

REMOÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE DE ÁGUA UTILIZANDO LODO ATIVADO DA INDÚSTRIA QUÍMICA COMO ADSORVENTE

REMOVAL OF HEXAVALENT CHROMIUM FROM WATER USING ACTIVATED SLUDGE FROM THE CHEMICAL INDUSTRY AS ADSORBENT

Vera Analise Schommer¹, Julia Catiane Arenhart Braun², Fernanda Oliveira Lima³, Adriana Dervanoski⁴

¹Mestre em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis, Universidade Federal da Fronteira Sul, campus Cerro Largo.
E-mail: veraanalise@hotmail.com

²Mestre em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis, Universidade Federal da Fronteira Sul, campus Cerro Largo.
E-mail: jcabraun@gmail.com

³Doutora em Ciências, Professora Adjunta na Universidade Federal da Fronteira Sul, campus Laranjeiras do Sul.
E-mail: fernanda.lima@uffs.edu.br

⁴Doutora em Engenharia Química, Professora Adjunta na Universidade Federal da Fronteira Sul, campus Erechim.
E-mail: adrianadervanoski@uffs.edu.br

RESUMO

No presente trabalho foram determinadas as cinéticas, as isotermas de adsorção e realizado o tratamento termodinâmico do Cr (VI) presente em efluentes sintéticos utilizando como adsorvente lodo ativado termicamente e quimicamente. O objetivo foi a obtenção dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio termodinâmico do processo para investigar o comportamento da adsorção. Foi avaliada a influência de três diferentes temperaturas na adsorção de Cr (VI), sendo que o aumento da capacidade de adsorção conforme o aumento da temperatura indicou processo endotérmico. A isoterma de Freundlich, Langmuir-Freundlich e Radke-Prausnitz representaram melhor os dados experimentais ($R^2 = 0,99$). No estudo cinético, o modelo que representou melhor os dados experimentais foi o modelo de Pseudo-Segunda Ordem para as três concentrações estudadas ($R^2 = 0,99$). No tratamento termodinâmico foram analisados a energia livre de Gibbs (ΔG°), que apresentou adsorção favorável e espontânea apenas na temperatura de 45°C, e a entalpia (ΔH°) que apresentou valores positivos, sugerindo que o processo de adsorção pode estar ocorrendo por quimissorção ou complexação.

Palavras-Chave: Cromo hexavalente. Lodo. Adsorção. Água residuária

ABSTRACT

In the present study, it was determined the kinetics, adsorption isotherms and carried out thermodynamic treatment of the adsorption of the ions Cr(VI) using adsorbent synthesized from sludge activated thermally and chemically. The aim was to obtain the kinetic parameters and thermodynamic equilibrium of the process to investigate the behavior of the adsorption. The influence of three different temperatures were measured in the adsorption of Cr(VI), with increasing temperature indicated endothermic process. Freundlich, Langmuir-Freundlich and Radke-Prausnitz isotherm best represented the experimental ($R^2 = 0.99$). In the kinetic study, the model that best presented the experimental was the model of Pseudo-Second Order for the three concentrations studied ($R^2 = 0.99$). In thermodynamic treatment Gibbs free energy (ΔG°) revealing only favorable and spontaneous adsorption temperature of 45°C, and the enthalpy (ΔH°) which showed positive values, were analyzed suggesting that the adsorption process can occur by complexation or chemisorption.

Keywords: Hexavalent chromium. Sludge. Adsorption. Wastewater.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem-se aumentado a preocupação com o descarte de metais pesados devido aos seus efeitos nocivos ao meio ambiente e aos seres vivos. Os compostos de cromo são potenciais contaminantes e muito prejudiciais aos seres vivos, principalmente o cromo hexavalente (Cr(VI)), pois possuem características carcinogênicas. O cromo pode estar dissolvido na água natural das suas formas

Cr (III) (cromo trivalente) e Cr (VI) que são diferenciados por suas características físico-químicas. O Cr (III) é um composto essencial para o ser humano e animais, pois faz parte da sua dieta e a sua falta pode causar perturbações no metabolismo. O Cr (VI), por sua vez, é tóxico e possui propriedades carcinogênicas e pode levar a morte de seres vivos se ingerido em doses elevadas (Kotas e Stasicka, 2000).

Segundo Saputro et al. (2014), as reações de interconversão de Cr (III) e Cr (VI) ocorrem devido ao pH, concentração de oxigênio, presença de redutores e catalisadores.

O cromo é utilizado em indústrias de galvanoplastia, fabricação de aço, tintas e pigmentos, mineração, curtimento de couro, tingimento, operações de revestimento de peças metálicas, indústrias produtoras de produtos químicos inorgânicos industriais e unidades de tratamento de madeira (Bhattacharya et al., 2008).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) na resolução CONAMA 430 (Brasil, 2011) estabelece os valores máximos permitidos de descarte em corpo receptor é de 1,0 mg L⁻¹ para Cr(III) e 0,1 mg L⁻¹ para Cr(VI). Por este motivo as indústrias têm buscado por alternativas para tratar seus efluentes líquidos para o posterior descarte. Métodos como precipitação química, adsorção, troca iônica, coagulação/floculação, sedimentação e filtração por membranas vem sendo utilizados (Meena et al., 2005). Dentre esses processos, a adsorção também mostra-se eficaz para a remoção de substâncias de soluções aquosas (Mohan e Gandhimathi, 2009) e é considerado um método muito viável para indústrias que necessitam remover baixas concentrações de contaminantes (Bhattacharya et al., 2008).

Segundo Metcalf e Eddy (2003), a adsorção é um processo acumulativo de substância, que está em solução, a uma interface adequada. Adsorbato é o composto que será removido da fase líquida para a interface sólida. Adsorvente é o sólido, no qual o adsorbato acumula. O processo é visto e aplicado como polimento para água que passou por alguma forma de tratamento preliminar.

A Equação 1 descreve a quantidade adsorvida após o equilíbrio (Metcalf e Eddy, 2003; Meena et al., 2005).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Onde, q_e = quantidade adsorvida no estado de equilíbrio (mg g⁻¹), C_0 = concentração inicial de adsorbato (mg L⁻¹), C_e = concentração de adsorbato após o equilíbrio (mg L⁻¹), V = volume de líquido no reator (L) e m = massa de adsorvente (g).

No processo de adsorção ocorre uma série de etapas, a partir delas pode se identificar a etapa limitante. De forma geral, a adsorção física é a principal forma quando a etapa limitante ocorre de forma rápida, quando ocorre uma adsorção mais lenta, esta pode ser considerada química. O equilíbrio será alcançado quando a capacidade máxima de adsorção do carbono for atingida. A capacidade de adsorção do carbono teórico para um contaminante particular pode ser determinada através do desenvolvimento de sua isoterma de adsorção.

Ao encontro do presente trabalho, atualmente tem-se a preocupação da reutilização de resíduos que anteriormente eram diretamente enviados para aterros. Em diversas formas de tratamento de água residuária há a produção de lodo durante o tratamento. O lodo gerado nas estações de tratamento de indústrias representa potencial risco à saúde e ao meio ambiente. Sua composição varia conforme o ramo industrial e o processo produtivo dentro da empresa, apresentando-se assim heterogêneo, e por este motivo, apresenta poucas formas de tratamento. A maior parte do lodo produzido atualmente é destinado a aterros industriais para a disposição final, que é por sua vez de custo elevado e gera ônus à indústria.

O presente trabalho propõe a síntese de adsorvente a partir do lodo residual de processos de tratamento da água residuária de indústria química, com aplicação na remoção de compostos metálicos (cromo hexavalente) no polimento final de estações de tratamento de efluentes.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos cinéticos e de equilíbrio termodinâmico foram realizados nos laboratórios de Operações Unitárias e de Águas da Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS Campus Cerro Largo. Todos os experimentos foram utilizados limite de confiança de 95%.

2.1. *Materiais*

O adsorbato foi obtido a partir do Dicromato de Potássio da marca Alphatec de peso molecular de 294,18 g mol⁻¹ e 99,0% de pureza. Foi preparada uma solução padrão de 1000 mg L⁻¹.

O adsorvente utilizado foi preparado a partir do lodo coletado de uma indústria metalúrgica. A metodologia utilizada para a síntese dos adsorventes foi desenvolvida pelo autor a partir de testes preliminares. O lodo foi coletado na estação de tratamento, secado em estufa a 90°C, triturado para apresentar maior área superficial, sendo posteriormente peneirado. O lodo classificado foi ativado termicamente em forno mufla a 500°C por uma hora. Após atingir a temperatura ambiente em dessecador, foram removidas as cinzas e reservado novamente em dessecador. Para a ativação química foi preparada solução de ácido clorídrico (1 mol L⁻¹). Em seguida, 6 g de lodo ativado termicamente foram adicionados a 100 mL de ativante químico em um Erlenmeyer de 250 mL e colocados para agitar a 25 ± 1 °C e 120 RPM por 2 horas. Após o lodo foi peneirado novamente em uma peneira 710 µm (25 mesh tyler) e retornou ao dessecador aguardando as análises.

2.2. *Métodos*

2.2.1. *Caracterização do adsorvente*

Para a caracterização o adsorvente utilizado foram analisadas a umidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo seguindo a metodologia descrita por Luz (2009) apud ABNT MB-15 1949.

Foram realizadas também análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), BET (Brunauer, Emmett and Teller) e BJH (Barret, Joyner and Halenda) na Universidade de Caxias do Sul (UCS).

2.2.2. *Determinação de Cr (VI)*

Para leitura das concentrações dos íons Cr (VI) remanescente em solução, foi utilizado um espectrofotômetro Thermo Scientific, Evolution 201. Para as leituras foram usadas cubetas de acrílico de caminho ótico de 1 cm. Foram realizadas leituras no espectrofotômetro em triplicata para a realização da curva de calibração nas concentrações de 0,1; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40; 45 e 50 mg L⁻¹. Foram digitalizados e montada a Tabela ANOVA no software Microsoft Excel para validação da confiabilidade.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. *Caracterização do adsorvente*

O adsorvente sintetizado foi retirado do dessecador e nele foram realizadas as análises de umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo. Os resultados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Caracterização física do adsorvente desenvolvido

Parâmetros	(% B.S.)*
Umidade	10,13
Material Volátil	24,46
Cinzas	34,66
Carbono Fixo	30,76

*B.S.: Base seca.

A partir dos resultados podemos observar que os teores de umidade, material volátil e cinzas representam boa parte do adsorvente, sendo apenas 30,8% carbono fixo que é a fração realmente útil do adsorvente.

3.1.1. MEV; EDS; BJH e BET

O adsorvente desenvolvido apresentou uma grande área superficial e um vasto volume de poros, como ilustrado na Tabela 2, caracterizando-se como um bom adsorvente para remoção de íons metálicos de efluentes.

Tabela 2 – Características texturais do adsorvente desenvolvido BET e BJH

Características texturais	
Área superficial (BET)	84,444 m ² g ⁻¹
Volume do Poro	0,1991 cm ³ .g ⁻¹ para poros menores que 808,9 Å de raio
Raio médio dos poros	47,1462 Å
Volume do microporo (BJH)	0,180 cm ³ g ⁻¹
Área do microporo (BJH)	54,875 m ² g ⁻¹
Raio dos poros (BJH)	15,423 Å
Área Superficial (Langmuir)	144,912 m ² g ⁻¹

Para caracterização morfológica, as imagens da superfície do carvão foram obtidas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), na ampliação 40, 100 e 1000 vezes, sendo ilustradas na Figura 1, apresentando boa característica morfológica, devido às estruturas porosas obtidas pelo processo de ativação.

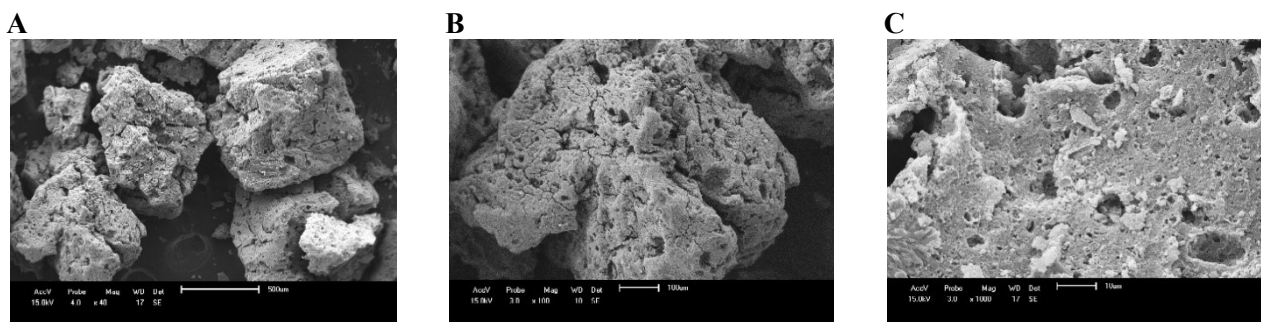


Figura 1 – MEV ampliação (A) 40 vezes, (B) 100 vezes e (C) 1000 vezes.

3.2. Determinação de Cr (VI)

O Cr(VI) possui um comprimento de onda específico, e para a sua obtenção foram realizados testes em várias concentrações de Cr(VI) em pH natural com a função de varredura do espectrofotômetro, apresentando em média o valor de 350 nm.

Para a realização da curva de calibração e obtenção da Tabela 3 de Análise de Variância (ANOVA), que validação da confiabilidade, foram realizadas leituras de absorvância em várias

concentrações.

Tabela 3 – Análise de Variância (ANOVA)

Parâmetros	Cromo ^a
Faixa de concentração linear	0,1 – 50,0 (mg L ⁻¹)
Inclinação ± desvio padrão (A)	0,0618 ± 0,0006
Intercepto ± desvio padrão (B)	0,0022 ± 0,0037
Coefficiente de Correlação (r)	0,9996
Análise de variância	
Regressão linear b	7,34x10 ⁻⁴ (4,17)
Desvio da Linearidade b	2,04 (2,06)
Limites	
LOQ (mg L ⁻¹)	31,68
LOD (mg L ⁻¹)	9,50

^a Dados obtidos a partir de três curvas padrões.

^b Valores em parênteses correspondem aos valores críticos tabelados de F para $P = 0,05$.

A Equação 2 apresenta a equação que foi utilizada para se conhecer a concentração a partir da absorbância fornecida nas leituras do espectrofotômetro e com coeficiente de correlação de $R^2 = 0,9996$.

$$y = 0,0626x + 0,001 \quad (2)$$

3.3. Testes de pH

Foram realizados testes variando o pH inicial da solução de Cr(VI) de 2,00 a 10,00 ± 0,10. Após a adsorção foram realizadas leituras no espectrofotômetro para se obter os valores de absorbância e calcular os valores de concentração final.

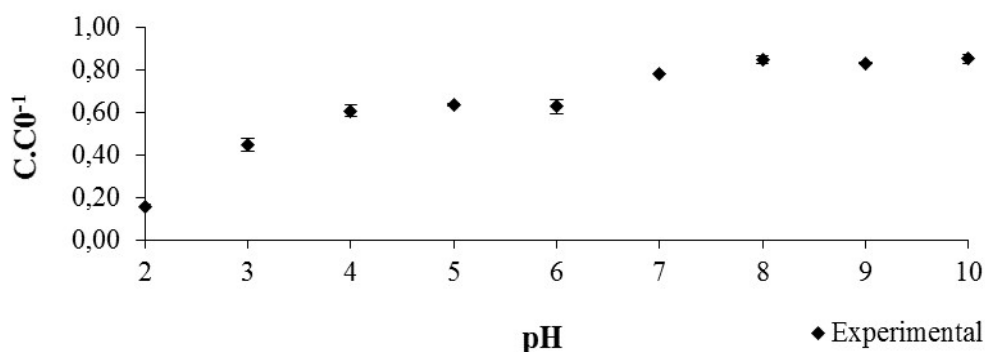


Figura 2 – Adsorção com Cr(VI) em diferentes pH's por 1 hora

Através da Figura 4, pode ser observado que os melhores resultados para remoção de Cr(VI) foram em pH inicial 2,00 e 3,00 ± 0,10, também relatados nos estudos de Al-Othman et al. (2012), Bhattacharya et al. (2008), Duranoglu et al. (2012) e Anandkumar e Mandal (2009).

O pH adotado para a realização dos demais experimentos foi o pH 3,00 ± 0,10 devido o bom resultado apresentado e a facilidade de se obter o pH desejado a partir de pequena adição de ácido.

3.4. Cinética de adsorção

A Figura 3, apresenta o comportamento cinético de adsorção do Cr(VI) para as concentrações

de 50, 40 e 30 mg L⁻¹. Para a determinação do tempo de equilíbrio do sistema adsorbato/adsorvente, foram retiradas alíquotas com o tempo até que a concentração de Cr(VI) na fase fluida não variasse mais, ou seja, até que o equilíbrio fosse atingido.

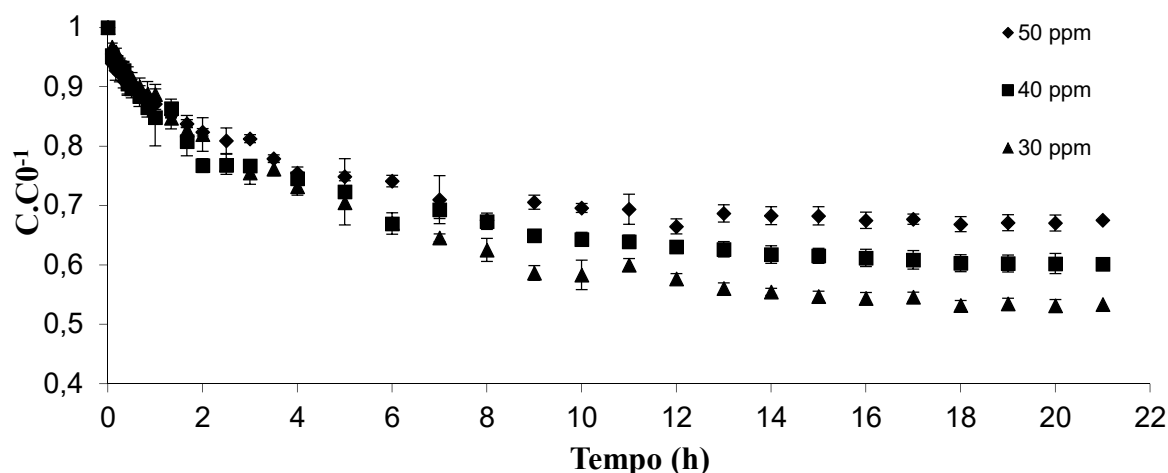


Figura 3 – Cinética de adsorção do Cr(VI) com 0,02 g.mL⁻¹; pH 3,00 ± 0,10, 120 RPM e 25 ± 1 °C

A Figura 3 apresenta o comportamento da adsorção ao longo do tempo, apresentando equilíbrio após 20 horas de adsorção. Nas primeiras 6 horas a adsorção ocorreu de forma rápida, após tornou-se lenta e atingiu o equilíbrio por volta de 20 horas. Tempo de equilíbrio parecido com o ocorrido no estudo de Al-Othman et al. (2012).

3.5. Tratamento cinético

A cinética de adsorção é um aspecto importante na avaliação da adsorção como uma operação unitária. As constantes cinéticas dos metais podem ser usadas para estudar e otimizar o efeito do tempo de contato (Meena et al., 2005). Os modelos de Pseudo-Primeira Ordem, Pseudo-Segunda Ordem e Difusão Intrapartícula são modelos de equações de velocidade que têm sido utilizados para modelar a cinética de adsorção de metais como o cromo (Al-Othman et al., 2012).

3.5.1. Cinética de Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem

O modelo de Pseudo-Primeira Ordem é representado pela Equação 3 linearizada nas condições iniciais (Meena et al., 2005; Bhattacharya et al., 2008; Al-Othman et al., 2012).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{1}{2,303} k_1 t \quad (3)$$

Onde, k_1 = constante de adsorção de Pseudo-Primeira Ordem (h⁻¹), t = tempo (h), q_e = quantidades adsorvidas no estado de equilíbrio (mg g⁻¹), q_t = quantidades adsorvidas no tempo t (mg g⁻¹).

O modelo de equação de Pseudo-Segunda Ordem pode ser expresso, adotando condições de contorno ideais, pela Equação 4 (Bhattacharya et al., 2008; Al-Othman et al., 2012):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

Onde: k_2 = constante de adsorção de Pseudo-Segunda Ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{h}$), t = tempo (h), q_e = quantidades adsorvidas no estado de equilíbrio (mg g^{-1}) e q_t = quantidades adsorvidas no tempo t (mg g^{-1}).

A Figura 4, apresenta os ajustes para a equação de Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem para o Cr(VI), nas concentrações de 50, 40 e 30 mg L^{-1} a $25 \pm 0,1$ °C, e 20 horas de adsorção. Para ambas as cinéticas, pode-se observar que houve um bom coeficiente de correlação conforme apresentado na Tabela 4.

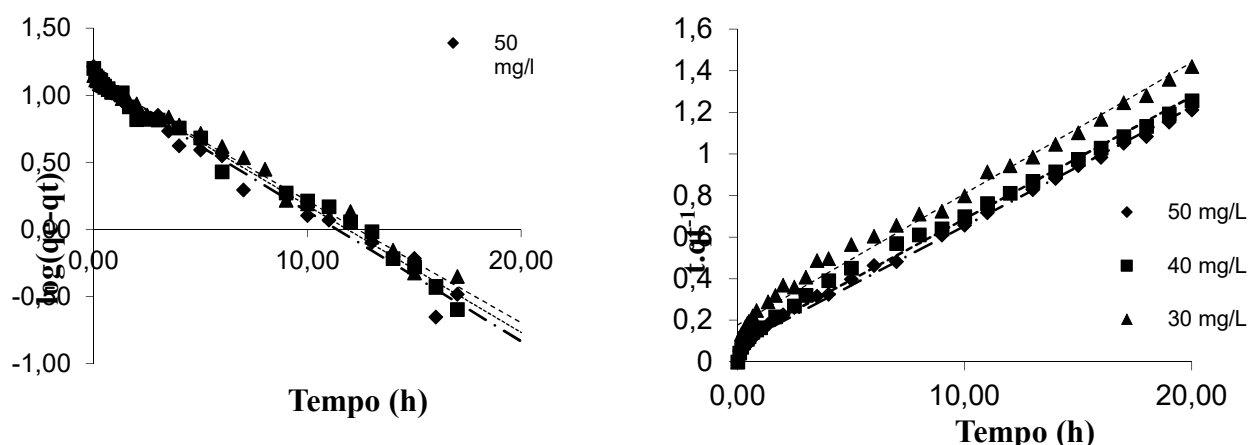


Figura 4 – Tratamento cinético de Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem para o Cr(VI)

Tabela 4 – Parâmetros cinéticos de adsorção de Cr(VI) referentes aos modelos de Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem

C_0 (mg L^{-1})	Pseudo-Primeira Ordem		Pseudo-Segunda Ordem	
	k_1 (h^{-1})	R^2	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$)	R^2
50	0,223	0,98	0,040	0,99
40	0,218	0,99	0,034	0,99
30	0,209	0,99	0,022	0,99

Na Tabela 4 são apresentados os valores de k_1 , k_2 e seus respectivos coeficientes de correlação para a comparação dos modelos cinéticos de Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem. Observa-se que o modelo de Pseudo-Primeira Ordem possui coeficientes de correlação menores que os encontrados pelo modelo de Pseudo-Segunda Ordem, sendo assim o segundo modelo apresentou resultados satisfatórios e $R^2 = 0,99$ para todas as concentrações estudadas. Desta forma, o processo de adsorção pode ocorrer com quimissorção. O modelo de Pseudo-Segunda Ordem foi o mais adequado para o estudo de Duranoglu et al. (2012), Anandkumar e Mandal (2009) e Bhattacharya et al. (2008).

3.5.2. Cinética de Difusão Intrapartícula

O modelo de difusão intrapartícula é expresso pela Equação 5 (Al-Othman et al., 2012).

$$q_t = k_{in} t^{1/2} + C \quad (5)$$

Onde, q_t = quantidades adsorvidas no tempo t (mg g^{-1}), k_{id} = constante de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$), t = tempo (h) e C = intercessão com o eixo das ordenadas (mg g^{-1}).

O gráfico de q_t por $t^{1/2}$ mostra uma linha reta de valores de k_{id} calculados pelo declive da reta para cada estado. Os valores de C estimam a espessura da camada limite, ou seja, quanto maior for o valor, maior será a adsorção na camada limite.

O modelo de difusão intrapartícula assume que a adsorção é controlada em três estágios: (I) adsorção rápida e externa na superfície do adsorvente; (II) adsorção gradual, onde a difusão intrapartícula é a etapa limitante e; (III) estágio de equilíbrio final, onde a difusão intrapartícula começa a diminuir por causa da baixa concentração de adsorbato no líquido e pela pouca disponibilidade de sítios ativos (Chen et al., 2003).

A Figura 5 apresenta a difusão intrapartícula e seus respectivos estágio de adsorção para uma das concentrações estudada (30 mg L^{-1}) de Cr(VI) com 0,2 g de adsorvente por 20 horas e a Tabela 5 ilustra os parâmetros obtidos para todas as concentrações.

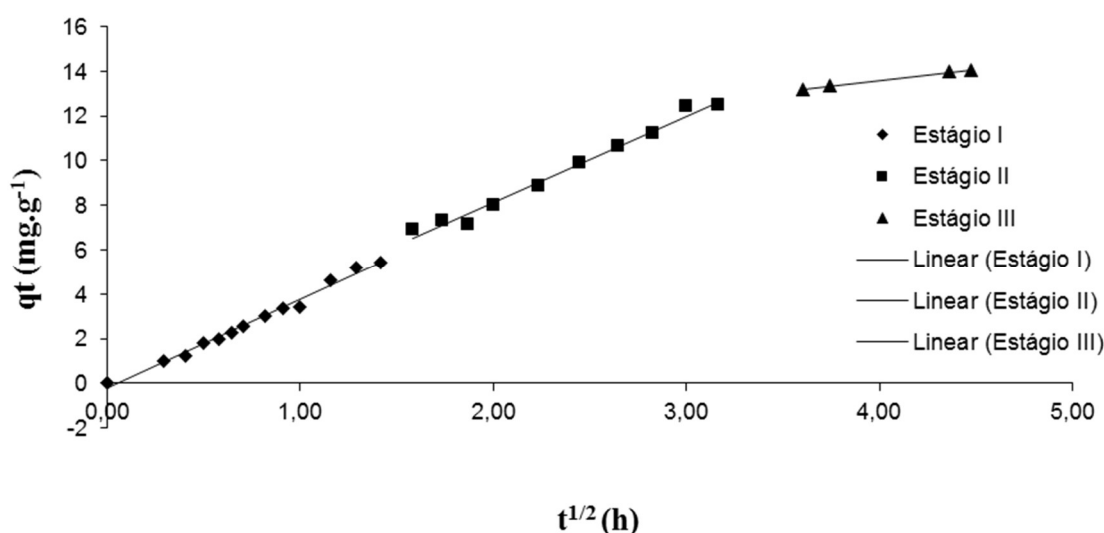


Figura 5 – Ajuste cinético utilizando-se o modelo de difusão intrapartícula para concentração de 30 mg L^{-1} de Cr (VI); pH $3,00 \pm 0,10$, 120 RPM e $25 \pm 0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$

A Tabela 5 apresenta os parâmetros k_{id} do modelo de difusão intrapartícula, relativo ao estágio controlador que é o estágio III que apresentou melhor coeficiente de correlação (R^2) para cada concentração estudada.

Tabela 5 – Coeficiente de correlação (R^2) em cada estágio da adsorção para cada concentração					
C_0 (mg L^{-1})	k_{in} ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	C (mg g^{-1})	Estágio I R^2	Estágio II R^2	Estágio III R^2
50	0,96	12,22	0,94	0,97	0,98
40	1,31	10,26	0,98	0,98	0,99
30	1,00	9,59	0,98	0,98	0,99

Conforme apresentado na Tabela 5 os melhores coeficientes de correlação para cada concentração são encontrados no estágio III. A partir desta constatação pode-se concluir que a etapa que governa a adsorção de Cr (VI) pelo adsorvente desenvolvido é a etapa lenta, onde o estado de equilíbrio final devido a difusão intrapartícula é reduzido. O k_{id} encontrado para cada temperatura no estágio III foram coerentes e apresentou uma relação inversa com a concentração, ou seja, quanto maior a concentração menor será o valor de k_{id} . Os valores de C que indica a espessura da camada limite, apresentados na Tabela 5 são correspondentes ao estágio III e apresentam relação direta com a concentração, ou seja, quanto maior a concentração maior será a espessura da camada limite. Conforme também apresentado no estudo de Bhattacharya et al. (2008).

3.6. Isotermas de Equilíbrio

As isotermas de equilíbrio da adsorção de Cr(VI) a partir da utilização do adsorvente desenvolvido, foram realizadas em pH $3,00 \pm 0,10$ da solução para as temperaturas de 25, 35 e $45 \pm 1^\circ\text{C}$. Os experimentos foram mantidos sob agitação durante 20 horas para garantir que o equilíbrio de adsorção fosse atingido, a 120 RPM e com a utilização da proporção $0,002 \text{ g m L}^{-1}$ de adsorvente.

Todos os resultados experimentais foram ajustados pelo Software STATISTICA 10.0, seguindo os modelos de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich e Radke-Prausnitz (Tabela 6).

Tabela 6 – Modelos Matemáticos de Isotermas de Adsorção

Modelo de Isoterma	Equação	Referência
Langmuir	$q_e = \frac{q_{max} b_L C_e}{(1 + b_L C_e)}$ (6)	Anankumar e Mandal, 2009; Duranoglu et al., 2012
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n_F}$ (7)	Salam et al., 2011
Langmuir-Freundlich	$q_e = \frac{q_{maxLF} b_{LF} C_e^{m_{LF}}}{(1 + b_{LF} C_e^{m_{LF}})}$ (8)	Subramanyam e Aushtosh, 2012
Radke-Prausnitz	$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \frac{K_{RP}}{F_{RP}} C_e^{(1-N_{RP})}}$ (9)	Subramanyam e Aushtosh, 2012

Onde q_e = capacidade de adsorção alcançada no equilíbrio (mg g^{-1}); q_{max} = capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg g^{-1}); b_L = constante de Langmuir que mede a energia da adsorção (L mg^{-1}); C_e = concentração de equilíbrio da solução (mg L^{-1}); b_{LF} = constante de equilíbrio do modelo para um sólido heterogêneo; $_{LF}$ = parâmetro de heterogeneidade (entre 0 e 1); K_{RP} , F_{RP} e N_{RP} são constantes e $N_{RP} < 1$.

Dentre as isotermas, a de Freundlich é mais usada para descrever a característica de adsorção de carvão ativado usado no tratamento de água e água residual (Metcalf e Eddy, 2003). O modelo de isoterma de Langmuir indica que a adsorção ocorre na monocamada da superfície do adsorvente, ou seja, cada sítio ativo adsorve uma molécula de adsorbato, não há interação entre os íons adsorvidos e a energia de adsorção é constante (Salam et al., 2011; Al-Othman et al., 2012). Em baixas concentrações de adsorbato, o modelo de Langmuir-Freundlich é reduzido para o modelo de Freundlich. Em altas concentrações de adsorbato, prediz-se que a capacidade de adsorção segue as características do modelo de Langmuir (Subramanyam e Ashutosh, 2012).

A plotagem dos pontos experimentais e os respectivos modelos ajustados são apresentados nas Figuras 6 (B,C e D).

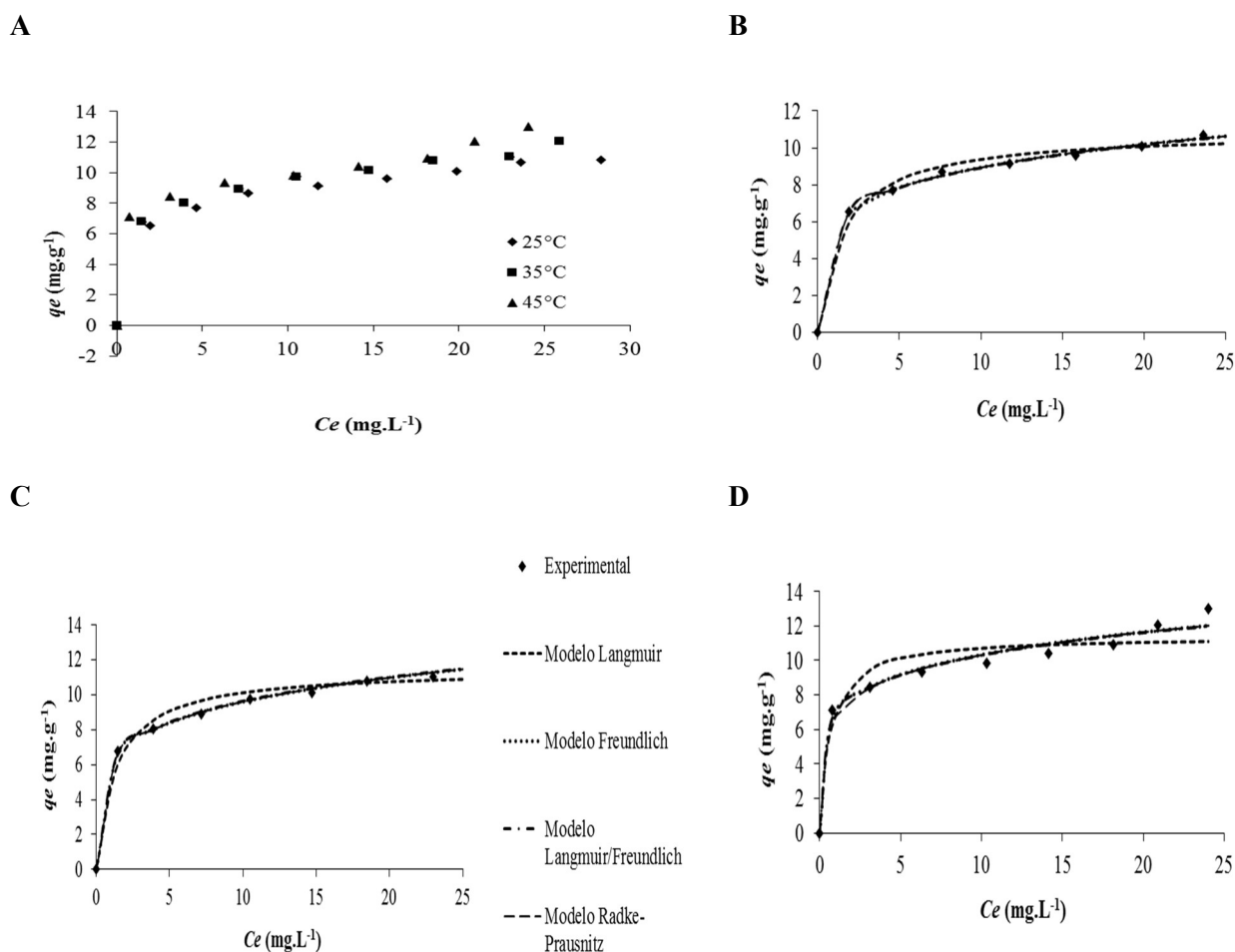


Figura 6 – Isotherma de adsorção de Cr(VI) em (A) diferentes temperaturas; (B) 25°C; (C) 35°C e (D) 45°C com $m = 0,05$ g, pH $3,00 \pm 0,10$, 120 RPM por 20 horas

A Figura 6 (A) apresenta a relação entre quantidade adsorvida no equilíbrio na fase sólida (q_e) pela concentração de equilíbrio na fase fluida (C_e). Pode-se verificar que a capacidade de adsorção aumenta conforme aumenta a temperatura, caracterizando assim um processo endotérmico. O processo pode ser atribuído a um aumento no número de sítios ativos disponíveis na superfície do adsorvente. Isso pode acontecer devido a dessolvatação das espécies químicas presentes na superfície do adsorvente diminuindo a espessura da camada limite em torno do adsorvente com o aumento da temperatura, de modo que a resistência à transferência de massa de adsorbato diminua na camada limite. Em temperaturas mais elevadas a possibilidade de difusão de soluto no interior dos poros do adsorvente não pode ser descartada. Uma vez que a difusão é um processo endotérmico, maior será a adsorção observada em temperatura mais elevada. Assim, a taxa de difusão de íons no processo de transporte de massa externa aumenta com a temperatura (Meena et al., 2005).

A Tabela 7 apresenta os parâmetros de cada modelo de isoterma. Verifica-se que o modelo de Langmuir apresentou o menor coeficiente de correlação para todas as temperaturas. O Modelo de Freundlich, Langmuir-Freundlich e Radke-Prausnitz apresentam coeficiente de correlação igual a 0,99 para todas as temperaturas. Os valores de R_L (entre 0 e 1) e n_F (maiores que 1), que indicam que a adsorção é favorável. Os valores de q_{max} aumentaram conforme aumentou a temperatura, indicando que o processo foi endotérmico. Os valores obtidos no presente estudo foram considerados satisfatórios, pois se apresentam próximos aos estudos da literatura.

Tabela 7 – Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich, Langmuir-Freundlich e Radke-Prausnitz

T (°C)	Langmuir			Freundlich		Langmuir-Freundlich		Radke- Prausnitz
	q_{max} (mg g ⁻¹)	R_L	R^2	R^2	R^2	q_{max} (mg g ⁻¹)	R^2	R^2
25	10,907	0,075	0,95	5,295	0,99	1525,745	0,99	0,99
35	11,480	0,082	0,98	5,186	0,99	15192,22	0,99	0,99
45	11,429	0,041	0,96	5,799	0,99	17710,19	0,99	0,99

Conforme os dados apresentados na Tabela 8 os melhores coeficientes de correlação foram apresentados no modelo de Freundlich para Duranoglu et al. (2012), Anandkumar e Mandal (2009) e para o presente estudo de adsorção. O modelo de Langmuir apresentou melhores resultados no estudo de Bhattacharya et al. (2008). Os melhores valores, de capacidade de adsorção de Freundlich e de capacidade máxima de adsorção do adsorvente no modelo de Langmuir, foram os relatados no estudo de Duranoglu et al. (2012).

Tabela 8 – Comparativo dos parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich com a literatura

Referência	Constantes Langmuir		Constantes Freundlich	
	q_{max} (mg g ⁻¹)	R^2	K_F (mg g ⁻¹)	R^2
Duranoglu et al. (2012) para 45°C	81,511	0,828	73,649	0,891
Bhattacharya et al. (2008)	26,31	0,997	2,96	0,992
Anandkumar e Mandal (2009)	17,27	0,986	2,110	0,999
Presente estudo para 45°C	11,429	0,96	6,936	0,99

3.7. Tratamento termodinâmico

Os parâmetros termodinâmicos utilizados para determinação da entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) são calculados a partir da intercessão e inclinação da reta na plotagem da constante de equilíbrio pelo inverso da temperatura. A Equação 10 representa a relação da Equação da reta (Meena et al., 2005; Bhattacharya et al., 2008; Al-Othman et al., 2012):

$$\ln b = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (10)$$

Onde, $\ln b$ = logaritmo natural da constante de Langmuir, R = constante dos gases ideais ($8,31434 \times 10^{-3}$ (kJ mol⁻¹ K⁻¹)), T = temperatura (K), $-\frac{\Delta H^\circ}{R}$ = representa a inclinação da reta, $\frac{\Delta S^\circ}{R}$ = representa a intercessão com o eixo das ordenadas.

A energia livre de Gibbs (ΔG°) é calculada a partir da Equação 11:

$$\Delta G^\circ = -R T \ln b \quad (11)$$

A partir dos dados obtidos da isoterma de adsorção e de seus respectivos modelos pode-se realizar o tratamento termodinâmico dos dados relativos ao adsorvente/adsorbato. Para o tratamento termodinâmico foi utilizado a constante empírica (b) obtida pelo ajuste do modelo de isoterma de Langmuir com coeficiente de correlação para as temperaturas de 25, 35 e 45 ± 1 °C de aproximadamente 0,96.

Assim, pode-se determinar a entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) a partir da equação da reta da plotagem do logaritmo natural de b pelo inverso das temperaturas apresentada na Figura 7. A energia de Gibbs (ΔG°) é determinada a partir da entalpia, entropia e a temperatura, constatando a espontaneidade do processo, os valores encontrados são apresentados na Tabela 9.

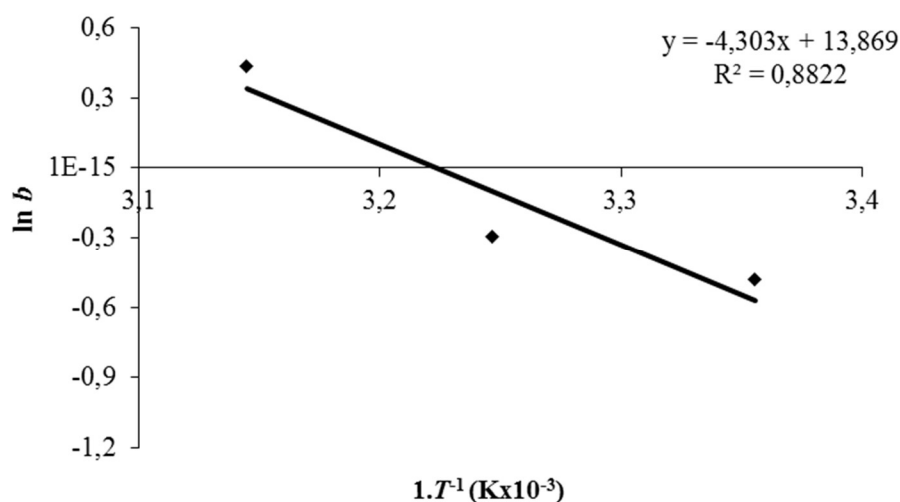


Figura 7 – Tratamento termodinâmico dos dados da Isoterma de Adsorção

Tabela 9 – Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de Cr(VI)

T (K)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (kJ mol ⁻¹)
298	1,414		
308	0,261	35,777	0,115
318	-0,892		

Analizando os dados da Tabela 9 verifica-se que apenas na temperatura de $45 \pm 0,1$ °C a energia livre de Gibbs é negativa indicando que a reação é espontânea e favorável na adsorção. O valor da entalpia é de 35,777 kJ mol⁻¹ indicam que o processo de adsorção é endotérmico e pode ser de quimissorção ou complexação. Conforme o trabalho de Duranoglu et al. (2012), o valor de entalpia sugere complexação ou quimissorção como sendo responsável pela adsorção, pois a quimissorção é para valores maiores que 29 kJ mol⁻¹ e a de complexação entre 8 e 60 kJ mol⁻¹. Em seu estudo assim como no estudo de Al-Othman et al. (2012) os processos de adsorção foram endotérmicos, espontâneos e favoráveis.

4. CONCLUSÃO

O estudo apresentou a remoção do Cr (VI) a partir de um adsorvente desenvolvido utilizando lodo industrial ativado termicamente e quimicamente. A cinética de adsorção mostrou-se lenta, levando aproximadamente 20 horas para se alcançar o equilíbrio, para maior concentração estudada. Para o tratamento cinético o modelo de Pseudo-Segunda Ordem apresentou melhor coeficiente de correlação, $R^2 = 0,99$, indicando que o processo de adsorção pode estar ocorrendo por quimissorção. O modelo cinético de difusão intrapartícula apresentou melhores coeficientes de correlação para o estágio III, mostrando que a etapa lenta é a controladora do processo. Os valores de C apresentados nas equações do estágio III pode estar indicando também adsorção devido ao processo de complexação. Na análise das isotermas de adsorção, pode-se verificar que a adsorção aumenta conforme aumenta a temperatura, caracterizando assim um processo endotérmico. Os modelos de Freundlich, Langmuir-Freundlich e Radke-Prausnitz apresentaram melhores coeficientes de correlação, igual a 0,99 para todas as temperaturas. No tratamento termodinâmico, a entalpia apresentou valores positivos confirmando o processo endotérmico. A energia livre de Gibbs apresentou-se favorável e espontânea apenas para a temperatura de 45 ± 1 °C. Em suma, o adsorvente desenvolvido a partir do lodo residual da indústria química apresentou resultados satisfatórios para a remoção de Cr (VI) ($q_{max} = 11,429$ mg g⁻¹).

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-OTHMAN, Z. A.; ALI, R., NAUSHAD, M. Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, v. 184, p. 238-247, 2012.
- ANANDKUMAR, J.; MANDAL, B. Removal of Cr (VI) from aqueous solution using Bael fruit shell as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, v. 168, p. 633-640, 2009.
- BHATTACHARYA, A. K.; NAIYA, T. K.; MANDAL, S. N.; DAS, S. K.; Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr(VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, p. 529-541, 2008.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) Resolução nº 430 de 13 de Maio de 2011.
- CHEN, J. P.; WU, S., CHONG, K. H. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. *Carbon*, v. 41, p. 1979-1986, 2003.
- DURANOGLU, D.; TROCHIMCZUK, A. W.; BEKER, U. Kinetics and thermodynamics of hexavalent chromium adsorption onto activated carbon derived from acrylonitrile-divinylbenzene copolymer. *Chemical Engineering Journal*, v. 187, p. 193-202, 2012.
- KOTAS, J.; STASICKA, Z.; Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental Pollution*, v. 107, p. 263-283, 2000.
- LUZ, A. D. *Aplicação de processos adsorptivos na Remoção de compostos BTX presentes em Efluentes petroquímicos*. 2009. 174 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.
- MEENA, A. K.; MISHRA, G. K.; RAI, P. K.; RAJAGOPAL, C.; NAGAR, P. N. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, v. 122, p. 161-170, 2005.
- METCALF, L., EDDY, H. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. 4ª ed. New York: Mc Graw Hill, 2003.
- MOHAN, S.; GANDHIMATHI, R. Removal of heavy metal ions from municipal solid waste leachate using coal fly ash as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, v. 169, p. 351-359, 2009.
- SALAM, O. E. A.; REIAD, N. A.; ELSHAFEI, M. M. A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents. *Journal of Advanced Research*, v. 2, p. 297-303, 2011.
- SAPUTRO, S.; YOSHIMURA, K.; MATSUOKA, S.; TAKEHARA, K.; NARSITO; AIZAWA, J.; TENNICH, Y.; Speciation of dissolved chromium and the mechanisms controlling its concentration in natural water. *Chemical Geology*, v. 364, p. 33- 41, 2014.
- SUBRAMANYAM, B.; ASHUTOSH, D. Adsorption Isotherm Modeling of Phenol Onto Natural soils – Applicability of Various Isotherm Models. *Int. Journal Environmental*, v. 6, p. 265-276, 2012.