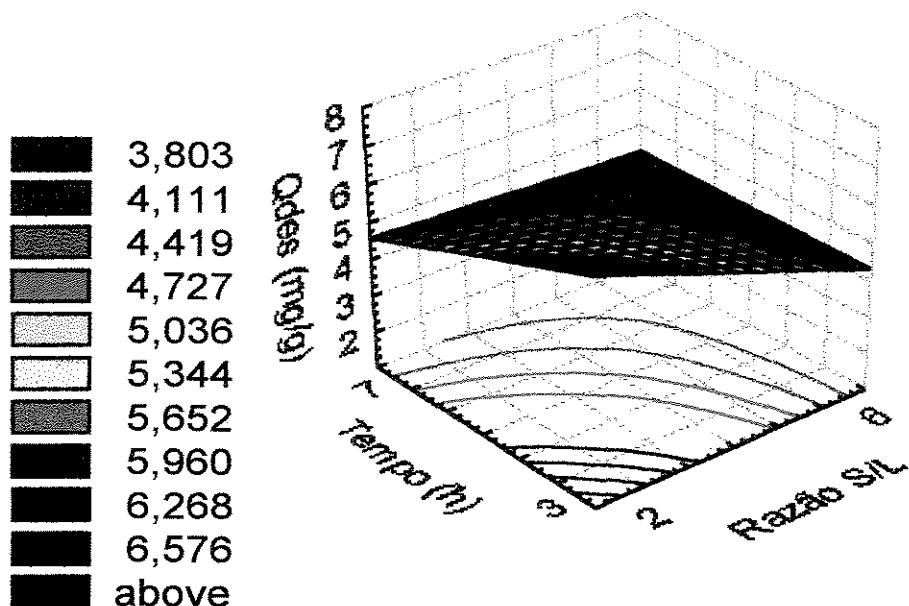


Figura 4.15: Superfície de resposta para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando HCl como eluente considerando a concentração igual a 0,6 M.

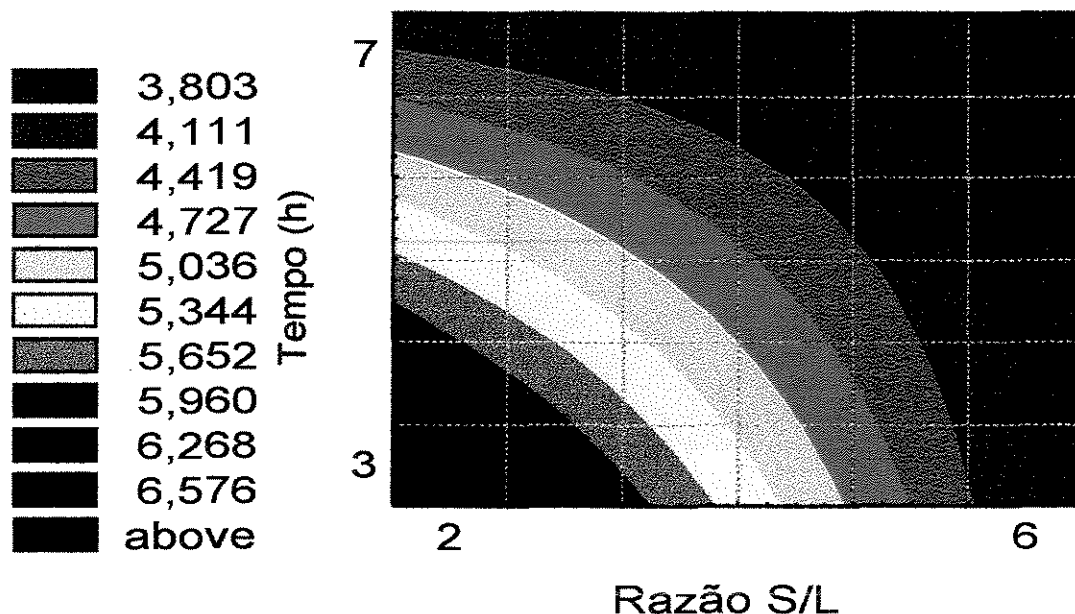


Figura 4.16: Curvas de nível para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando HCl como eluente considerando a concentração igual a 0,6 M.

Finalmente as Figuras 4.17 e 4.18, apresentam os resultados de dessorção, considerando a concentração fixa em 0,2 M frente a variação da razão S/L e do tempo. Observou-se que os melhores resultados de dessorção são encontrados para os níveis inferiores dos dois fatores, tempo e razão S/L, como na condição anterior.

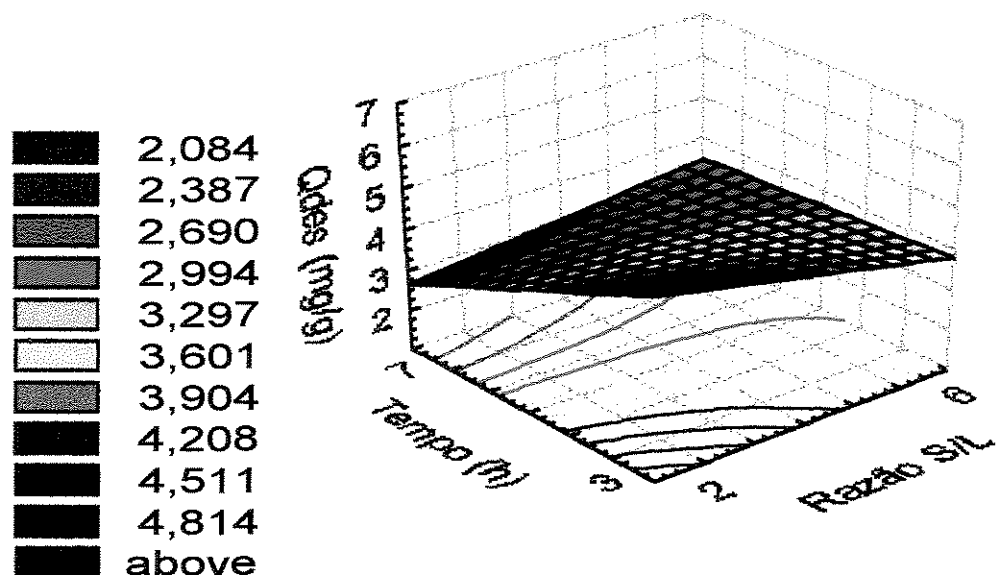


Figura 4.17: Superfície de resposta para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando HCl como eluente considerando a concentração igual a 0,2 M.

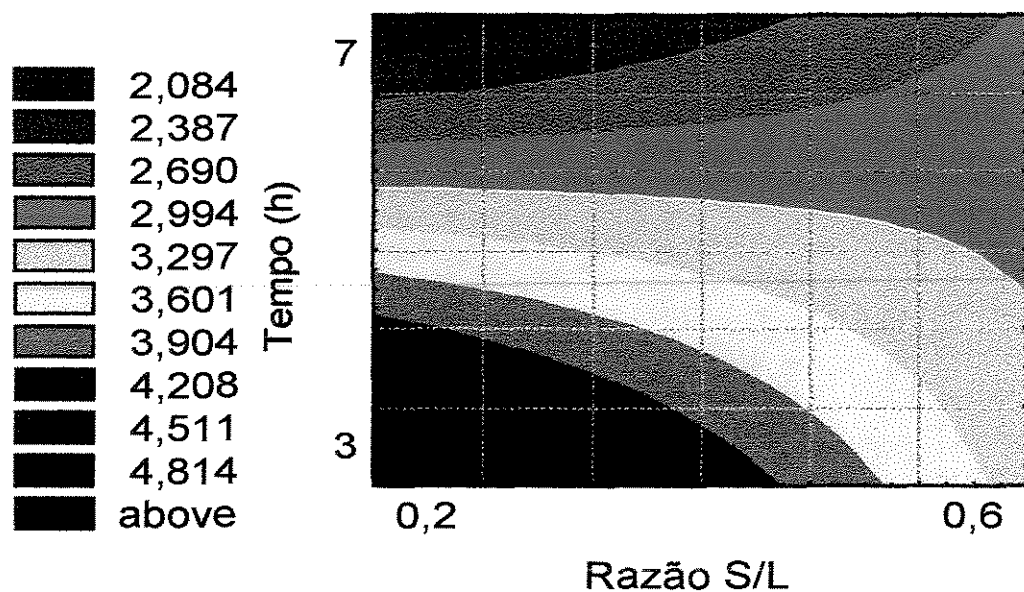


Figura 4.18: Curvas de nível para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando HCl como eluente considerando a concentração igual a 0,2 M.

4.6 - SUPERFÍCIES DE RESPOSTAS E CURVAS DE NÍVEL PARA O PROCESSO DE DESSORÇÃO USANDO O ELUENTE H_2SO_4 .

As Figuras de 4.19 a 4.30 apresentam os resultados experimentais de dessorção de cromo hexavalente, tendo H_2SO_4 como eluente e considerando o estudo das três variáveis significativas, de forma similar ao realizado com o eluente HCl.

Pelas Figuras 4.19 e 4.20 observou-se que usando o eluente H_2SO_4 num tempo constante de 7 horas, valores mais significativos de Q_{des} foram obtidos no nível superior da concentração do eluente e no nível inferior da Razão S/L, embora os resultados nos dois níveis superiores também apresentem condições adequadas.

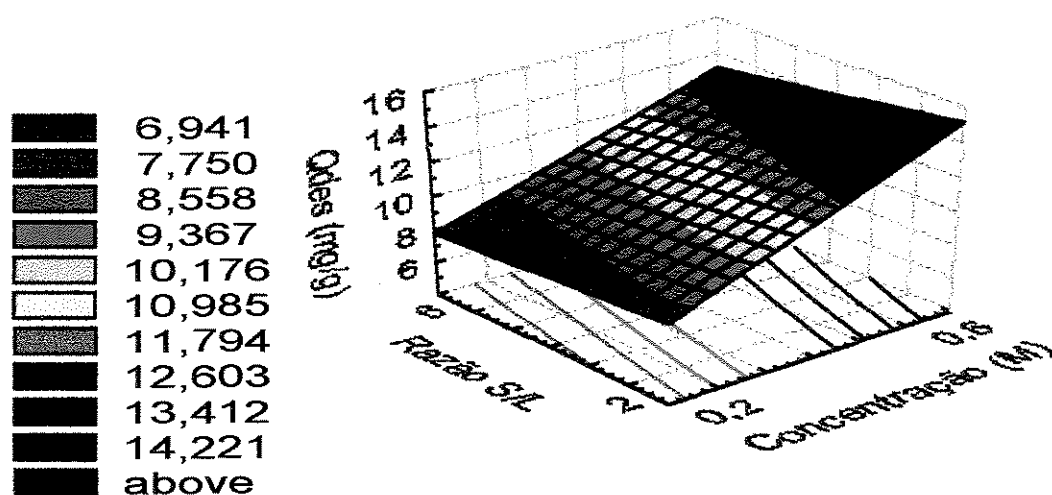


Figura 4.19: Superfície de resposta para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando H_2SO_4 como eluente considerando o tempo igual a 7 horas.

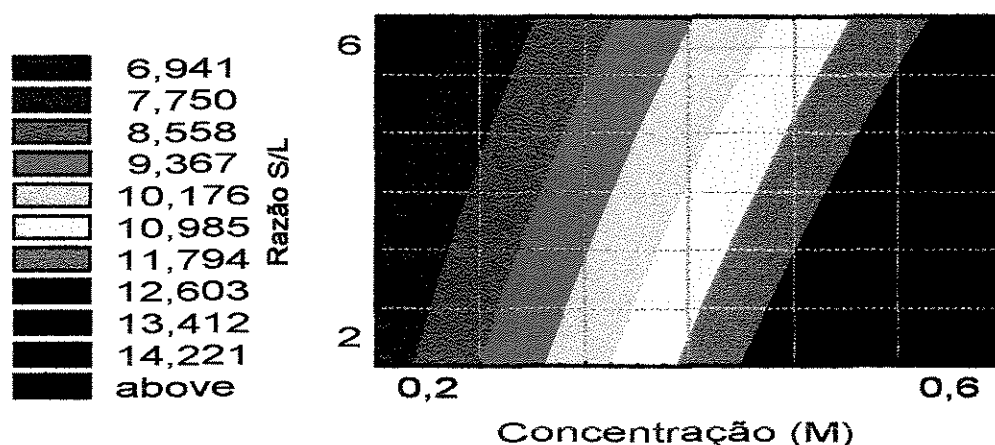


Figura 4.20: Curvas de nível para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando H_2SO_4 como eluente considerando o tempo igual a 7 horas.

Nas Figuras 4.21 e 4.22 são mostrados, para um tempo fixo de dessorção de 3 horas, resultados mais significativos no nível inferior da razão S/L e nível superior da variável concentração do eluente, tendo comportamento similar ao anterior, evidenciando a importância de se trabalhar em concentrações altas do eluente e baixas da variável razão S/L, para promover melhor dessorção num tempo fixo de 3 horas.

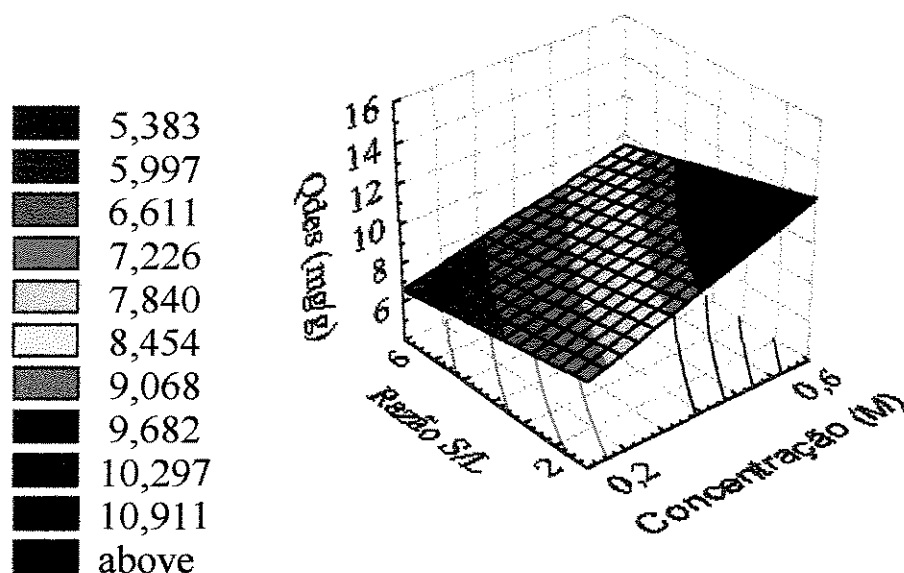


Figura 4.21: Superfície de resposta para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando H_2SO_4 como eluente considerando o tempo igual a 3 horas.

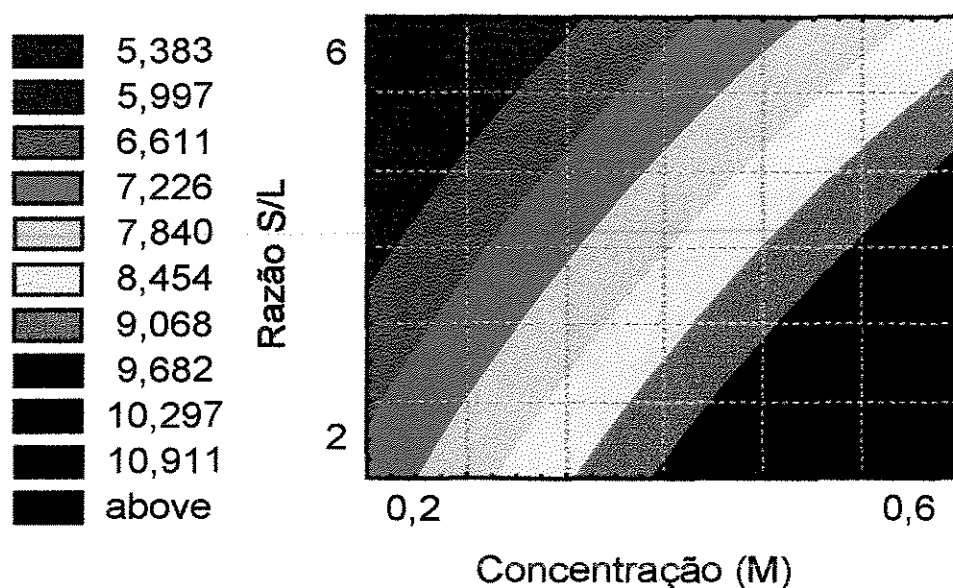


Figura 4.22: Curvas de nível para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando H_2SO_4 como eluente considerando o tempo igual a 3 horas.

Fixando-se a variável razão S/L no seu nível superior 6, observa-se pelas Figuras 4.23 e 4.24 que os melhores resultados de dessorção são obtidos quando se trabalha nos níveis superiores das variáveis tempo de processo e da concentração do eluente.

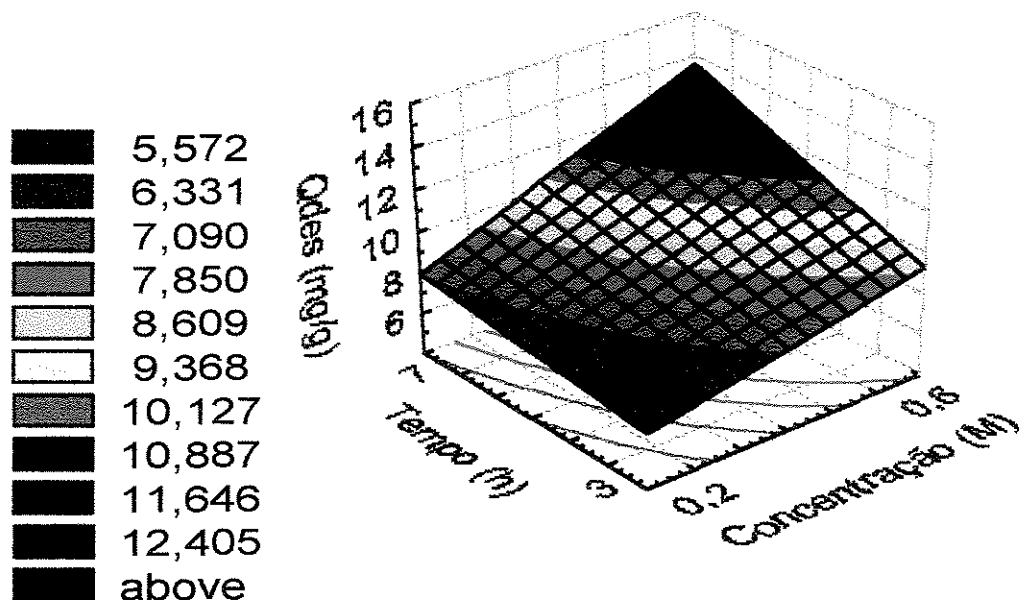


Figura 4.23: Superfície de resposta para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando H_2SO_4 como eluente considerando a razão S/L igual a 6.

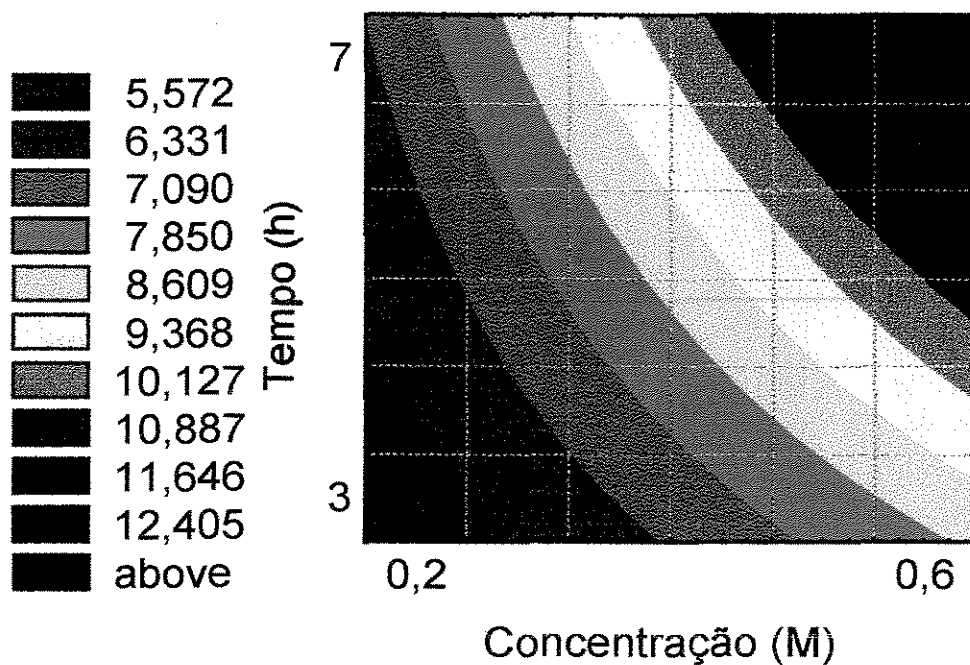


Figura 4.24: Curvas de nível para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando H_2SO_4 como eluente considerando a razão S/L igual a 6.

Observa-se nas Figuras 4.25 e 4.26 que os melhores resultados para o processo de dessorção quando se mantém fixa a variável razão S/L no seu nível inferior 2, são obtidos quando se trabalha nos níveis superiores das variáveis tempo de processo e da concentração do eluente, como verificado anteriormente.

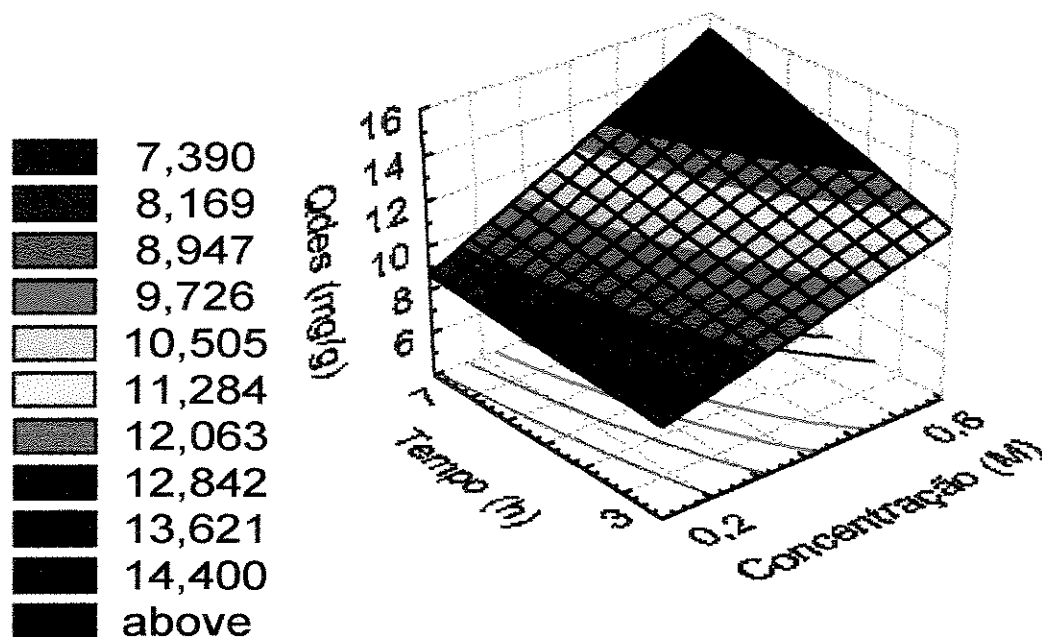


Figura 4.25: Superfície de resposta para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando H_2SO_4 como eluente considerando a razão S/L igual a 2.

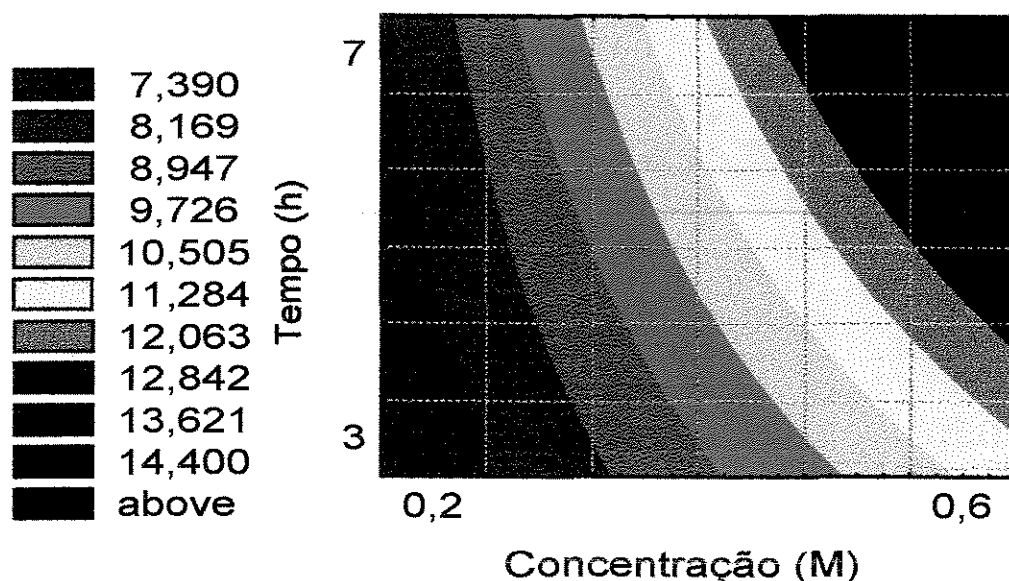


Figura 4.26: Curvas de nível para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando H_2SO_4 como eluente considerando a razão S/L igual a 2.

No caso dos resultados apresentados nas Figuras 4.27 e 4.28 mantendo-se a variável concentração do eluente num valor fixo de 0,6 M, verificou-se que melhores resultados são obtidos quando trabalha-se no nível superior da variável tempo e no nível inferior da razão S/L.

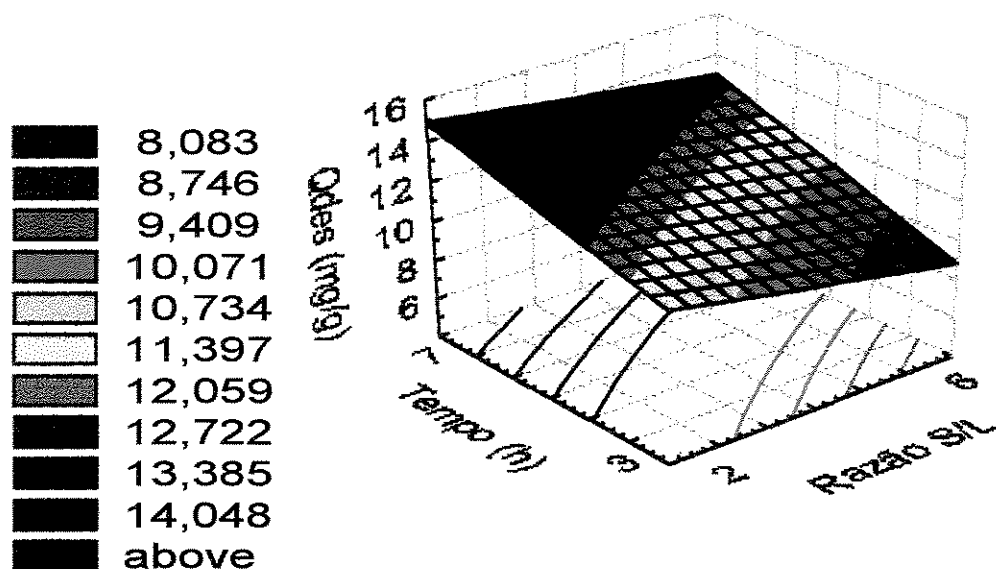


Figura 4.27: Superfície de resposta para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando H_2SO_4 como eluente considerando a concentração igual a 0,6 M.

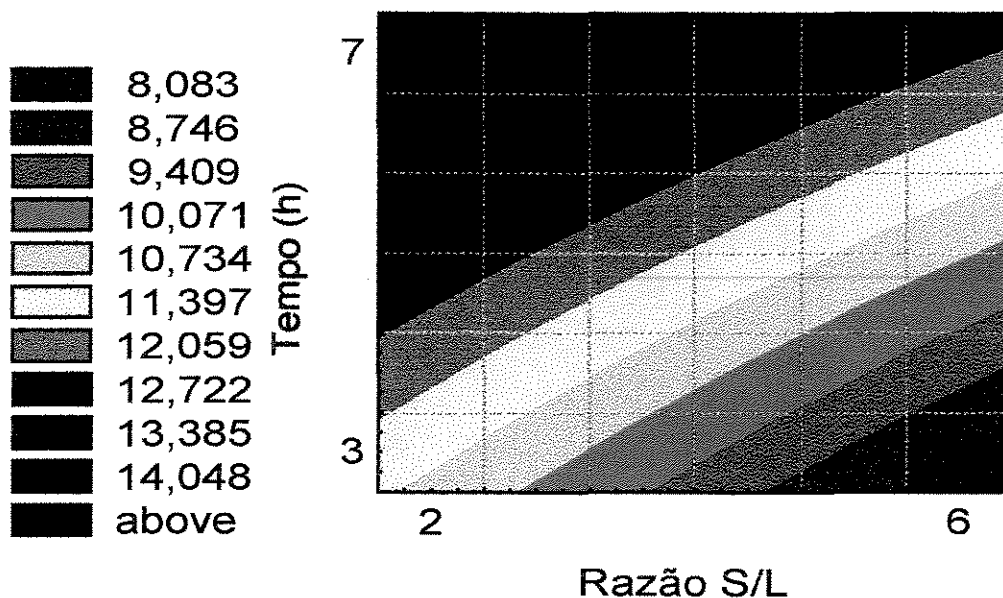


Figura 4.28: Curvas de nível para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando H_2SO_4 como eluente considerando a concentração igual a 0,6 M.

Conforme as Figuras 4.29 e 4.30, observa-se resultados relevantes para toda a faixa de tempo estudada de Qdes, já na análise da variável razão S/L separadamente verifica-se que os melhores resultados estão nos níveis inferiores desta variável. O fator mais significativo neste caso é o tempo, visto que independente do valor da razão S/L, bons resultados são obtidos para toda a faixa de estudada para mantendo-se a concentração fixa de 0,2 M.

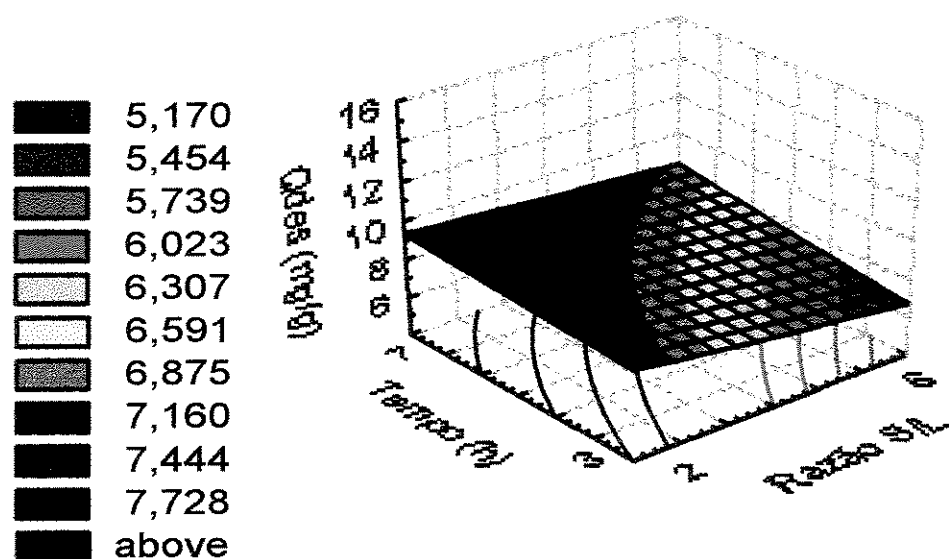


Figura 4.29: Superfície de resposta para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando H_2SO_4 como eluente considerando a concentração igual a 0,2 M.

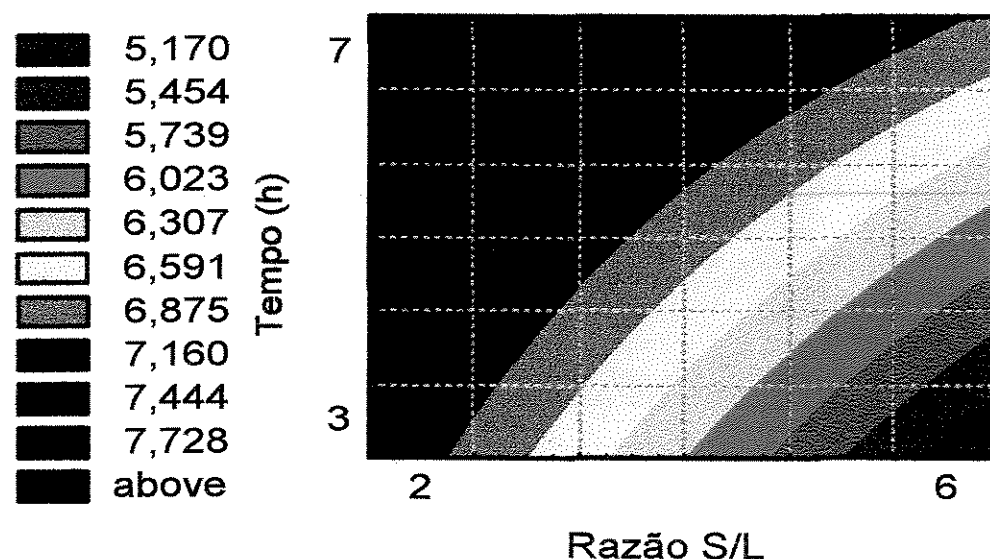


Figura 4.30: Curvas de nível para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando H_2SO_4 como eluente considerando a concentração igual a 0,2 M.

4.7 SUPERFÍCIES DE RESPOSTAS E CURVAS DE NÍVEL PARA O PROCESSO DE DESSORÇÃO USANDO O ELUENTE EDTA.

As Figuras de 4.31 a 4.42 apresentam os resultados experimentais de dessorção de cromo hexavalente, tendo EDTA como eluente e considerando o estudo das três variáveis significativas, de forma similar ao realizado com os eluentes HCl e H₂SO₄.

Pelas Figuras 4.31 e 4.32 observa-se que usando o eluente EDTA num tempo constante de 7 horas, valores mais significativos de Q_{des} foram obtidos no nível superior da concentração do eluente, independentemente da variável razão S/L.

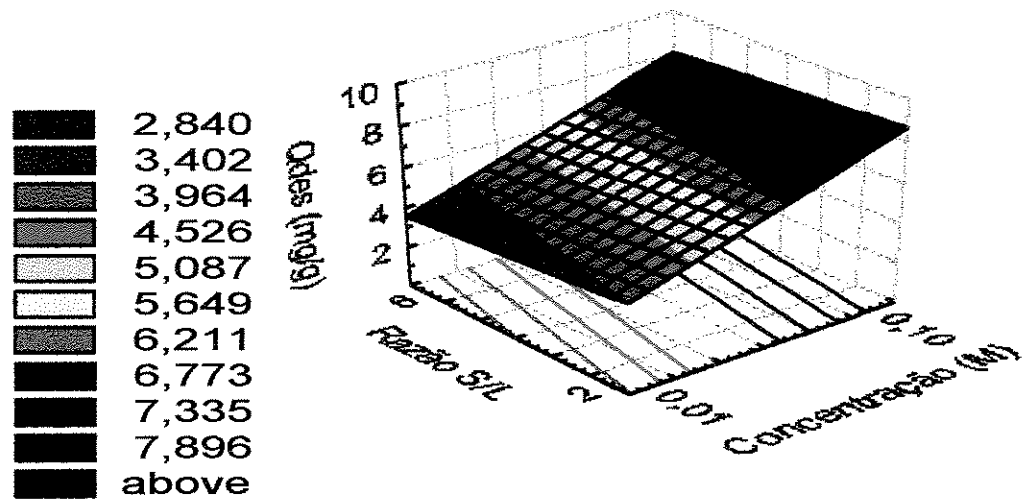


Figura 4.31: Superfície de resposta para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando EDTA como eluente considerando o tempo igual a 7 horas.

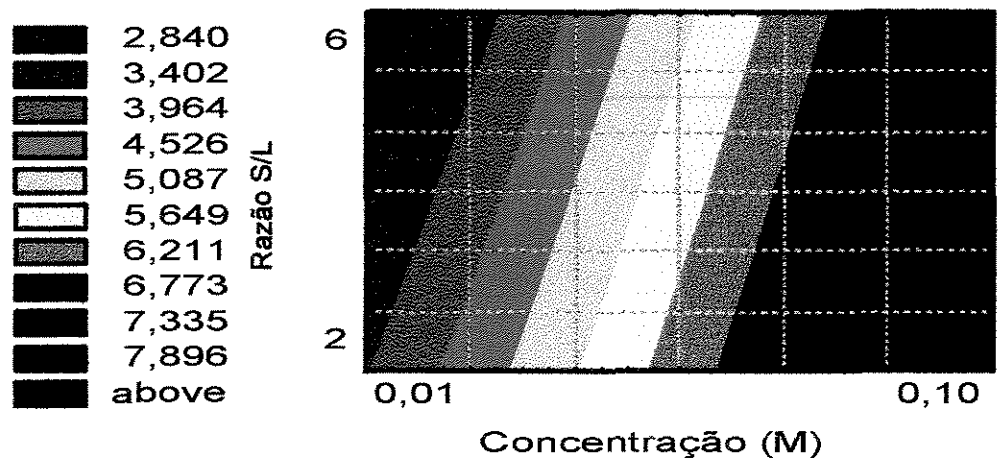


Figura 4.32: Curvas de nível para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando EDTA como eluente considerando o tempo igual a 7 horas.

Nas Figuras 4.33 e 4.34, são apresentados os resultados de dessorção para um tempo fixo de 3 horas. Verifica-se, como anteriormente, que melhores resultados são obtidos para níveis altos da variável concentração, observamos também que estes resultados são obtidos para praticamente toda a faixa de variação da variável razão S/L.

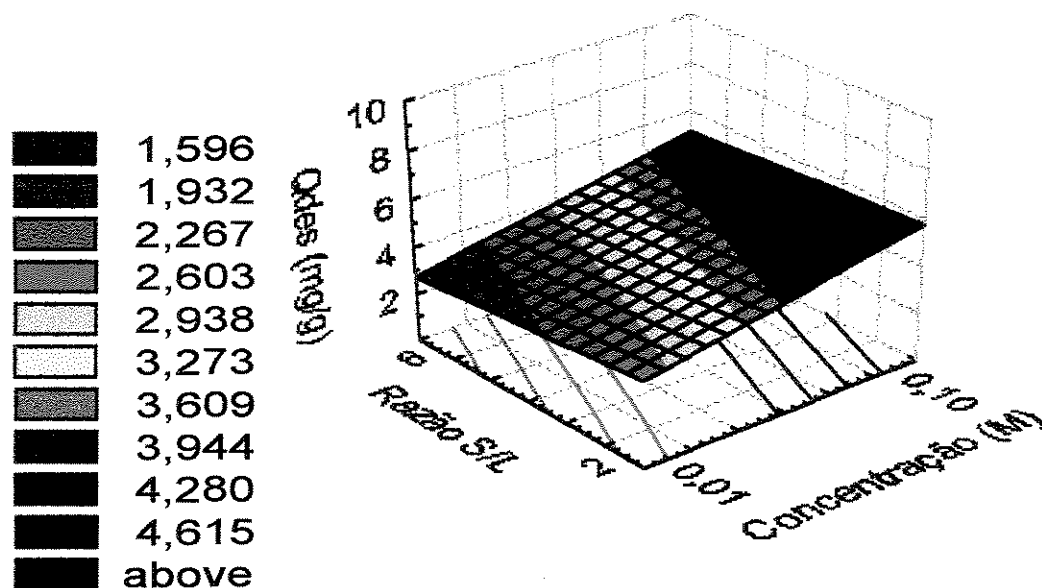


Figura 4.33: Superfície de resposta para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando EDTA como eluente considerando o tempo igual a 3 horas.

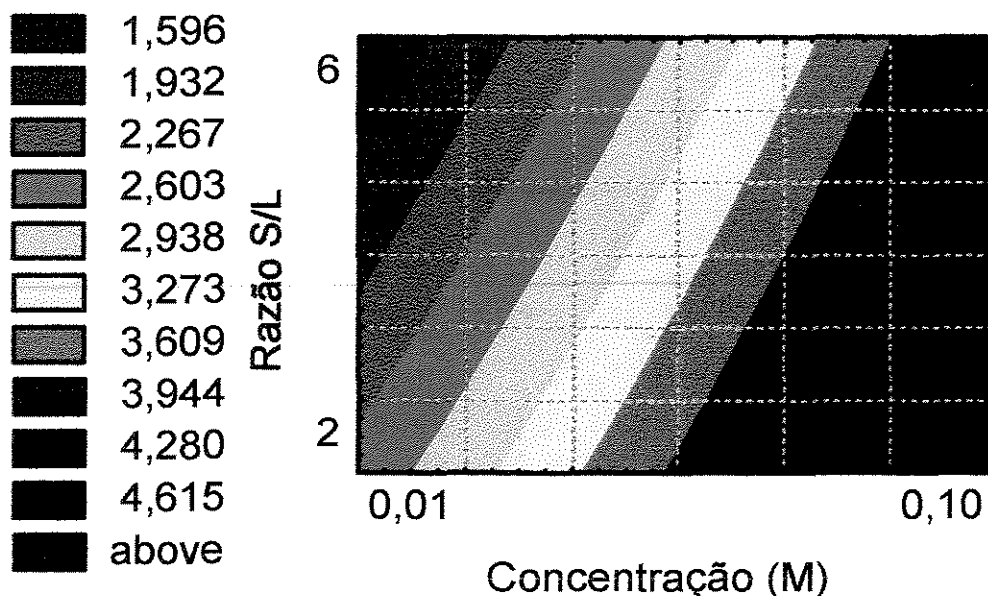


Figura 4.34: Curvas de nível para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando EDTA como eluente considerando o tempo igual a 3 horas.

As Figuras 4.35 e 4.36 fornecem os resultados da dessorção do cromo hexavalente variando-se os níveis do tempo de dessorção e da concentração do eluente, mantendo-se razão S/L constante em 2, observa-se que melhores resultados de dessorção do cromo são obtidos nos níveis superiores das variáveis tempo e concentração do eluente.

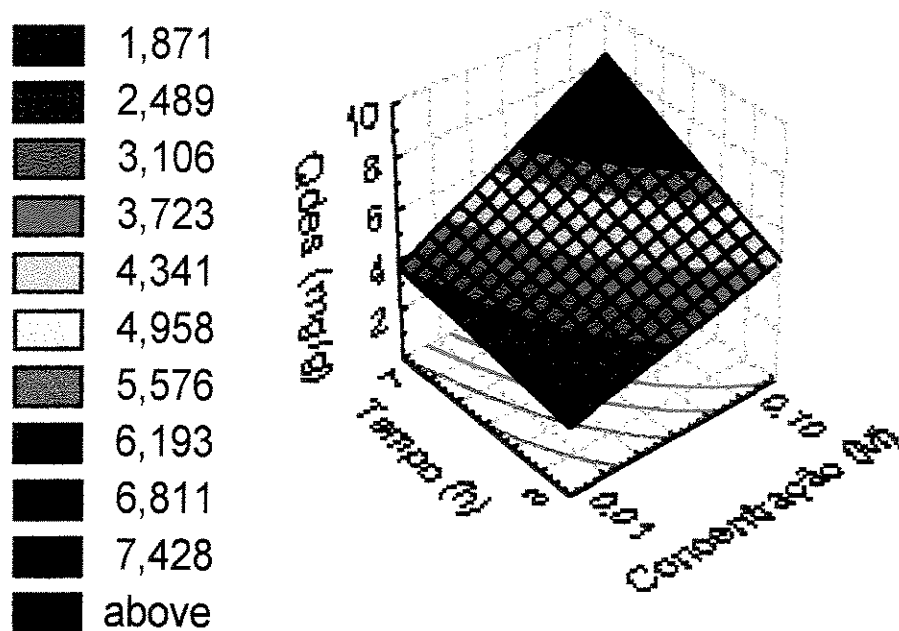


Figura 4.35: Superfície de resposta para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando EDTA como eluente considerando a razão S/L igual a 6.

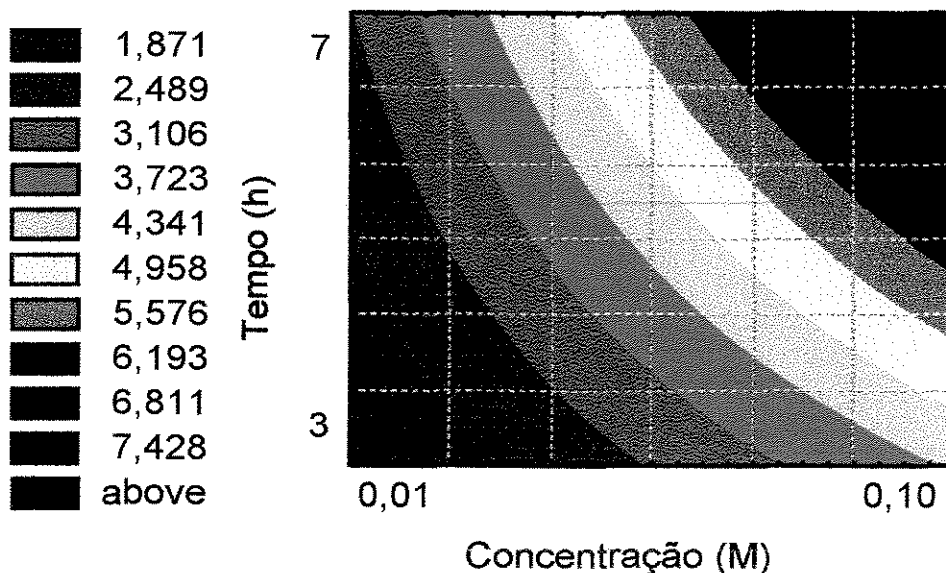


Figura 4.36: Curvas de nível para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando EDTA como eluente considerando a razão S/L igual a 6.

Nas Figuras 4.37 e 4.38 são mostrados, para uma razão S/L igual a 2, que resultados mais significativos foram obtidos para os níveis superiores das variáveis tempo e concentração do eluente, tendo comportamento similar ao anterior.

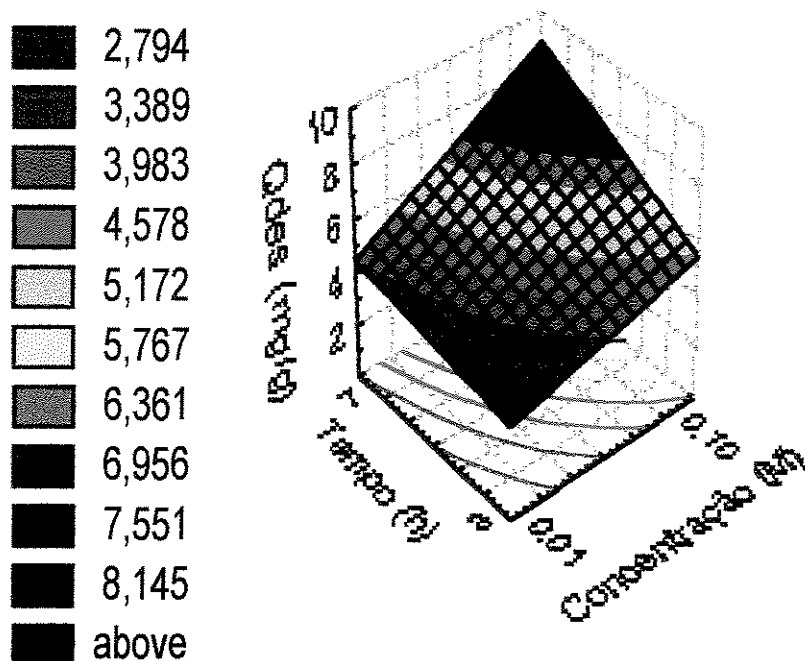


Figura 4.37: Superfície de resposta para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando EDTA como eluente considerando a razão S/L igual a 2.

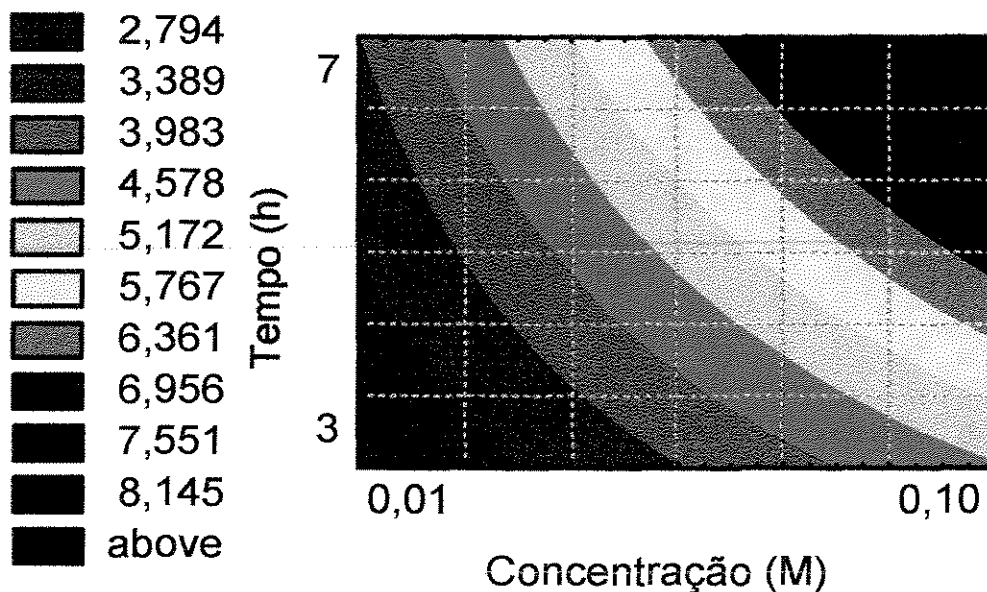


Figura 4.38: Curvas de nível para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando EDTA como eluente considerando a razão S/L igual a 2.

Fixando-se a variável concentração do eluente em 0,1 M, foi observado pelas Figuras 4.39 e 4.40 que os melhores resultados de dessorção são obtidos quando se trabalha no nível superior do tempo para toda a faixa da razão estudada.

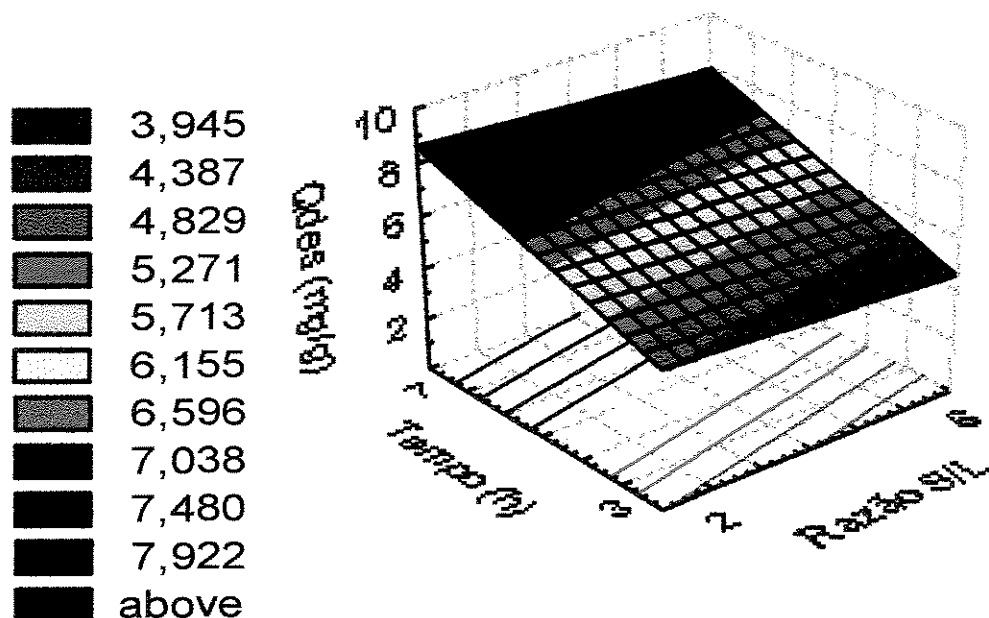


Figura 4.39: Superfície de resposta para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando EDTA como eluente considerando a concentração igual a 0,10 M.

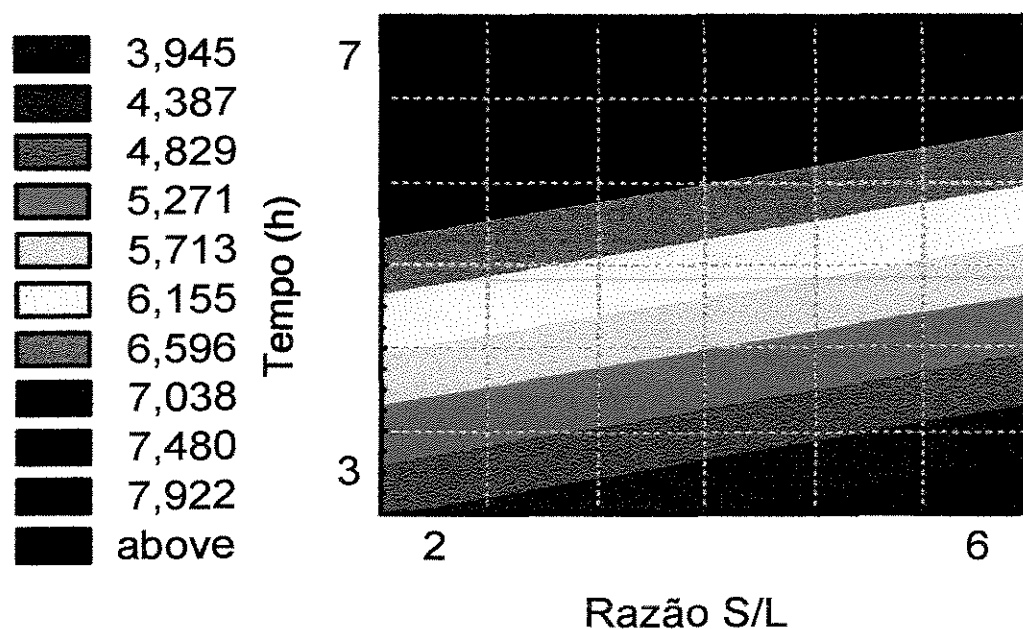


Figura 4.40: Curvas de nível para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando EDTA como eluente considerando a concentração igual a 0,1M.

Observa-se nas Figuras 4.41 e 4.42 que os melhores resultados para o processo de dessorção quando se mantém fixa a variável concentração 0,01 M são obtidos para valores altos da variável tempo e baixos da razão S/L; evidenciando assim a importância de se trabalhar no nível superior da variável tempo e com um volume maior do eluente.

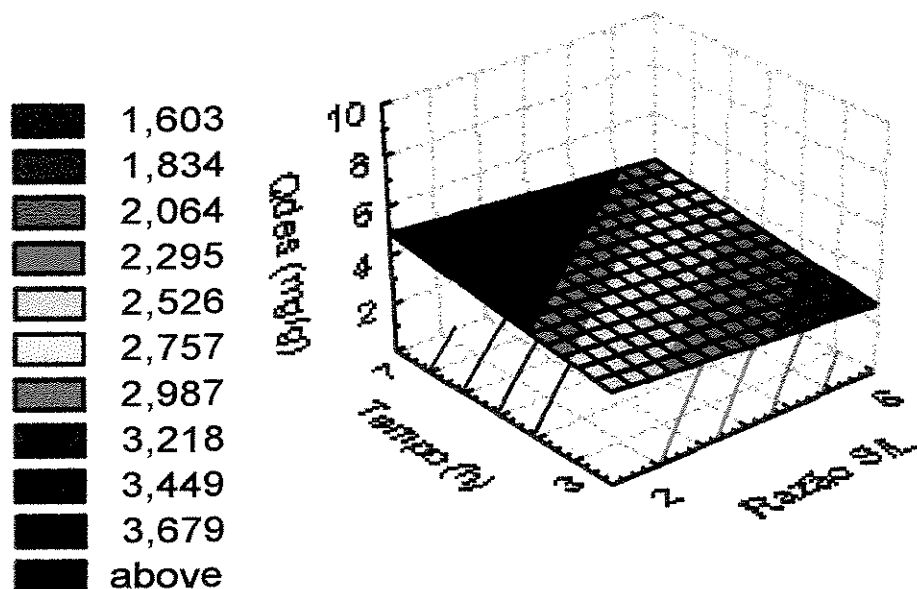


Figura 4.41: Superfície de resposta para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando EDTA como eluente considerando a concentração igual a 0,01 M.

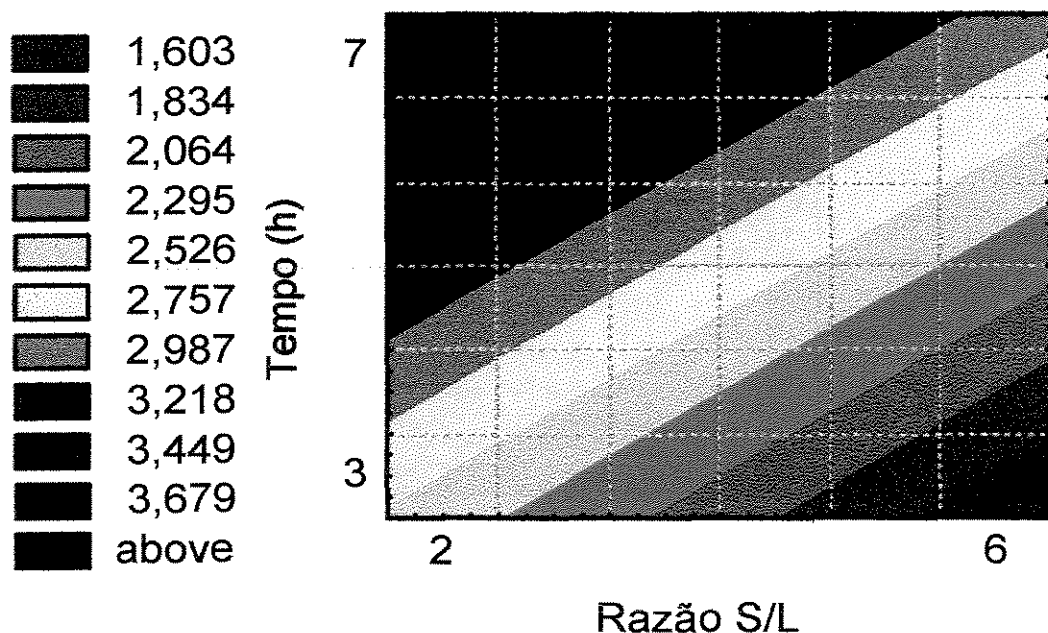


Figura 4.42: Curvas de nível para o processo de dessorção de cromo hexavalente usando EDTA como eluente considerando a concentração igual a 0,01 M.

Através da técnica de otimização de Superfície de Resposta baseada no emprego de planejamentos fatoriais usada para avaliar três variáveis do processo de dessorção de cromo hexavalente, foi possível verificar as melhores faixas para se trabalhar com os três eluentes utilizados, o HCl, o H₂SO₄ e o EDTA como apresentado na Tabela 4.17:

Tabela 4.17: Condições de processos mais favoráveis à dessorção de cromo hexavalente, para os três eluentes:

ELUENTES	CONCENTRAÇÃO (M)	RAZÃO S/L (mg/mL)	TEMPO (h)
HCl	= 0,6	≤ 2	≤ 3
H ₂ SO ₄	≥ 0,6	= 2	≥ 7
EDTA	≥ 0,1	= 2	≥ 7

Pela Tabela 4.17, são apresentados as condições mais favoráveis à dessorção de cromo hexavalente, para os três eluentes. Os melhores resultados de Qdes são obtidos para valores da variável razão S/L menores ou iguais a 2, ou seja para o nível inferior que analisamos, ao contrário do que em geral é observado na literatura onde os melhores resultados são encontrados para valores superiores da razão S/L. Caso considerássemos como resposta do nosso planejamento a percentagem de cromo dessorvido, verificaríamos resultados semelhantes, contudo essa avaliação não é viável para nosso estudo devido o nosso interesse em avaliar a capacidade de nossa biomassa, ou seja um valor absoluto e não apenas um valor relativo, como é o caso da avaliação da percentagem de cromo dessorvida.

4.8 - OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE DESSORÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE

Com o objetivo de otimizar o processo de dessorção de cromo hexavalente, foram realizados mais nove ensaios de adsorção conforme a metodologia apresentada no tópico 3.2.2, para que fosse possível promover a dessorção do cromo aprisionado usando as melhores condições obtidas através dos planejamentos realizados, a Tabela 4.18 apresenta os resultados do processo de adsorção para o cromo hexavalente, para os três eluentes estudados.

Tabela 4.18: Resultados experimentais das concentrações de cromo hexavalente obtidos no processo de adsorção

Ensaio	C_i (mg/L)	C_f (mg/L)	$C_i - C_f$ (mg/L)	Q_{ads} (mg/g)	%Ads adsorção
1	525,00	225,00	300,00	100,00	57,14
2	540,60	215,00	325,60	108,50	60,00
3	541,80	214,00	328,00	109,30	60,54
4	548,60	222,65	326,00	108,65	59,40
5	562,00	234,40	327,60	109,00	58,30
6	549,00	192,40	314,60	105,00	57,30
7	540,70	2209,40	331,30	110,40	61,30
8	552,30	225,00	327,30	109,00	59,30
9	542,80	212,00	331,00	110,30	61,00

1-3 : HCl

4-6 : H_2SO_4

7-9 : EDTA

Os ensaios para a otimização do processo de dessorção foram realizados de acordo com a metodologia apresentada no tópico 3.2.3.1.

Os resultados obtidos para as análises de cromo total, para os três eluentes estudados, encontram-se na Tabela 4.19. Foram usados três tempos de processo para cada eluente, e o volume de eluente utilizado para cada ensaio foi de 100 ml.

Tabela 4.19: Resultados experimentais das concentrações de cromo total obtidos no processo de adsorção e dessorção

Tempo (h)	C_i (mg/L)	C_f (mg/L)	$C_i - C_f$ (mg/L)	Q_{ads} (mg/g)	%Ads adsorção	C_{des} (mg/L)	Q_{des} (mg/g)	% Des dessorção
0,5	642,25	370,00	256,25	130,60	28,20	10,85	7,25	5,55
1	678,50	390,50	328,25	134,60	34,34	12,00	8,00	5,95
2	671,00	297,00	304,50	131,50	33,00	14,20	9,50	7,22
5	659,50	382,00	275,25	112,25	29,35	30,85	20,56	18,32
10	685,00	281,25	307,25	92,50	32,00	41,34	27,60	29,85
24	687,25	350,5	317,00	94,17	34,00	42,02	28,00	29,75
5	677,75	395,25	343,25	124,70	36,25	43,00	28,70	23,00
10	696,50	304,75	323,50	90,75	35,60	45,00	30,00	33,06
24	676,00	281,50	342,75	96,00	36,00	75,00	50,00	52,10

1-3 : HCl

4-6 : H_2SO_4

7-9 : EDTA

Analisando os resultados apresentados na Tabela 4.19 verificamos que o eluente EDTA apresentou os melhores resultados de dessorção do cromo hexavalente aprisionado. Verificamos uma capacidade máxima de dessorção de 50 mg/g, ou seja conseguimos dessorver 50 mg de cromo por grama de biomassa e uma porcentagem de dessorção de aproximadamente 52 %. Para o eluente HCl não obtivemos resultados mais significativos ao trabalharmos de acordo com as melhores condições indicadas pelo planejamento. Já para o eluente H₂SO₄ observamos uma melhora sensível dos resultados, uma vez que a máxima capacidade encontrada durante a realização do planejamento tinha sido de 14,5 mg/g e durante a etapa de otimização atingimos 28,0 mg/g, para 24 horas de processo.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizado estudo experimental do processo de dessorção de cromo em algas marinhas, no caso a *Sargassum sp.* Coletada na região de São Sebastião – SP, após ter sido submetida ao processo de bioissorção de cromo. Foram efetuados testes com três eluentes, o HCl, H₂SO₄ e EDTA. O desenvolvimento do trabalho utilizou a técnica do planejamento experimental através do uso de planejamentos fatoriais 2³ e avaliou a influência de três fatores no processo de dessorção. Esses fatores foram, com base nas informações da literatura, a concentração do eluente, a razão S/L e tempo de processo.

De acordo com os resultados obtidos pode-se concluir que para os três eluentes as três variáveis avaliadas mostraram-se significativas, e que dois dos eluentes testados (HCl e EDTA) também apresentaram interação significativa entre os fatores avaliados, para o HCl foi observado interação significativa entre a razão e o tempo de processo, já para o eluente EDTA a interação existente entre a concentração do eluente e tempo do processo mostrou-se significativa, conforme apresentado nas figuras 4.1 e 4.3 .

Os modelos de dessorção para os três eluentes analisados (HCl, H₂SO₄ e EDTA) mostraram-se significativos, mas apenas os modelos encontrados para os eluentes H₂SO₄ e para EDTA podem ser usados para fazer previsões uma vez que abrangem uma grande faixa de variação para os fatores estudados, no entanto todos ajustam bem os valores observados nos ensaios, conforme apresentado e discutido no tópico 4.3.1.

Através do uso da técnica de metodologia de superfície de resposta foi observado para o eluente HCl que melhores resultados de dessorção de cromo foram obtidos quando se trabalha em valores baixos das variáveis razão S/L e tempo de processo. Para o eluente H₂SO₄ os melhores resultados foram obtidos para valores altos das variáveis concentração do eluente e tempo de processo, de maneira similar para o eluente EDTA resultados mais significativos foram observados para os níveis superiores das variáveis tempo e concentração do eluente para uma razão S/L fixa de 2. Esses resultados estão apresentados nas figuras 4.15 e 4.16 para o HCl, 4.25 e 4.26 para o H₂SO₄, 4.37 e 4.38 para o EDTA.

Foi observado para o processo de adsorção realizado uma porcentagem média de adsorção de 67%, para todos ensaios que serviram de base para o processo de dessorção de cromo hexavalente, usando a técnica de planejamentos fatoriais.

Analizando os fatores escolhidos e a faixa de otimização estudada verificamos que o eluente EDTA foi mais adequado para promover a dessorção do cromo retido na alga em estudo. Com a utilização do mesmo obtivemos uma capacidade de dessorção máxima de aproximadamente 50 mg/g, ou seja conseguimos dessorver 50 mg de cromo por grama de biomassa e uma porcentagem de dessorção máxima de 52%.

SUGESTÕES

Como recomendação para contribuição no estudo do processo de dessorção de cromo em algas marinhas provenientes do processo de bioadsorção, sugerimos:

- Avaliar novas condições de processo visando uma melhor otimização da eficiência da dessorção do cromo aprisionado para cada um dos eluentes testados;
- Desenvolver estudo relativo a degradação física, química e bioquímica da biomassa;
- Realizar o processo de dessorção em sistema contínuo utilizando as melhores condições observadas através do planejamento e analisando a influência das variáveis operacionais;
- Estudo do ciclo de reutilização da biomassa no processo de bioadsorção/dessorção;
- Analisar o efeito da secagem da alga no rendimento do processo, e
- Utilizar outras espécies de algas e de eluentes para comparar capacidades de adsorção e dessorção de cada espécie.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCE AND DISEASE REGISTRY (ASTDR) 1993 apud DI IGLIA, ROSANA APARECIDA. *A redução de Cr(VI) sobre carbono vítreo reticulado: ensaios preliminares de remoção eletrolítica*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1997. Dissertação (mestrado).

ALDOR, Ilana, FOUREST, Eric & VOLESKY, B. Desorption of Cadmium from Algal Biosorbent. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 73: 516-522, 1995.

AMARAL, S. T. e De LUCA, S. J., "Remoção de Cromo (VI) por adsorção em coque poroso", *Ciência e Cultura*, vol. 37, n. 9, pp. 789-791, 1985.

ANDRADE, RITA DE CÁLIA DOS SANTOS. *Remoção de Cr(VI) de soluções utilizando argilas aniônicas tipo hidrotalcita*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1997. Dissertação (mestrado).

ATKINS, E. D. e HAWLEY, J. R., *Sources of Metals and Metal Levels in Municipal Waste Waters*, Research Report 80, Environment Canada, Ottawa, 1978.

AWWA, 1990 apud PEREIRA, ELCY DE SOUZA. *Emprego de fluorescência de raios x por dispersão de energia na determinação de cromo III e cromo VI em águas naturais*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1998. Dissertação (mestrado).

BACCAN, N.; CADORE, S.; *Introdução à espectrometria de Absorção Atômica*, 1993 apud WIDNER, ROSIVÂNIA CRISTINA. *Desenvolvimento de uma célula eletrolítica com catodo poroso para remoção de chumbo em descartes aquosos*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1995. Dissertação (mestrado).

BACCAN, N.; CADORE, S.; *Introdução à espectrometria de Absorção Atômica – Chama, Hidretos, Forno de Grafite*, 1994 apud LANZA, MARCOS R. DE VASCONCELOS. *Desenvolvimento de um Processo para a Remoção Eletrolítica de Zinco em Efluentes Aquosos*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1997. Dissertação (mestrado).

Referências Bibliográficas

BARROS NETO, B. N.; SCARMINIO, I. P.; BRUNS, R. E., Planejamento experimental e otimização de experimentos, 3ª ed., UNICAMP, 1995.

BEATY, R. D.; KERBER, J. D.; Concepts, Instrumentation and Tecniques in Atomic Absorption Spectrophotometry – PERKIN ELMER, 1993 apud LANZA, MARCOS R. DE VASCONCELOS. *Desenvolvimento de um Processo para a Remoção Eletrolítica de Zinco em Efluentes Aquosos*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1997. Dissertação (mestrado).

BLEAM, W. F. e McBRIDE, M. B., J. Colloid Interface Sci., vol. 110, pp. 335, 1986.

BOSE, M., 1954 apud ANDRADE, RITA DE CÁZIA DOS SANTOS. *Remoção de Cr(VI) de soluções utilizando argilas aniônicas tipo hidrotalcita*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1997. Dissertação (mestrado).

BRAILE, P. M. E CAVALCANTI, J. E. W. A., "Manual de tratamento de águas residuárias industriais", CETESB, 1993.

CARVALHO, B. A., Glossário de saneamento e ecologia, 1981 apud PEREIRA, ELCY DE SOUZA. Emprego de fluorescência de raios x por dispersão de energia na determinação de cromo III e cromo VI em águas naturais. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1998. Dissertação (mestrado).

CETESB, 1998. Disponível na World Wide Web: < <http://www.cetesb.sp.gov.br>>.

CHARLET, L. e MANCEAU, A., J. Colloid Interface Sci., vol. 148, pp.443, 1992.

CHISHOLM-BRAUSE, C. J.; O'DAY , P. A ., BROWN, G. E., Jr. E PARKS, G. A., Nature, vol. 348, pp.528, 1990.

CHU, K. H.; HASHIM, M. A.; PHANG S. M.; e SAMUEL, V. B.; Wat. Sci. Tech., vol. 35, No. 7, pp. 115-122, 1997.

COSTA, A. C. & A. A., FRANÇA, F. P. In: III Congreso Internacional de Quimica de la Anque – Residuos solidos y liquidos: su mejor destino (II), 1994, Puerto de la Cruz, Tenerife.

Referências Bibliográficas

COSTA, A. C. A; GONÇALVES, M. M. M.; MESQUITA, L. M. S. E GRANATO, M., "Tratamento de efluentes para remoção de metais pesados utilizando uma resina biológica", *Metalurgia & Materiais*. Vol. 51, nº 446, pp. 872-877, 1995.

CRIST, R. H.; MARTIN, J. R.; CARR, D.; WATSON, J. R. CLARKE, H. J. E CRIST, D. R., "Interaction of metals and protons with algae. 2. Ion exchange in adsorption and metal displacement by protons", *Environ. Sci. Technol.*, vol. 24, pp. 337-342, 1990.

DI IGLIA, ROSANA APARECIDA. *A redução de Cr(VI) sobre carbono vítreo reticulado: ensaios preliminares de remoção eletrolítica*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1997. Dissertação (mestrado).

EPA, Methods for chemical Analysis of Water and Wastes, EPA 600/4-79-020, US Environmental Protection Agency, 1979.

FENDORF, S. E., FENDORF, M.; SPARKS, D. L. e GRONSKY, R., J. *Colloid Interface Sci.*, vol. 148, pp. 36, 1992.

FORSTNER, U., WITTMANN, G. T. W. *Metal Pollution in The Aquatic Environment*, 1983, apud DI IGLIA, ROSANA APARECIDA. *A redução de Cr(VI) sobre carbono vítreo reticulado: ensaios preliminares de remoção eletrolítica*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1997. Dissertação (mestrado).

FORSTER, C. F., SHARMA, D. C., Removal of Hexavalent Chromium using Sphagnum Moss Peat, *Wat. Res.*, vol. 27, No. 7, pp. 1201-1208, 1993.

FOUREST, E. VOLESKY, b, "Contribution of sulfonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of *Sargassum fluitans*," *Environ. Sci. Technol.*, 30, 277-282 (1996)

GROSSE, D. W., A review of alternative treatment processes for metal bearing hazardous waste streams", *Journal of the Air Pollution Control Association*, vol. 36, n. 5, pp. 603-614, 1986.

HOLAN, Z. R., VOLESKY, B. E PRASETYO, I., "Biosorption of cadmium by biomass of marine algae", *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 41, n. 8, pp. 819-825, 1993.

Referências Bibliográficas

KLOAREG, B., DEMART, M.; MABEAU, S. Polyanionic characteristics of purified sulfated homofucans from brown algae. *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 8, pp. 380-386, 1986.

KUYCAK, N., VOLESKY, B. (1989a), the mechanism of gold biosorption. *Biorecovery*, 1, p. 219-235.

KUYCAK, N., VOLESKY, B. (1989b), "Desorption of cobalt-laden algal biosorbent", *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 33, pp. 815-822, (1989).

KUYCAK, N., VOLESKY, B. (1989c), New algal biosorbent for a gold recovery process. In: Norris, P. R., Kelly, D. P. (1988). *Biohydrometallurgy symposium*. Warwik, England, p. 453-463.

LANZA, MARCOS R. DE VASCONCELOS. *Desenvolvimento de um Processo para a Remoção Eletrolítica de Zinco em Efluentes Aquosos*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1997. Dissertação (mestrado).

LEITE, J. L. et al., Problemas-chave do meio ambiente, 1994 apud PEREIRA, ELCY DE SOUZA. Emprego de fluorescência de raios x por dispersão de energia na determinação de cromo III e cromo VI em águas naturais. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1998. Dissertação (mestrado).

LESTER, J. N. Heavy Metals in Waste Water and Sludge Treatment Process., 1987 apud DI IGLIA, ROSANA APARECIDA. *A redução de Cr(VI) sobre carbono vítreo reticulado: ensaios preliminares de remoção eletrolítica*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1997. Dissertação (mestrado).

LEUSCH, A., HOLAN, Z. R. E VOLESKY, B., "Biosorption of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by chemically-reinforced biomass of marine algae", *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, vol. 62, pp. 279-288, 1995.

LORA, E. S., "Poluição industrial: gerenciamento e tecnologias modernas de controle", 1996.

Referências Bibliográficas

MAIMON, D., "Responsabilidade ambiental das empresas brasileiras: realidade ou discurso?"- Desenvolvimento e natureza: estudos para uma sociedade sustentável, São Paulo, Cortez Editora/Recife, Fundação Joaquim Nabuco, 1995.

MARK, H. P., OTHONER, D. F., Encyclopedia of chemical technology, 1978 apud DI IGLIA, ROSANA APARECIDA. *A redução de Cr(VI) sobre carbono vítreo reticulado: ensaios preliminares de remoção eletrolítica*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1997. Dissertação (mestrado).

MARCZENCO, Z., Spectrophotometric Determination of Elements, 1976 apud ROCHA, JULIO CESAR. *Determinação Sequencial de Cr(III) e de Cr(VI), por Injeção em Fluxo Contínuo*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1983. Dissertação (mestrado).

MATOS, M. G. N.; "Remoção de cromo de efluentes industriais por interação com algas", Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 1998. Dissertação (mestrado).

NRIAGU, J. O., NIOBER, E. Chromium in the Natural and Human Environments, 1988 apud DI IGLIA, ROSANA APARECIDA. *A redução de Cr(VI) sobre carbono vítreo reticulado: ensaios preliminares de remoção eletrolítica*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1997. Dissertação (mestrado).

PANDAY, K. K., PRASAD, G., SINGH, V. N., J. Chem. Tech. Biotechnol., 34A, 367, 1984.

PEREIRA, ELCY DE SOUZA. *Emprego de fluorescência de raios x por dispersão de energia na determinação de cromo III e cromo VI em águas naturais*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1998. Dissertação (mestrado).

PRICE, W. J., Spectrochemical analysis by atomic absorption. Chichester: John Wiley e Sons, 1985, p. 392.

ROCHA, JULIO CESAR. *Determinação Sequencial de Cr(III) e de Cr(VI), por Injeção em Fluxo Contínuo*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1983. Dissertação (mestrado).

Referências Bibliográficas

SANDELL, E. B., Calorimetric Determination of Traces of Metals, Interscience Publishers, Inc. New York, 1959, pp. 257-270.

SIEGEL, B. Z. e SIEGEL, S. M., CRC Crit. Rev. Microbiol., vol. 10, 1973 apud MATOS, M. G. N.; "Remoção de cromo de efluentes industriais por interação com algas", Tese de Mestrado, Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 1998. Dissertação (mestrado).

SIGG, L., In. Aquatic Surface Chemistry, Chemical Processes at the Particle. Water Interface, Stumm W., Ed; Wiley-Interscience: New York, pp.319-349, 1987.

SNELL, F. D., Photometric Determination of Traces of Metals., 1978 apud ANDRADE, RITA DE CÁLIA DOS SANTOS. *Remoção de Cr(VI) de soluções utilizando argilas aniônicas tipo hidrotalcita*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1997. Dissertação (mestrado).

VOLESKY, B. , Biotechnology , vol.2., pp.135-149, (1988).

VOLESKY, B., "Biosorption of heavy metals", CRC Press, Inc., Boca Raton, Boston, p. 396, 1990.

VOLESKY, B. e PRASETYO, I., "Biosorption of cadmio by biomass of marine algae", Biotechnology and Bioengineering, vol.41, pp. 819-825, 1993.

VOLESKY B., KRATOCHVIL D., e PIMENTEL P.; "Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent", Environ. Sci. Technol., vol. 32, pp. 2693-2698, 1998.

VOLESKY, B., "Advances in biosorption of heavy metals", Trends in Biotechnology, setembro de 1997.

WELZ, B., Atomic absorption spectrometry. Weinheim: VHC, 1985, p. 506.

WIDNER, ROSIVÂNIA CRISTINA. *Desenvolvimento de uma célula eletrolítica com catodo poroso para remoção de chumbo em descartes aquosos*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1995. Dissertação (mestrado).

Referências Bibliográficas

WILLENS, G. J., BLATON, N. M., PEETERS, O. M., RANTER, C. J., "The Interaction of Chromium (VI), Chromium (III) and Chromium (II) with Diphenilcarbazine, Diphenilcarbazon and Diphenilcarbadiazon", 1977 apud ANDRADE, RITA DE CÁLIA DOS SANTOS. *Remoção de Cr(VI) de soluções utilizando argilas aniônicas tipo hidrotalcita*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1997. 554Dissertação (mestrado).

YANG, J. e VOLESKY, B. (1999), "Biosorption of elution of Uranium with seaweed biomass". Presented to conference IBS'99 – Spain.

ZHOU, J. L. E KIFF, R. J. , Chem. Tech. Biotechnol., vol. 52, pp.317, 1991.

APÊNDICE A:

A-1 PROCEDIMENTOS PRELIMINARES À DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DO CROMO HEXAVALENTE

Na determinação do Cr (VI), usa-se a difenilcarzida como agente complexante, resultando numa solução violeta em meio ácido.

A espécie colorida deve-se a formação de um complexo, que ainda não é suficientemente conhecido na literatura. Em soluções alcalinas, a difenilcarbazida não reage com o cromato.

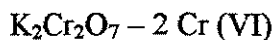
A difenilcarbazida é comercialmente impura, pois esta se oxida muito facilmente com o oxigênio do ar para formar a difenilcarbazona, daí a necessidade de determinar curvas de calibração com uma certa frequência.

1. DETERMINAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO

Preparo da solução de 1000 ppm de Cr (VI)

Foi preparada uma solução padrão de 1000 ppm de Cr (VI) usando o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), conforme foi visto no cálculo a seguir:

$$1000 \text{ ppm} = 1 \text{ g de Cr(VI)/l de solução}$$



$$294,2 \text{ g} - 103.992 \text{ g}$$

$$x \quad - \quad 1 \text{ g}$$

$$x = 2,8291 \text{ g de } K_2Cr_2O_7$$

foi pesado em béquer limpo e seco, 2,829 de $K_2Cr_2O_7$ previamente seco em estufa a 110 °C por 2 horas e resfriado em dessecador, dissolvido em água destilada, transferido para um balão volumétrico de 1 litro e este completado com água destilada até a marca do balão.

A partir desta solução foram feitas as diluições necessárias para obtenção das concentrações necessárias para realização dos experimentos, como exemplo temos o preparo da solução de 10 ppm abaixo, a qual foi utilizada na determinação da curva de calibração.

Preparo da solução de 10 ppm de Cr (VI)

Partindo da solução de 1000 ppm faz-se diluição para obtenção de 1 litro de uma solução de 10 ppm em Cr (VI), da seguinte forma:

$$MV = M'V'$$

$$1000V = 10.1000$$

$$V = 10 \text{ ml}$$

Usando um balão volumétrico de 10 ml mediu-se 10 ml da solução padrão de 1000 ppm, transferiu-se para um balão volumétrico de 1000 ml e completou-se com água destilada até a marca.

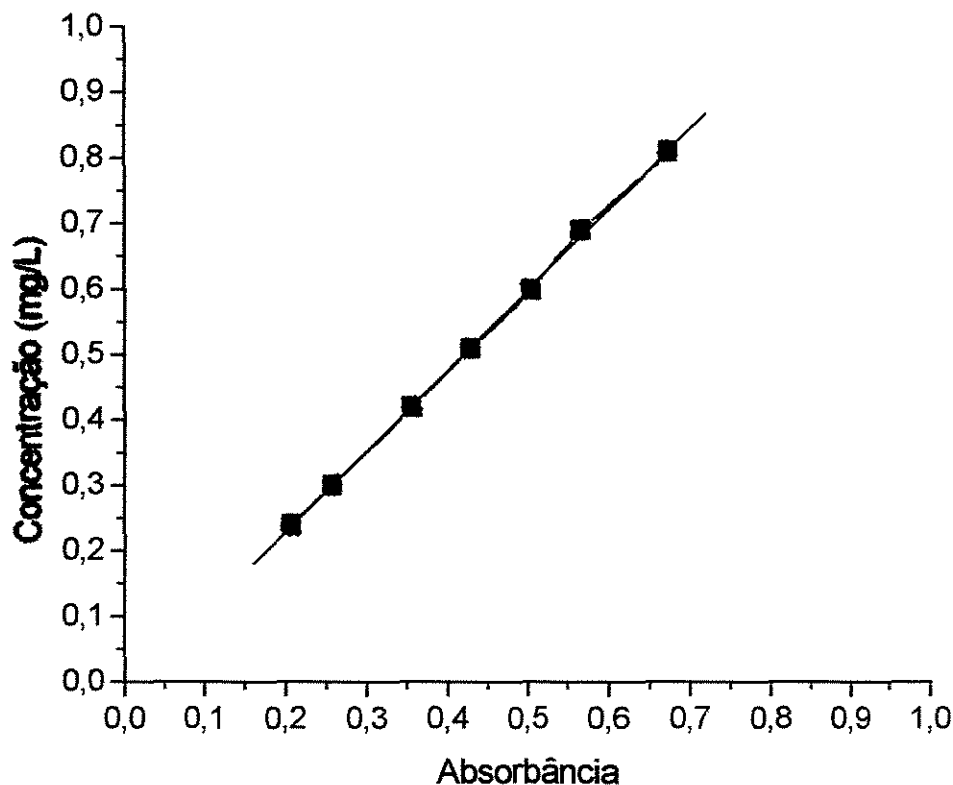
Foi preparada uma solução de difenilcarbazida (DPC), conforme visto no Capítulo 3.

Observações:

- A DPC fornece coloração violeta em presença de Cr(VI) pela formação de um complexo ainda não identificado na literatura.
- A solução de DPC deve ser protegida da luz e do ar. É uma solução incolor e deve ser descartada quando se tornar marrom. A coloração marrom indica que a difenilcarbazida se oxidou a difenilcarbazona e/ou difenilcarbadiazona. Para proteger da luz, o balão contendo a solução DPC é envolvido em papel alumínio e mantido em local escuro.
- Só o Cr(VI) forma complexo com a DPC, o Cr (III) não.

Resultados da curva de calibração do dia 22/06/99

Segundo (Andrade, 1997), a adsorção de cromo hexavalente obedece a lei de Beer, o que quer dizer que há uma relação linear entre a concentração de cromo e a absorbância.



$$Y=A+Bx$$

$$Y=-0,0175+1,23096x$$

$$R^2=0,99978$$

Essa curva de calibração foi determinada na região linear entre 0,25 e 0,8 mg/L de concentração, pois esta região de absorbância é mais indicada para fazer as leituras, por ser uma faixa de menor erro.

A-2 A ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

A espectrofotometria de absorção atômica é atualmente, um dos métodos mais difundidos na determinação de traços de metais, por sua rapidez e eficiência.

Sabe-se que cada elemento químico tem um número específico de elétrons associado a cada núcleo atômico, em uma estrutura orbital que é característica de cada elemento. A configuração dos orbitais eletrônicos, ou a configuração eletrônica, mais estável de um átomo é a que apresenta a menor energia, e é denominada de estado fundamental. Ao se aplicar energia de uma determinada magnitude aos átomos de um elemento, as configurações eletrônicas são alteradas e alguns elétrons se acomodam em orbitais de maior energia (energeticamente instáveis), chamado de estado excitado. Esse é o processo de absorção atômica (Lanza, 1997). A figura A2.1 mostra esquematicamente o processo de transição eletrônica.



Figura A2.1: Representação do processo de absorção atômica conforme Beaty e Kerber (1993).

Sendo que o estado fundamental é representado pelo número 1, e o estado excitado pelo 2*.

Os espectros atômicos, originados nas mudanças das configurações dos elétrons externos dos átomos, apresentam-se como linhas finas. Na análise espectrométrica são de interesse as linhas de ressonância dos elementos, ou seja, aquelas que surgem de transições nas quais um dos estados de energia é o estados fundamental do átomo. Este estado, de menor energia, é o estado normal do átomo e a transição para estados de maior energia, isto é, estados excitados, é obtido através do fornecimento externo de energia à população atômica, seja esta, térmica, eletromagnética, química ou elétrica. A tendência natural do sistema é retornar ao estado fundamental, sendo que este processo é acompanhado pela

emissão de energia na forma de um espectro luminoso, o qual consiste na radiação de um número discreto de comprimentos de onda (Widner, 1995).

A energia desse “salto” eletrônico pode ser quantificada pela equação A2.1, considerando-se que os níveis de energia de um átomo são quantizados.

$$\Delta E = h\nu \quad \text{A2.1}$$

Onde h é a constante de Planck e ν é a frequência do fóton. Esta frequência está associada ao comprimento de onda característico (λ) conforme a expressão A2.2, onde c é a velocidade da luz:

$$\nu = c/\lambda \quad \text{A2.2}$$

A espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA) é uma técnica analítica, usada em larga escala, que utiliza essas transições eletrônicas para a determinação de traços metálicos em diferentes matrizes. Consiste no fornecimento de energia térmica para se obter a atomização e de energia de uma fonte luminosa para a excitação dos átomos produzidos (estado eletrônico excitado), cuja absorção é quantizada (Beatty e Kerber, 1993; Baccan e Cadore, 1994).

O princípio da análise por AAS consiste, portanto, na aplicação de energia térmica, suficiente para promover a atomização da amostra, e no uso de uma fonte contínua de luz, emitida no comprimento de onda característico do elemento em análise. Este feixe luminoso passa pela nuvem atômica, permitindo que seja estabelecida a relação entre a quantidade de luz absorvida e o número de átomos presentes na amostra, tornando possível o cálculo da concentração do elemento (Baccan e Cadore, 1993).

Em um espectrofotômetro de absorção atômica de duplo feixe, com atomização em chama, esquematizado na Figura A2.2, a radiação primária é gerada por uma lâmpada de cátodo oco, contendo o elemento que se quer determinar, e a energia térmica necessária à atomização da amostra é fornecida através de uma chama, produzida com uma mistura de um gás oxidante com um combustível. O feixe contínuo, com comprimento de onda característico do elemento que se quer determinar, atravessa a chama e a amostra atomizada

e chega ao sistema composto pelo monocromador e pelo detector. O detector, geralmente uma fotomultiplicadora, transforma os sinais luminosos em elétricos que são registrados. O segundo feixe (que não passa pela amostra) é usado como feixe de referência. Quando o sinal luminoso que passou pela amostra chega ao detector, é comparado com o feixe de referência, e a diferença de intensidade entre os dois é atribuída à absorção da amostra.

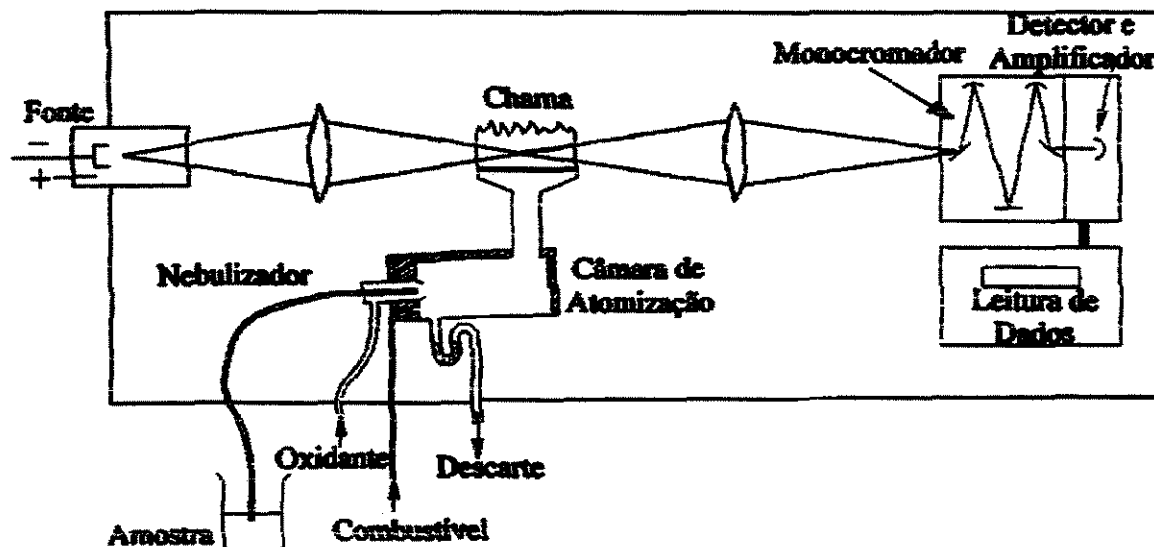


Figura A2.2: Representação esquemática de um espectrofotômetro de absorção atômica com duplo feixe (Beaty e Kerber, 1993).

O emprego de equipamentos de feixe duplo com corretor de fundo tem a vantagem de eliminar a interferência gerada pela própria fonte de radiação primária, assim como “ruídos” do próprio aparelho. Neste caso, empregou-se uma lâmpada de deutério como corretor de fundo.

A-3 PREPARO DAS SOLUÇÕES ELUENTES:

➤ Preparo da solução de 0,2 M de HCl

A partir de uma solução 1 M de ácido clorídrico HCl faz-se a diluição para obtenção de 100 ml da solução na concentração 0,2 M, da seguinte forma:

$$MV=M'V'$$

$$1.V=0,2.100$$

$$V= 20 \text{ mL}$$

Usando uma bureta de 100 mL mediu-se 20 mL da solução de ácido clorídrico 1 M, transferiu-se para um balão de 100 mL e completou-se com água destilada. Da mesma maneira foi preparada a solução de HCl 0,6 M.

➤ Preparo da solução de 0,6 M de H_2SO_4

A partir de uma solução 6 M de ácido sulfúrico faz-se a diluição para obtenção de 100 ml da solução na concentração 0,2 M, da seguinte forma:

$$MV=M'V'$$

$$6.V=0,6.100$$

$$V= 10 \text{ mL}$$

Usando uma bureta de 10 mL mediu-se 10 mL da solução de ácido sulfúrico 1 M, transferiu-se para um balão de 100 mL e completou-se com água destilada. Da mesma maneira foi preparada a solução de H_2SO_4 0,2 M.

➤ Preparo da solução de 0,01 M de EDTA

A partir de uma solução 0,1 M de EDTA faz-se a diluição para obtenção de 100 ml da solução na concentração 0,01 M, da seguinte forma:

$$MV=M'V'$$

$$0,1.V=0,01.100$$

$$V= 10 \text{ mL}$$

Usando uma bureta de 10 mL mediu-se 10 mL da solução de EDTA 0,1 M, transferiu-se para um balão de 100 mL e completou-se com água destilada.

APÊNDICE B:

B-1 ESTUDO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL - QUIMIOMETRIA

A Quimiometria, uma subdivisão recente da Química, consiste essencialmente na aplicação de técnicas estatísticas a fim de se planejar previamente um sistema a ser estudado. O planejamento detalhado de um experimento tem por objetivo extrair do sistema em estudo o máximo de informações relevantes para a solução do problema de partida, além de minimizar os custos operacionais. A falta de planejamento pode ser, muitas vezes, a causa do insucesso de uma investigação segundo Barros Neto et al (1995).

A essência de um bom planejamento consiste em projetar um experimento de forma que ele seja capaz de fornecer exatamente o tipo de informação que se procura. Assim, a primeira coisa a se fazer no planejamento de um experimento é determinar quais são os fatores (variáveis a serem controladas) e as respostas de interesse para o sistema que se deseja estudar, bem como a forma com que os fatores influenciam na obtenção dessas respostas. Esse processo pode ainda ser entendido como um sistema onde variáveis controladas pelo pesquisador (fatores) atuam sobre uma função do sistema, produzindo como variáveis de saída as respostas observadas. A Figura B1.1 mostra, esquematicamente, que podem existir diversos fatores ($F_1, F_2, \dots, F_k$) atuando sobre o sistema, gerando uma ou mais respostas ($R_1, R_2, \dots, R_k$) de interesse.



Figura B1.1 - Sistema mostrando às variáveis de entrada (fatores) e variáveis de saída (respostas) - Barros Neto et al (1995).

Aqui é importante deixar claro que os fatores e as respostas podem ser tanto qualitativos como quantitativos, dependendo do problema a ser analisado.

Em seguida, é preciso definir claramente que objetivo se pretende alcançar com os experimentos, porque isso determinará que tipo de planejamento experimental deve ser utilizado. Por exemplo, o objetivo principal do pesquisador pode ser o de otimizar o seu sistema, isto é, descobrir quais os valores dos fatores que produzem a melhor resposta, ou em outras palavras, significa maximizar ou minimizar um tipo de resposta. A tabela B1.1 relaciona o objetivo do estudo às técnicas propostas pela Quimiometria.

Tabela B1.1- Relação das principais técnicas de planejamento experimental e respectivas aplicações (Barros Neto et al, 1995)

Objetivo	Técnica
Triagem de variáveis	Planejamentos fracionários
Avaliação da influência de variáveis	Planejamentos fatoriais completos
Construção de modelos empíricos	Modelagem por mínimos quadrados
Otimização	RSM, Simplex
Construção de modelos mecanísticos	Dedução a partir de princípios gerais

Considerando-se as informações da Tabela B1.2 e o conteúdo exposto até o momento, o presente trabalho tem por objetivo, ao fazer uso da Quimiometria, avaliar quantitativamente a influência das variáveis controladas sobre a resposta de interesse bem como suas possíveis interações através de um planejamento fatorial completo e, a partir daí, otimizar quantitativamente a resposta por meio da aplicação da metodologia de superfícies de resposta (RSM).

PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO

A técnica de planejamento fatorial completo mais usual é o planejamento fatorial em dois níveis, pois além da facilidade de execução, fornece informações preliminares sobre a influência dos fatores analisados sobre a resposta, sem um estudo mais profundo desta influência.

O primeiro passo deste tipo de planejamento é determinar o número de fatores a serem analisados em dois níveis nos experimentos: um estudo de K fatores em dois níveis implica na realização de $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$ ensaios diferentes, onde o efeito, ou influência sobre a resposta de cada fator, será analisado isoladamente ou em conjunto com outro fator. Os efeitos isolados são chamados de efeitos principais, o conjunto dos efeitos, de efeito de interação. Este tipo de planejamento recebe o nome de Planejamento Fatorial 2^k .

O segundo passo é especificar os níveis, ou seja, especificar os valores quantitativos ou qualitativos para os quais serão estudados os fatores empregados nos experimentos.

A execução desta técnica consiste em realizar experimentos para todas as possíveis combinações dos níveis estabelecidos para os K fatores, observando os resultados obtidos para cada um destes ensaios. As combinações são listadas em uma matriz de planejamento, onde os níveis da cada fator são substituídos por sinais algébricos que identificam-no como nível superior (+), ou nível inferior (-). A tabela B1.2, equivalente a tabela 3.1, apresenta os fatores e seus respectivos valores referentes a cada um dos dois níveis em estudo e, juntamente com a Tabela B1.3 exemplifica o procedimento descrito para a montagem das matrizes.

Tabela B1.2: Fatores utilizados no planejamento fatorial e seus níveis superior e inferior para os eluentes HCl, H₂SO₄ e EDTA:

FATORES	NÍVEIS			
	HCl e H ₂ SO ₄		EDTA	
	Inferior (-)	Superior (+)	Inferior (-)	Superior (+)
1. Concentração do eluente (M)	0,2	0,6	0,01	0,1
2. Razão S/L (mg/ml)	2	6	2	6
3. Tempo (h)	3	7	3	7

Tabela B1.3 - Matriz de planejamento com os coeficientes de contraste

Fator Ensaio	1	2	3
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

Para o cálculo dos efeitos, acrescenta-se à esta matriz de planejamento, uma coluna com as respostas obtidas em seus respectivos ensaios. As respostas de interesse neste trabalho são: a capacidade de dessorção de cromo hexavalente (mg de metal por g de biossorvente). A realização dos ensaios em duplicata permitiu o cálculo do erro experimental associado à obtenção das respostas individuais.

O efeito principal de cada fator é definido como sendo a diferença entre a resposta média no nível superior, e a resposta média no nível inferior do fator em questão, como mostra a equação (B1-1):

$$F = \bar{y}_+ - \bar{y}_- \quad (\text{B1.1})$$

O algoritmo proposto para o cálculo dos efeitos consiste em utilizar a coluna com os coeficientes de contraste da matriz de planejamento referente ao fator analisado, aplicá-la às respostas correspondentes, fazer a soma algébrica e dividir o resultado por dois.

Uma coluna contendo apenas sinais positivos é adicionado à matriz de planejamento, para o cálculo da média de todos os ensaios, sendo quatro o divisor da soma algébrica.

Um conjunto de programas computacionais é proposto por Barros Neto et al. (1995); consiste em um programa de entrada de dados, ENTRADA, que fornece os dados pertinentes para o programa FATORIAL, onde são realizados os cálculos dos efeitos.

No entanto, na execução deste trabalho foi utilizado o software STATISTIC na versão 5.0.

Os valores obtidos para os efeitos são analisados quanto à sua importância para o sistema, através do erro padrão associado a cada efeito.

ESTIMATIVA DO ERRO EXPERIMENTAL

A estimativa combinada da variância de uma observação individual é dada pela Equação (B1.2):

$$\sigma^2 = (\sum d_i^2) / 2N \quad (B1.2)$$

onde d_i é a diferença entre duas observações correspondentes ao i -ésimo ensaio, quando este for realizado em duplicata.

A estimativa da variância do efeito é descrita pela Equação (B1.3):

$$\sigma^2 (\text{efeito}) = \sigma^2 / 4 \quad (B1.3)$$

O erro padrão (DP) dos efeitos é calculado tomando-se a raiz quadrada da estimativa obtida para a variância dos efeitos, $\sigma^2 (\text{efeito})$. O erro padrão da média global será a metade do valor de DP, calculado para os demais efeitos.

Modelos Estatísticos:

Depois de uma avaliação quantitativa da influência dos fatores analisados sobre a resposta em estudo, é interessante fazer uma descrição mais detalhada do sistema através da construção de Modelos Empíricos. Estes são modelos que procuram descrever, com base em observações experimentais, o comportamento de processo estudado.

No modelo estatístico, a resposta observada para um dado conjunto de N fatores $x_1, x_2, x_3, \dots, x_N$, é considerada como uma variável aleatória $y(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N)$, que se distribui em torno de uma média populacional $\eta(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N)$, com uma variância populacional $\sigma^2(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N)$. O modelo é descrito como:

$$y(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) = \eta(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) + \varepsilon(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) \quad (B1.4)$$

Na Equação B1.4, o termo $\varepsilon(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N)$ refere-se ao erro aleatório com que as observações flutuam em torno de uma média populacional correspondente à combinação de níveis definida pelos valores de $x_1, x_2, x_3, \dots, x_N$. Estes erros são distribuídos independentemente, com média zero e com a mesma variância em todas as combinações de níveis.

Para um planejamento fatorial 2^3 , o modelo estatístico assumido para representar o sistema em estudo é descrito pela Equação (B1.5):

$$\begin{aligned} y(x_1, x_2, x_3) = & \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \\ & + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 + \varepsilon(x_1, x_2, x_3) \end{aligned} \quad (B1.5)$$

A determinação dos coeficientes β para os oito ensaios referentes ao planejamento fatorial 2^3 é somente uma estimativa dos valores reais, uma vez que para calculá-los com exatidão, seriam necessários um grande número de experimentos. Atualmente, existem programas computacionais que realizam estas estimativas, fornecendo os coeficientes estimados e os respectivos resíduos, ou seja, o erro entre as observações experimentais e os valores obtidos pelo modelo estatístico.

B-2 Tabela de Análise de Variância

Tabela B2.1: Tabela de análise de variância para o ajuste de um modelo nos parâmetros pelo método dos mínimos quadrados.

FONTE DE VARIAÇÃO	SOMA QUADRÁTICA (SQ)	GRAUS DE LIBERDADE (GL)	MÉDIA QUADRÁTICA (MQ)
Regressão (R)	$SQ_R = \sum \sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	p-1	$MQ_R = SQ_R / (p-1)$
Resíduos (r)	$SQ_r = \sum \sum (y_i - \bar{y})^2$	n-p	$MQ_r = SQ_r / (n-p)$
Falta de Ajuste (FAJ)	$SQ_{FAJ} = \sum \sum (\bar{y} - y_i)^2$	m-p	$MQ_{FAJ} = SQ_{FAJ} / (m-p)$
Erro Puro (EP)	$SQ_{ep} = \sum \sum (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	n-m	$MQ_{EP} = SQ_{EP} / (n-m)$
TOTAL	$SQ_T = \sum \sum (y_{ij} - \bar{y})^2$	n-1	

Fonte: (Barros Neto et al, Planejamento e Otimização de Experimentos. Editora da Unicamp, 1995. Página 159

onde:

n_i = número de repetições no nível i;

m = número de níveis distintos;

$n = \sum n_i$ = número total de observações;

p = número de parâmetros do modelo

$\bar{y}$ = média dos valores das réplicas dos fatores

$\hat{y}_i$ = valor previsto para a resposta no modelo

$\bar{y}_i$ = média das respostas observadas no nível i