

INSTITUTO FEDERAL CATARINENSE – *CAMPUS* ARAQUARI

**BRUNA CARDOSO ROMÃO, CLARISSA HELENA WOLFRING AMORIM, MATHEUS
FELIPE ROCHA FERRAZ BELO, GREINDA IZABELI MENEZES DA SILVA, WILLIAN ENORÉ
DO ESPIRITO SANTO**

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE ADSORÇÃO DE CROMO (VI)
POR RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS**

ARAQUARI-SC

2016

**BRUNA CARDOSO ROMÃO, CLARISSA HELENA WOLFRING AMORIM, MATHEUS
FELIPE ROCHA FERRAZ BELO, GREINDA IZABELI MENEZES DA SILVA, WILLIAN ENORÉ
DO ESPIRITO SANTO**

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE ADSORÇÃO DE CROMO (VI)
POR RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS**

Trabalho de Defesa do Projeto de Iniciação Científica Integrada (PIC-QUIMI), apresentado ao Instituto Federal Catarinense – *Campus Araquari* como parte complementar à matriz curricular do Curso Técnico em Química Integrado ao Ensino Médio.

**ARAQUARI-SC
2016**

RESUMO

O grande avanço tecnológico e industrial contribui para o desenvolvimento de grandes concentrações urbanas e para a falta de áreas de manejo de rejeitos industriais. Assim, os rejeitos são despejados de forma incorreta nas águas de rios, contribuindo para a poluição do meio ambiente. Dentre os vários resíduos poluentes, tem-se compostos orgânicos e metais pesados como o cromo, o qual é um importante contaminante quando lançado em larga escala no meio ambiente. Nesse sentido, há uma grande preocupação pela busca de alternativas de tratamentos destes resíduos, preferencialmente que seja de baixo custo e não cause impacto ao meio ambiente. Ultimamente tem-se estudado novos materiais com propriedades adsorventes, a fim de serem aplicados em processos de despoluição de águas contaminadas. O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito de alguns resíduos agroindustriais, como folha da bananeira (*musa spp*), casca de banana (*musa spp*) e casca de tangerina (*citrus reticulata*) na adsorção de cromo hexavalente – Cr (VI). Dentre os resíduos agroindustriais testados, a casca de tangerina apresentou o maior percentual de redução (97%) na concentração de Cr (VI) após 24 horas de contato.

Palavras-Chave: Resíduos agroindustriais, Cromo hexavalente, Adsorção.

ABSTRACT

The technological and industrial advance contributes to the development of large urban concentrations and to the lack of industrial waste management areas. Thus, tailings are dumped incorrectly into river waters, contributing to environmental pollution. Among the various pollutant residues are organic compounds and heavy metals such as chromium, which is an important contaminant when released on a large scale in the environment. This way, there is a great concern for the search of alternatives of treatments of these residues, preferably that is of low cost and does not cause impact to the environment. Recently, new materials with adsorbent properties have been studied in order to be applied in contaminated water decontamination processes. The goal of this work was to evaluate the adsorbent capacity of some agroindustrial residues, such as banana leaf (*musa spp*), banana bark (*musa spp*) and tangerine bark (*citrus reticulata*) in the adsorption of hexavalent chromium - Cr (VI). Among the agroindustrial residues tested, the tangerine peel had the highest reduction percentage (97%) in Cr (VI) concentration after 24 hours of contact.

Key words: Agroindustrial waste, Hexavalent chromium, Adsorption.

SUMÁRIO

1 TEMA	5
1.1 DELIMITAÇÃO DO TEMA	5
2 HIPÓTESE.....	5
3 INTRODUÇÃO	5
4 OBJETIVO.....	7
4.1 OBJETIVO GERAL.....	7
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	7
5 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	7
5.1 METAIS PESADOS	7
5.1.1 Cromo	7
5.2 ADSORÇÃO.....	8
5.2.1 Tipos de Adsorção	9
5.2.2 Fatores que influenciam a adsorção	9
5.2.3 Características do adsorvente	10
5.2.4 Características do adsorvato	10
5.2.5 Principais adsorventes	10
5.2.6 Adsorventes alternativos	10
5.3 CASCA DE MARACUJÁ (<i>Passiflora edulis f. Flavicarp</i>)	11
5.4 CASCA DE BANANA (<i>musa spp</i>)	11
5.5 CASCA DE LARANJA (<i>citrus sinensis</i>)	11
7 METODOLOGIA DE PESQUISA.....	12
7.1 PREPARO DOS ADSORVENTES.....	12
7.2 QUANTIFICAÇÃO DE Cr (VI) EM SOLUÇÃO AQUOSA.....	12
7.3 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO	13
8 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	13
8.1 PREPARO DOS ADSORVENTES.....	13
8.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DOS RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS	14
8.3 COMPARAÇÃO DOS POTENCIAIS DE ADSORÇÃO DE Cr (VI) DOS RESÍDUOS TESTADOS	16
8.4 COMPARAÇÃO DE RESULTADOS OBTIDOS EM OUTROS ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS	Erro! Indicador não definido.
9 CONCLUSÃO.....	18
REFERÊNCIAS.....	19

1 TEMA

Tratamento de água.

1.1 DELIMITAÇÃO DO TEMA

Tratamento de água preparada em laboratório com concentrações específicas de cromo (VI) utilizando resíduos agroindustriais como adsorventes alternativos.

2 HIPÓTESE

Resíduos vegetais são capazes de adsorver cromo (VI) em solução aquosa?

3 INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico e científico tem estimulado estudos a respeito do meio ambiente, preferencialmente que minimizem o custo de produção e os impactos causados ao ecossistema. A ampla expansão da industrialização e da grande demanda por matéria prima é um dos principais fatores que contribuem para diversos tipos de poluição, especialmente da água, amplamente utilizada em processos industriais. Há vários fatores que influenciam na contaminação do ambiente, entre eles, o transporte e o manejo inadequado de insumos agrícolas e industriais (FREIRE, 2000). A geração de resíduos industriais, em geral compostos orgânicos e metais pesados, representa um dos principais meios de contaminação ambiental (BISPO, 2015; SOUZA, 2005).

Efluentes contaminados com metais pesados alteram a qualidade da água e o acúmulo desses afeta a biodiversidade e a saúde humana. Assim, há uma elevada busca por alternativas de tratamentos destes resíduos. O processo de adsorção representa uma alternativa bastante estudada, em que a busca por novos materiais com essa propriedade vem sendo avaliada (SOUZA, 2005). O Brasil é um dos principais produtores, consumidores e exportadores mundial de frutas, entretanto, quando estas estão inadequadas para o mercado, acabam sendo rejeitadas e descartadas sem reutilização (DE CAMPOS, 2005). Seu consumo e processamento também originam resíduos agroindustriais que nem sempre são reutilizados de maneira adequada e, na maioria dos casos, acabam sendo descartados no ambiente.

Nos últimos anos, tem-se difundido intensamente notícias sobre a escassez de água potável no mundo, geralmente associada à poluição dos recursos hídricos, fortemente influenciada pelas indústrias que são responsáveis por inúmeros danos à biodiversidade. Problemas como estes estão preocupando a sociedade o que demanda a busca por novas formas de remediar as consequências causadas (BONIOLO, 2010; PINO, 2005).

O contato da água com metais pesados, fármacos, pesticidas ou corantes, tem se intensificado com o aumento de indústrias e da população (BELISARIO, 2009; MACÊDO, 2012). Com relação aos

metais pesados, utilizados há séculos pela humanidade, o crescimento das indústrias e o aumento de produtos contendo metais pesados facilita a sua proximidade com a água devido ao seu despejo inadequado em rios, lagoas, córregos, que acabam contaminando lençóis freáticos e outros reservatórios de água, destinados para o consumo humano e animal (ALMEIDA, 2012; NUÑEZ, 2006). Muitas dessas fontes de poluição provêm principalmente de indústrias e lavouras (AGUIAR, 2002).

Os metais podem ser encontrados juntos a despejos de diferentes classes de indústrias, como mineradoras, galvanoplastias, metalúrgicas, refinarias de petróleo, indústrias químicas, têxteis, curtumes e manufaturas de produtos eletrônicos. A legislação brasileira faz menção a limites para o descarte de resíduos e de potabilidade de água para consumo humano. Apesar dos efeitos tóxicos distinguirem-se em diferentes tipos de metais, a legislação traz a concentração total permitida de cada metal (ANDRADE, 2009; FREIRE, 2000; LIMA, 2011; SANTOS, 2007).

Dentre diversos tipos de rejeitos lançados no meio ambiente, o descarte de metais pesados é um dos mais expressivos, visto que esses elementos têm um grande impacto ambiental e são a causa de diversos efeitos prejudiciais na biodiversidade (ANDRADE, 2009). Mudanças de aspectos físico-químicos diminuem a qualidade da água e causam a morte de seres vivos da fauna e da flora (PINO, 2005).

Os impactos à saúde e ao meio ambiente decorrentes do descarte de metais fizeram com que fatores ambientais e toxicológicos fossem associados à definição de metal pesado. Esses argumentos indicaram a necessidade de um entendimento de conceitos mais cuidadosos ao descrever a atual compreensão dos metais pesados (LIMA, 2011).

Uma alternativa possível para a remoção de metais pesados presentes nos recursos hídricos é a utilização de adsorventes provenientes de cascas de frutas (ALMEIDA, 2012), tais como de banana, maracujá, tangerina, laranja e outros. A adsorção é o processo no qual um elemento existente em um gás ou líquido fixa-se na superfície de um sólido adsorvente, explorando a atividade da superfície de contato dos resíduos avaliados (BONIOLO, 2008; ALFREDO, 2013).

Neste projeto, propõe-se a análise do potencial de adsorção de diferentes resíduos agroindustriais para remoção de metal pesado em solução. Desta maneira, o trabalho visa ampliar o conhecimento sobre o estudo de materiais alternativos e de baixo custo para a remediação de problemas ambientais recorrentes.

4 OBJETIVO

4.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o potencial de adsorção de diferentes resíduos agroindustriais em solução aquosa de cromo hexavalente – Cr(VI).

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar adsorventes vegetais a partir da folha da bananeira, cascas de banana (*musa spp*), e cascas de tangerina (*citrus reticulata*);
- Avaliar a eficiência de adsorção e remoção de cromo hexavalente – Cr(VI) em solução aquosa;
- Testar o efeito da variação da quantidade de resíduos agroindustriais na capacidade adsorvente;

5 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

5.1 METAIS PESADOS

O descarte de resíduos de alguns processos industriais é a principal forma de contaminação de efluentes com metais pesados que, quando lançados de forma indevida no ambiente, contaminam os fluxos de água. Os principais rejeitos de metais pesados são compostos principalmente por arsênico, bário, cádmio, mercúrio, cromo, chumbo, cobre e zinco (PEREIRA, 2016).

5.1.1 Cromo

O cromo é essencial para o ser humano, porém tóxico a ele em grandes quantidades no organismo, podendo ser cancerígeno ao atingir o sistema imunológico. Este metal encontra-se naturalmente no solo, na poeira e em gases de vulcões. No meio ambiente, são três os números de oxidação: cromo (0), cromo (III) e cromo (VI) (GIANNETTI, 2001).

O cromo (III) tem ocorrência natural no meio ambiente, enquanto que o cromo (VI) e o cromo (0) são geralmente produzidos por processos industriais (tratamentos superficiais, manufatura de pigmentos, curtume de couro, tratamento de madeira e tratamento de água). No Brasil é liberada diariamente uma quantidade preocupante, principalmente nas indústrias de curtimento de couro (DALLAGO, 2005; GIANNETTI, 2001).

Quando não tratado corretamente e abandonado em corpos d'água, aterros industriais ou lixeiras clandestinas, o cromo afeta o lençol freático e contamina fontes de abastecimentos de água

das cidades, podendo ser degradado no solo e absorvido por plantas que servirão de alimentos para o homem e os animais (MATIAS, 2003).

A Resolução 357/2005 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) estabelece que a concentração máxima deste metal permitida em água doce seja de 0,05mg/L, sendo complementada e alterada posteriormente pela Resolução 430/2011 que estabelece a concentração máxima seja de 0,1mg/L para Cr (IV) e 1,0mg/L para Cr (III), seguindo o regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vez a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente.

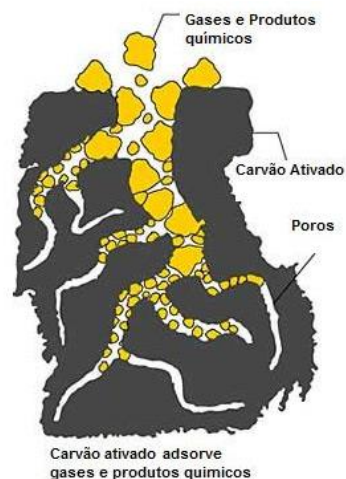
Dentre as diferentes formas de remoção de metais pesados, está o processo de adsorção.

5.2 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo de separação e purificação de muita importância e aplicação em indústrias químicas, petroquímicas e bioquímicas.

Esse processo se baseia em avaliar a capacidade de um sólido em adsorver um determinado fluido (gasoso ou líquido) ao entrar em contato com sua superfície. A substância adsorvida é chamada de adsorvato (GOMIDE, 1983).

Figura 1 – Representação da adsorção do carvão ativado



Fonte: Adaptado de: <http://www.esalq.usp.br>

O grau de adsorção se deve à força da atração das moléculas de um determinado fluido pelas moléculas do sólido adsorvente no momento em que o fluido entra em contato com a superfície sólida. Quando a atração é muito intensa, as moléculas do fluido ficam depositadas na superfície do sólido, fazendo, assim, a saturação do material.

5.2.1 Tipos de Adsorção

- Adsorção física (fisissorção) ou de van der Waals é um processo rápido e reversível, de força de atração intermolecular fraca entre o adsorvente e o adsorvato. (GOMIDE, 1983).
- Adsorção química (quimissorção) é um processo que ocorre por meio de uma intensa interação entre o adsorvato e o adsorvente, ocorrendo transferência de elétrons. Este método é praticamente irreversível. (SCHIMMEL, 2008).

5.2.2 Fatores que influenciam a adsorção

São vários os fatores que podem influenciar a adsorção, dentre eles as características do adsorvente e do adsorvato, temperatura, polaridade do solvente, velocidade de agitação, velocidade da adsorção, estrutura do poro, área superficial do adsorvente, termodinâmica da adsorção, relação sólido-líquido, tamanho das partículas do sólido, concentração inicial do adsorvato, pH da solução e impurezas na superfície do adsorvente (ZUIM, 2010; SCHIMMEL, 2008).

Destacam-se os fatores pH, o qual afeta a carga superficial dos adsorventes, o grau de ionização e os tipos de adsorvato. Este depende do grupo funcional presente no adsorvente, pois valores de pH ácidos podem favorecer a adsorção, acarretando uma diminuição da atração eletrostática (MALL, 2006), enquanto pH básicos podem favorecer também, devido à deprotonação das superfícies de troca e à consequente geração de cargas negativas, as quais ocorrem em valores de pH mais elevados (PIERANGELI et al., 2005).

A temperatura interfere na agitação das moléculas e nas forças de atração e repulsão entre o adsorvato e o adsorvente (SCHIMMEL, 2008).

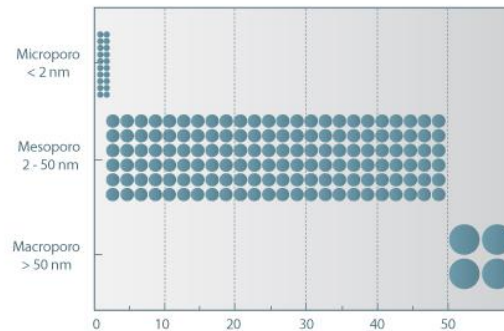
A viscosidade da solução influencia na velocidade de adsorção, pois quanto menor a viscosidade do fluido, mais rápida será a adsorção (ROBERT, 1989; SILVA, 2002).

A estrutura do poro também é importante, pois seu diâmetro pode controlar o processo de adsorção, permitindo que partículas de diâmetros menores possam entrar no interior do sólido. A área superficial do adsorvente pode ser alterada por meio de modificações de suas propriedades e carga superficial, com o intuito de melhorar a eficiência de adsorção (ALFREDO, 2013; COONEY, 1999).

As propriedades adsorptivas dependem da natureza sólida e do tamanho e distribuição do poro que podem ser classificados em função do seu diâmetro, como:

- Poros com diâmetros maiores que 50 nm são chamados de macroporos;
- Poros com diâmetros entre 2 nm e 50 nm são chamados mesoporos;
- Poros com diâmetros menores que 2 nm são chamados microporos.

Figura 2 - Classificação do tamanho do poro segundo a União Internacional de Química



Fonte: Adaptado de: <http://labvirtual.eq.uc.pt>

5.2.3 Características do adsorvente

As principais características do adsorvente que influenciam no processo de adsorção são a área superficial, porosidade, grupos funcionais e conteúdo de matéria mineral (MALL, 2006).

5.2.4 Características do adsorvato

As principais características do adsorvato que influenciam a adsorção são massa molar, solubilidade, pK_a e natureza do grupo substituinte (no caso de ser um composto aromático) (MALL, 2006).

5.2.5 Principais adsorventes

Os principais adsorventes utilizados nas indústrias são Terra fuller, Argila ativada, Bauxita, Alumina, Sílica-gel, Carvão ativado, Zeólitas, entre outros (GOMIDE, 1983).

5.2.6 Adsorventes alternativos

Com o intuito de reduzir gastos dos processos de separação por adsorção, métodos alternativos têm sido estudados, como a bioadsorção, que utiliza adsorventes naturais (biomassas), além de apresentarem baixo custo, possuem alta capacidade de adsorção e abundância. Como exemplo tem-se a casca de laranja, casca de maracujá, casca de banana, sabugo de milho, mesocarpo do coco verde, serragem de madeira, entre vários outros materiais (SANTOS, 2007).

Figura 3 - Biomassa vegetal utilizada na biosorção de metais pesados

Cd	Bagaco de cana e serragem	Apresentaram bom rendimento e baixo custo.	Albertini, Carmo & Prado (2007)
Cr, As, Ni	Fibra de coco	As, Cr e Ni com remoção superior a 60%; Baixo custo e reutilizável	Wu <i>et al</i> (2012)
Pb	Fibra de coco	A remoção superior a 90%; Economicamente viável;	Monteiro <i>et al</i> (2007)
Cr	Palha de arroz	Remoção superior a 90%;	Kieling <i>et al</i> (2009)
Ni, Zn, Cd, Mn, Co, Cu, Hg and Pb	Palha de arroz	Economicamente viável; Reutilizável	Krishnani <i>et al</i> , (2008)
Cr	Resíduos de laranja	Melhor capacidade de tratamento químico de resíduos. ambientalmente aplicável.	Souza <i>et al</i> (2012)
Zn, Cd, Pb, Ni and Cu	Bagaco de caju	Remoção superior a 80%; Ambientalmente aplicável.	Moreira <i>et al</i> (2009)
Cd, Zn, Cu and Pb	Alga marinha (<i>C. vermilara</i> , <i>S. insignis</i> , <i>A. armata</i> , <i>A. nodosum</i>)	Biomassa reutilizados; Baixo custo;	Romera <i>et al</i> (2007)
Ni, Cr and Co	Folha de bananeira	Ni e Co remoção superior a 60%; Baixo custo e possível reuso	Babarinde <i>et al</i> (2012)

Fonte Adaptado de: <http://www.revistaea.org>

5.3 CASCA DE MARACUJÁ (*Passiflora edulis f. Flavicarp*)

A filtração é um processo de grande importância nas indústrias e um meio de filtração natural que pode se tornar uma alternativa sustentável e econômica é a casca de maracujá, devido ao fato de ser um fruto bastante conhecido, abundante, encontrado em qualquer época do ano e de baixo custo (MONDAL, 2008).

Suas cascas contém açúcares, proteínas, fibras alimentares e minerais. Essas são descartadas na maioria das vezes, mas ao se utilizarem em processos de filtração, geram o aproveitamento do material como insumo e no tratamento de água (CÓRDOVA et al., 2005).

5.4 CASCA DE BANANA (*musa spp*)

A banana é a segunda fruta mais importante em área colhida, produzida, valor de produção e consumo, e sua cultura tem grande importância econômica para o Brasil (BORGES et al., 2004). Com o consumo elevado, conseqüentemente acaba gerando uma grande quantidade de resíduos. Um meio para a destinação destes resíduos é usá-los como adsorventes no tratamento de efluentes industriais (POLLARD et al., 1992).

Sua casca corresponde de 30% a 40% de seu peso total. É constituída principalmente por celulose, hemicelulose, pectina, clorofila e outros compostos de baixo peso molecular. Os grupos hidroxila e carboxila da pectina podem desempenhar um importante papel no processo de adsorção de metais pesados e compostos orgânicos (ZHANG et al., 2005).

5.5 CASCA DE LARANJA (*citrus sinensis*)

Assim como outros resíduos agroindustriais, a casca da laranja vem apresentando em estudos recentes um potencial de adsorção de metais pesados e é favorável sua utilização devido à grande produção renovável e ao baixo custo e suas elevadas quantidades de resíduos em decorrência, na maioria das vezes, dos processos de produção de suco (KURNIAWAN et al., 2006). Essa casca

apresenta capacidade de reter íons metálicos através da adsorção, podendo ser aumentada se mudada quimicamente (MARSHALL et al., 1999).

A casca da laranja se constitui por 16,9% de açúcares solúveis, 9,21% de celulose, 10,5% de hemicelulose e 42,5% de pectina, evidenciando seu potencial de adsorção e conversão biológica (TAVARES et al., 1998).

7 METODOLOGIA DE PESQUISA

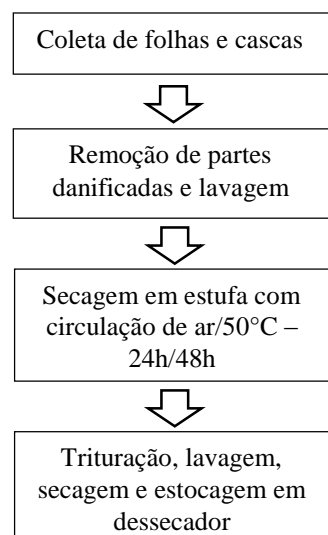
7.1 PREPARO DOS ADSORVENTES

Os resíduos agroindustriais utilizados neste trabalho foram pré-tratados para serem aplicados como adsorventes de Cr (VI) (Figura 4). Inicialmente foram coletadas folhas de bananeira e cascas de banana e tangerina a partir de frutos obtidos em mercados e/ou plantações locais. Após o recolhimento, esses resíduos foram lavados com água destilada e, na sequência, secos em estufa a 50°C com circulação de ar por 48 horas. As cascas de tangerina foram secas por 24 horas.

Após a etapa de secagem, as cascas foram trituradas em liquidificador doméstico, lavadas com água destilada, secas em estufa e acondicionadas e mantidas em dessecador.

O rendimento foi calculado a partir da massa dos extratos vegetais brutos em comparação com a quantidade de resíduos secos e triturados obtidos.

Figura 4 – Fluxograma esquemático do preparo dos adsorventes



7.2 QUANTIFICAÇÃO DE Cr (VI) EM SOLUÇÃO AQUOSA

As soluções de Cr (VI) utilizadas nos experimentos foram preparadas a partir de soluções aquosas de $K_2Cr_2O_7$. A quantificação do Cr (VI), antes e após a adsorção do metal presente na solução aquosa, foi realizada com base em um método espectrofotométrico. Para isso foi determinado o

comprimento de onda de absorção máxima de uma solução de $K_2Cr_2O_7$ 1 mmol/L por meio de uma análise de varredura em espectrofotômetro Shimadzu - Modelo UV - 1800.

Também foi construída uma curva de calibração de $K_2Cr_2O_7$, utilizando-se as seguintes concentrações de soluções aquosas: 0,1; 0,2; 0,3; 0,35; 0,4; 1,0 e 5,0 mmol/L e água destilada como branco. As absorbâncias das soluções foram determinadas por espectrofotometria no comprimento de onda de absorção máxima determinado na análise de varredura.

7.3 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

Para os experimentos de adsorção do metal foram utilizados os diferentes adsorventes preparados a partir dos resíduos agroindustriais estudados nas proporções 0,1, 0,5 e 5,0% (m/v). Após pesados, foram misturados a 3 mL de solução de $K_2Cr_2O_7$ 1 mmol/L e colocados em seringas de capacidade máxima de 5 mL. Os adsorventes foram mantidos em contato com a solução em temperatura ambiente durante 24 horas.

Na sequência, as misturas foram filtradas com algodão e a absorbância foi determinada em espectrofotômetro no comprimento de onda de 433 nm.

O percentual de redução na concentração de Cr (VI) em solução foi determinado a partir da comparação entre as absorbâncias inicial e final. Para cada condição testada foram realizados três experimentos independentes em triplicata.

Para análise estatística dos resultados obtidos, foi utilizado o teste para comparação das médias para nível de significância de 5%.

8 RESULTADOS E DISCUSSÕES

8.1 PREPARO DOS ADSORVENTES

Os resíduos agroindustriais testados nesse trabalho (folha de bananeira, casca de banana e casca de tangerina) foram tratados como descrito para serem utilizados em experimentos de adsorção de Cr (VI) em solução.

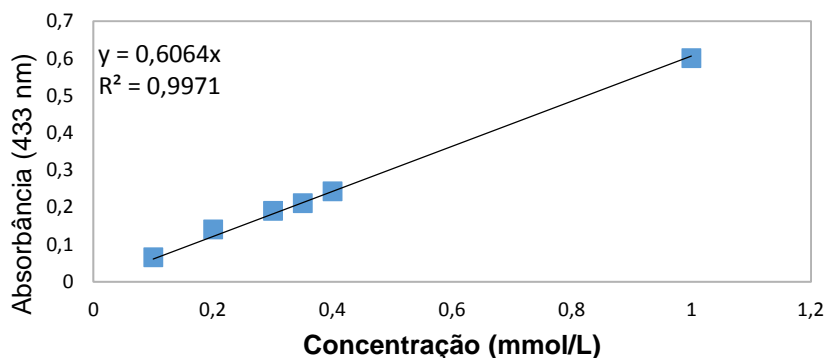
O rendimento obtido após o tratamento de preparo dos adsorventes foi de aproximadamente 10% para casca de banana, 28% para folha de bananeira e 23% para casca de tangerina.

A partir da realização dos experimentos foi observado que os resíduos agroindustriais testados possuíam substâncias solúveis que deixavam a solução colorida, o que comprometia a leitura da absorbância da solução de dicromato de potássio. Com isso foi necessário alguns ajustes nos parâmetros experimentais, lavando-se as cascas com água destilada para que essas substâncias solubilizassem, sendo secas e utilizadas nos ensaios de medição da absorbância da solução contendo Cr (VI).

Na sequência, estabeleceu-se o espectro de absorção da solução aquosa de $K_2Cr_2O_7$ 1,0 mmol/L pela técnica de espectrofotometria. O espectro de absorção dessa solução apresentou absorção máxima no comprimento de onda (λ) de 433 nm.

Após determinado o λ de absorção máxima da solução aquosa de $K_2Cr_2O_7$ foi construída uma curva de calibração utilizando diferentes concentrações (0,1; 0,2; 0,3; 0,35; 0,4; 1,0 e 5,0 mmol/L) (Figura 5) para avaliar a linearidade da relação entre concentração de Cr (VI) e absorbância.

Figura 5- Curva de calibração de $K_2Cr_2O_7$.



Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

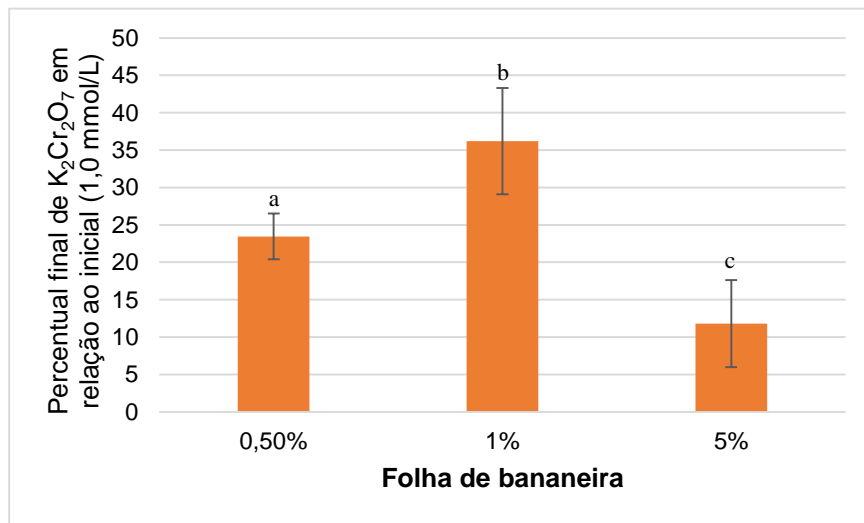
Para os ensaios de avaliação da capacidade de adsorção de Cr (VI) pelos resíduos agroindustriais testados nesse trabalho foi utilizada uma solução de $K_2Cr_2O_7$ 1,0 mmol/L.

8.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DOS RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

Os experimentos de avaliação de adsorção das biomassas agroindustriais testadas foram conduzidos por um período de tempo de 24 horas de contato com a solução de $K_2Cr_2O_7$. Os experimentos foram realizados utilizando diferentes percentuais (m/v) de biomassa (0,5; 1,0 e 5,0%) nas soluções contendo Cr (VI).

A análise da capacidade adsorvente da folha de bananeira revelou que o percentual da concentração de $K_2Cr_2O_7$ em relação à concentração inicial (1,0 mmol/L), após 24 horas de contato, foi de aproximadamente 23% para 0,5% (m/v), 36% para 1% (m/v) e 11% para 5% de casca de bananeira (Figura 6). Com base nos resultados, a utilização de 5% (m/v) de casca de bananeira mostrou-se mais eficiente na redução de Cr (VI) em solução aquosa com 24 horas de tempo de contato.

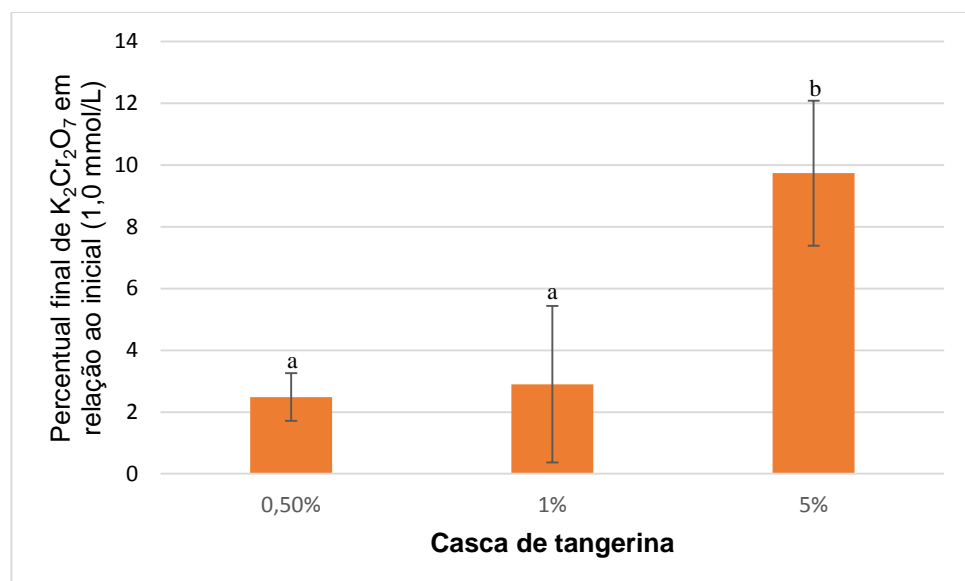
Figura 6- Ensaio de adsorção de Cr (VI) utilizando folha de bananeira.



Os resultados representam a média de três experimentos realizados em triplicata. Letras diferentes (a, b, c) representam diferenças significativas ao nível de significância de 5% entre as médias.

A utilização de casca de tangerina na adsorção de Cr (VI) revelou um percentual final de aproximadamente 2,0% para 0,5% (m/v), 3,0% para 1,0 (m/v) e 10% para 5,0% (m/v) de biomassa adsorvente (Figura 7). Esses resultados revelaram que a utilização de 0,5% (m/v) de casca de tangerina apresentou melhor rendimento na adsorção de Cr (VI) em solução quando em contato por um período de tempo de 24 horas.

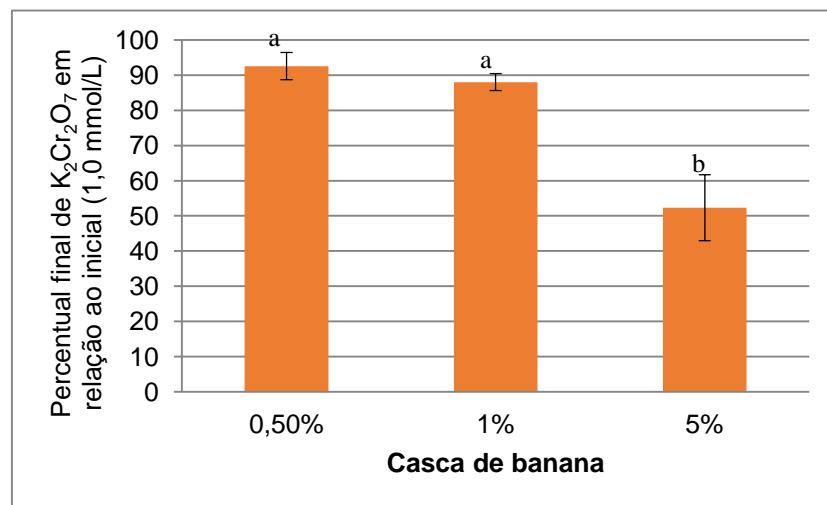
Figura 7- Ensaio de adsorção de Cr (VI) utilizando casca de tangerina.



Os resultados representam a média de três experimentos realizados em triplicata. Letras diferentes (a, b) representam diferenças significativas ao nível de significância de 5% entre as médias.

A utilização de casca de banana na adsorção de Cr (VI) revelou um percentual final de aproximadamente 92% para 0,5% (m/v), 88% para 1,0 (m/v) e 52% para 5,0% (m/v) de biomassa adsorvente (Figura 8). Esses resultados revelaram que a utilização de 5,0% (m/v) de casca de banana apresentou melhor rendimento na adsorção de Cr (VI) em solução quando em contato por um período de tempo de 24 horas.

Figura 8- Ensaio de adsorção de Cr (VI) utilizando casca de banana.

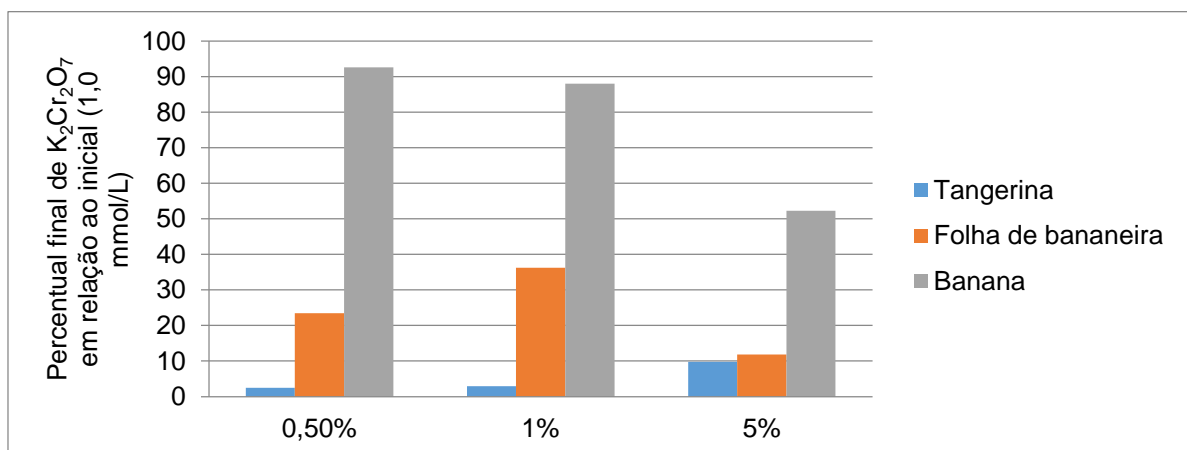


Os resultados representam a média de três experimentos realizados em triplicata. Letras diferentes (a, b) representam diferenças significativas ao nível de significância de 5% entre as médias.

8.3 COMPARAÇÃO DOS POTENCIAIS DE ADSORÇÃO DE Cr (VI) DOS RESÍDUOS TESTADOS

Foram comparadas as eficiências na capacidade de adsorção de Cr (VI) entre os diferentes resíduos agroindustriais analisados (Figura 9).

Figura 9- Comparação da eficiência de adsorção de diferentes resíduos agroindustriais



Conforme a comparação na eficiência de adsorção dos adsorventes utilizados, é possível observar que a casca de tangerina obteve melhor resultado em comparação aos demais, evidenciando seu grande potencial de adsorção de Cr (VI) em solução aquosa no período de tempo de 24 horas. Na sequência, nota-se um bom desempenho também da folha de bananeira, tendo seu potencial de adsorção próximo ao da casca de tangerina quando testadas com 5% (m/v) de adsorvente. A casca de banana revelou um menor percentual de adsorção de Cr (VI) em comparação aos demais, porém quando aplicada em maiores quantidades, foi possível observar um aparente aumento de eficiência. Entretanto, continua sendo menos eficiente que a folha de bananeira e casca de tangerina.

Ao comparar os resultados obtidos no presente trabalho com os estudos já realizados com as biomassas analisadas (Tabela 1), nota-se que os valores da capacidade de remoção de metais pesados usando a casca de tangerina são bem próximos e até ultrapassam os resultados das análises já realizadas em outros estudos. Os valores de remoção utilizando a casca de banana revelam um baixo desempenho em relação aos demais estudos.

Tabela 1 – Comparação dos resultados de adsorção desse trabalho com outros estudos.

Metais/casca de banana	Capacidade máxima de adsorção	Referência
Cu, Zn, Cd e Pb	9,05, 12,50, 14,95 e 33,66 mg/g, respectivamente	CRUZ et al., 2009
U (VI)	65% de UO_2^{2+}	BONIOLO et al., 2005(bana)
Pb	80,71%	SILVA, 2014
Cr (VI)	48%	Estudo realizado no presente trabalho
Metais/casca de tangerina	Capacidade máxima de adsorção	Referência
Pb	66,25%	BASSO et al., 2013
Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+}	131,52, 322,58 e 398,41 mg/g, respectivamente	INAGAKI et al., 2010
Pb (II)	95%	BATISTA et al., 2012
Pb (II) e Cr (III)	95% e 99% respectivamente	BATISTA, 2014
Cr (VI)	98%	Estudo realizado no presente trabalho

Esse trabalho representa um estudo preliminar de determinação da capacidade adsorvente de biomassa de origem agroindustrial. A partir desse estudo, novas pesquisas no sentido de selecionar

partículas de tamanhos uniformes, bem como tratamentos químicos para aumentar a capacidade adsorvente dos resíduos testados podem contribuir para a eficiência de adsorção e possível aplicação desses resíduos na remoção de metais pesados em solução.

9 CONCLUSÃO

O objetivo deste trabalho foi analisar diferentes resíduos agroindustriais na adsorção de Cr (VI), uma vez que são materiais de baixo custo, abundantes e de fácil processamento. O estudo de adsorção do cromo hexavalente apresentou um bom desempenho em seus resultados devido a excelente capacidade de remoção deste metal em solução na presença dos resíduos testados, sem a necessidade de fazer reações como o carvão ativado, deixando o processo com menos custos de produção. Os valores variaram em função do resíduo utilizado, atingindo-se aproximadamente 97% de redução na concentração de Cr (VI) em 24 horas na presença de casca de tangerina. Já a casca de banana foi o adsorvente menos eficiente entre aqueles testados nesse trabalho. Desta forma, os resultados obtidos apontam para grandes possibilidades na utilização das biomassas no tratamento de efluentes contaminados com cromo.

REFERÊNCIAS

- ALFREDO, A. P. C. **Adsorção de azul de metileno em casca de batata utilizando sistema em batelada e coluna de leito fixo.** Paraná: UTFPR, 2013. 50 f. Trabalho de conclusão de curso – Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR. Toledo, 2013.
- AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, Amanda Cardoso; **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos.** Química Nova, v. 25, n. 6B, 2002.
- ALMEIDA, J. S. M. et al. **Redução do teor de prata e chumbo de águas contaminadas através do uso de material adsorvente.** Uberlândia, MG.v. 8, n. 1, 6f. Março, 2012.
- AMAVISCA, C. V. **Uso de resíduo agrícola como base para a preparação de carvão ativado.** (Trabalho de Conclusão de Curso), 61f. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2012.
- ANDRADE, M. G. et al. **Metais pesados em solos de área de mineração e metalúrgica de chumbo. I – FITOEXTRAÇÃO.** Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.33, 2009.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA, 47., Lagoa Nova, 2007. **Anais...** Natal: ABQ-RN, 2007.
- BATISTA, T. S. **Estudo de adsorção de metais pesados de efluentes utilizando a casca da tangerina como biomassa adsorvente. 2014.** 50 f. Monografia apresentada como trabalho de conclusão de curso (graduação em química industrial), Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 2014.
- BELISARIO, M. et al. **O emprego de resíduos naturais no tratamento de efluentes contaminados com fármacos poluentes.** Centro de Ciências da Saúde da Universidade Federal do Espírito Santo – UFES. Revista Científica Internacional, nº 10. Vitória, ES. Novembro, 2009.
- BISPO, M. S. et al. Estudo prospectivo da casca de maracujá aplicada como meio filtrante no tratamento de água produzida. **Blucher Chemical Engineering Proceedings [S.l.] v. 2, nº 1, p. 1206-1210, 2015.**

BONIOLO, M. R.; YAMAURA, Mitiko; MONTEIRO, Raquel Almeida. **Uso das cascas de banana na biossorção de íons de urânio**.13f. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN-MCT. São Paulo,2010.

BONIOLO, Milena Rodrigues. **Biossorção de urânio nas cascas de banana**. (Dissertação de Mestrado), 121f. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2008.

BORGES, A. L.; SOUZA, L. S. O cultivo da bananeira. **Embrapa Mandioca e Fruticultura**, Cruz das Almas, v. 21, n. 1, p. 279, 2004.

CONAMA. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Resolução n. 357, de 17 de março de 2005. DOU n. 053, de 18/03/2005, p. 58-63.

CONAMA. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Resolução n. 430, de 13 de maio de 2011. DOU n. 92, de 16/05/2011, p. 89.

CÓRDOVA, K.R.V.; GAMA. T.M.M.T.B.; WINTER, C.M.G.; NETO, G.K. Características físico-químicas da casca do maracujá amarelo (*Passiflora edulis* Flavicarpa Degener) obtida por secagem. **Boletim do CEPPA**, Curitiba, v. 23, n.2, p.221-230, 2005.

COONEY, D. O. **Adsorption design for wastewater treatment**. USA: Lewis Publishers, 1999.

CRUZ, M. A. R. F. et al. Farinha da casca da banana: um biossorvente para metais pesados de baixo custo. **Universidade Estadual de Londrina - UEL, Centro de Ciências Exatas**, Londrina, 2009.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, Lavras, v. 28, n. 3, p. 433-437, set/fev. 2005.

DE CAMPOS, André José et al. Tratamento hidrotérmico na manutenção da qualidade pós-colheita de maracujá-amarelo. **Revista Brasileira de Fruticultura**. Jaboticabal - SP, v. 27, nº 3, Dezembro, p. 383-385, 2005.

DUTRA, A. J. B. et al. **O processo eletroquímico como alternativa para o tratamento de efluentes cianídricos**. Revista Escola Minas, v. 55, n.4, Out/Dez, 2002.

FERNANDES, A. Casca de banana é utilizada para despoluir água contaminada por pesticidas. **Ciência**, 2013. Disponível em: <<http://www.cena.usp.br/>> Acesso em: 08 abr. 2016.

FREIRE, Renato Sanches et al. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química nova** [S.l.] v. 23, nº 4, p. 504-511, 2000.

GIANNETTI, B.F. et al. 2001. Nosso Cromo de cada dia: Benefícios e Riscos. **Revista de Graduação da Engenharia Química**, São Paulo, v. 6, p. 55-58, 2001.

- GOMIDE, R. **Operações Unitárias: adsorção**. São Paulo: Edição própria do autor, 1983.
- INAGAKI, C. S. et al. Avaliação do potencial da farinha da casca da mexerica como bioissorvente de metais pesados. **Universidade Estadual de Londrina-UEL**, Londrina, 2010.
- KURNIAWAN, T. A.; CHAN, G. Y. S.; LO, W. H.; BABEL, S. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 366, p. 409–426, 2006.
- LIMA, V. F.; MERÇON, F.. **METAIS PESADOS NO ENSINO DA QUÍMICA**. Química Nova na Escola, v. 33, n.4, Novembro,2011.
- MACÊDO, L. P. M. P. **Viabilidade da produção de carvão ativado a partir de resíduos alternativos**. (Dissertação de Mestrado), 92f. Universidade Católica de Pernambuco. Recife, 2012.
- MALL, I. D., SRIVASTAVA, V. C., AGARWAL, N. K. “**Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash – kinetic study and equilibrium isotherm analyses**”. *Dyes and Pigments* 69, pp. 210-223. 2006
- MARSHALL, W. E.; WARTELLE, L. H.; BOLER, D. E.; JOHNS, M. M.; TOLES, C. A. **Enhanced metal adsorption by soybean hulls modified with nitric acid**. *Bioresource Technology*, Essex, v. 69, p. 263–268, 1999.
- MATIAS, T. B. **Contaminação por Metais Pesados – Crômio**. Monografia de Química Ambiental, São Carlos, Universidade Federal de São Carlos, 2003.
- MONDAL, S.; WICKRAMASINGHE, S. R. Produced water treatment by nanofiltration and reverse osmosis membranes. **Journal of Membrane Science**. v. 332. p. 162-170, 2008.
- NUÑEZ, J.E.V; SOBRINHO, N.M.B. Amaral; MAZUR, N. **Consequências de diferentes sistemas de preparo do solo sobre a contaminação do solo, sedimentos e água por metais pesados**. *EDAFOLOGIA*, v. 13, n. 2, 2006.
- PIERANGELI, A. P. P. et al. **Efeito Do Ph Na Adsorção E Dessorção De Cádmio Em Latossolos Brasileiros**. *Rev. Bras. Ciênc. Solo* v.29 n.4 Viçosa Jul/Ago, 2005.
- PEREIRA, R. S. Identificação e caracterização das fontes de poluição em sistemas hídricos. **Revista Eletrônica de Recursos Hídricos**. IPH- UFRGS. v. 1, n. 1, p. 20-36, 2004. Disponível em <<http://www.abrh.org.br>>. Acesso em: 15 mai. 2016.
- PINO, G. A. H. **Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (Cocos nucifera)**. (Dissertação de Mestrado), 113f. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2005.
- POLLARD, S.J.T., FOWLER, G.D., SOLLARS, C.J., PERRY, R., 1992. **Low cost adsorbents for waste and waste water treatment: areview**. *Sci.Tot.Environ*. 116,31e52.

ROBERT, L. **Adsorption**. Editions Techniques de l'Ingénieur, Paris: V. J2, J 2730, 1989.

SANTOS, E. G.; ALSINA, Odelsia Leonor Sanchez de; SILVA, Flávio Luiz Honorado da. Desempenho de biomassas na adsorção de hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos. **Química Nova On-Line**, São Paulo, v. 30, n. 2, abr. 2007.

SANTOS, F. A. **Uso das escamas da pinha da *araucaria angustifolia* para biossorção de metais pesados de efluente industrial de galvanoplastia**. (Dissertação de Mestrado), 146f. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Dezembro, 2007.

SCHIMMEL, Daiana. **Adsorção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial**. 2008. 83 f. Dissertação (Mestrado) – Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, 2008.

SILVA, Curbelo, Fabíola Dias da. **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada**. 2002. 88 f. Dissertação (Mestrado), Pós graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2002.

SOUZA, J. V. T. M. et al. Adsorção de cromo (III) por resíduos de laranja in natura e quimicamente modificado. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 33, n. 1, p. 03-16, 2012.

SOUZA, T. C. et al. Avaliação do uso de biomassa como adsorvente para a separação de contaminantes orgânicos em efluentes líquidos. In: **Anais do VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**. 2005. p. 1-6.

TAVARES, V. B.; SIVIERI, K.; CERON, C. R. Utilização do resíduo líquido de indústria de processamento de suco de laranja como meio de cultura de *Penicillium citrinum*: depuração biológica do resíduo e produção de enzima. **Química Nova**, v. 21, n. 6, 1998.

ZHANG, P., WHISTLER, R. L., BEMILLER, J. N., & HAMAKER, B. R. **Banana starch: production, physicochemical properties, and digestibility** – a review. *Carbohydrate Polymers*, v.59, p.443–458, 2005.

ZUIM, D. , R.. **Estudo da adsorção de componentes do aroma de café (benzaldeído e ácido acético) perdidos durante o processo de produção do café solúvel**. 2010. 154 f. Dissertação (Mestrado) – Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2010.