



EFEITO DO pH INICIAL NA CONCENTRAÇÃO DE CRÔMIO HEXAVALENTE EM SOLUÇÃO TRATADA COM PALHA DA CANA-DE-AÇÚCAR

Alinec Laura Modesto Lima¹
Bianca Henrique Gabriel²
Luciana Maia Saran³

Química Ambiental

Resumo

A implementação de processos de biossorção no tratamento de efluentes, requer a realização de estudos que envolvem a avaliação da influência de fatores como o pH inicial da solução a ser tratada. Assim, dando continuidade à estudos anteriores realizados em nosso grupo de pesquisas, objetivou-se com este trabalho avaliar o efeito do pH inicial de soluções de Cr(VI) na concentração remanescente deste íon metálico em solução após o seu tratamento com palha de cana-de-açúcar *in natura* (PCAN). Para tanto, foram realizados ensaios de biossorção, em sistema de batelada, com soluções de Cr(VI) 125 mg L⁻¹, a 30 °C, com 5,00 g PCAN L⁻¹, agitação constante (150 rpm), durante 150 min. O intervalo de pH estudado foi de 1,00 a 10,0. Após os ensaios, as misturas foram filtradas em lã de vidro e a concentração do Cr(VI) remanescente na fase líquida, foi determinada por espectroscopia de absorção molecular em $\lambda = 540$ nm, empregando-se solução de 1,5-difenilcarbazida como reagente cromogênico. As menores concentrações de Cr(VI) remanescente (40, 87 e 91 mg L⁻¹) foram encontradas em soluções que tiveram o pH inicial ajustado para 1,00; 2,00 e 3,00; respectivamente, enquanto concentrações mais altas (118, 119 e 121 mg L⁻¹) foram determinadas nas soluções com pH inicial $\geq 7,0$. Portanto, em meio fortemente ácido a concentração do Cr(VI) em solução tratada com PCAN diminui significativamente enquanto em solução com pH $\geq 7,00$ ocorre diminuição da capacidade da PCAN para a remoção do Cr(VI).

Palavras-chave: Resíduo lignocelulósico; Biossorção; Elemento potencialmente tóxico; Remoção.

¹Graduanda em Engenharia Agrônoma, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias (FCAV), Departamento de Tecnologia, alince.laura@unesp.br.

²Graduanda em Licenciatura em Ciências Biológicas, Universidade Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias (FCAV), Departamento de Tecnologia, bianca.h.gabriel@unesp.br.

³Prof.^a. Dr.^a., Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias (FCAV), Departamento de Tecnologia, lm.saran@unesp.br.



INTRODUÇÃO

Os efluentes de indústrias que usam cromo, geralmente o contêm no estado hexavalente, Cr(VI), e sua descarga, sem tratamento prévio adequado, pode introduzir elevadas concentrações de Cr(VI) em águas superficiais e subterrâneas na vizinhança de unidades industriais (CHANDRA; KULSHRESHTHA, 2004). A remoção de íons metálicos potencialmente tóxicos presentes em resíduos líquidos é comumente realizada por precipitação. Entretanto, visando diminuir a utilização de produtos químicos, bem como, o volume de lodo resultante do processo de precipitação, tem-se estudado nas duas últimas décadas o emprego de materiais biológicos residuais para a remoção de íons metálicos potencialmente tóxicos de solução (DEMIRBAS, 2008; SUD et al., 2008).

Assim, resíduos agroindustriais, como talos de uva, casca de banana, casca de laranja, bagaço de cana-de-açúcar, casca de amendoim, sabugo de milho e diversos outros, variando conforme a principal cultura agroindustrial presente na região onde os estudos de bioissorção são desenvolvidos, estão entre os materiais biológicos avaliados para a remoção de diversos íons metálicos potencialmente tóxicos (SUD et al., 2008).

A implementação de processos de bioissorção no tratamento de efluentes, requer a realização de estudos que envolvem a avaliação da influência de fatores como o pH inicial da solução a ser tratada, o tempo de contato, a concentração inicial da espécie química a ser removida da solução e a dose do bioissorvente, entre outros, os quais afetam a eficiência do processo (NASCIMENTO et al., 2014). Em estudos preliminares realizados em nosso grupo de pesquisas, entre os fatores supracitados, o pH inicial da solução foi o fator mais significativo, tanto para a capacidade de bioissorção (q) da palha da cana-de-açúcar *in natura* (PCAN) quanto para a taxa de remoção (TR) do Cr(VI) pelo bioissorvente (VICENTINI et al., 2019).

Considerando o exposto, objetivou-se com este trabalho avaliar o efeito do pH inicial de soluções de Cr(VI) na concentração remanescente deste íon metálico em solução após o seu tratamento com PCAN.

METODOLOGIA

A palha da cana-de-açúcar *in natura* (PCAN) foi doada por indústria sucroenergética situada próxima ao município de Jaboticabal, no estado de São Paulo e preparada conforme descrito por Salata e colaboradores (2019).

Os ensaios de biossorção foram realizados em sistema de batelada, com três repetições, empregando-se frascos de erlenmeyer contendo 50,00 mL de solução padrão de Cr(VI) a 125 mg L⁻¹ (na forma de K₂Cr₂O₇), tampados com filme de polietileno, a 30 °C, com agitação constante (150 rpm); 5,00 g PCAN L⁻¹ e 150 min de contato entre biossorvente e solução de Cr(VI). O pH inicial das soluções de Cr(VI) foi ajustado ao valor desejado, em um intervalo de 1,00 a 10,0; adicionando-se NaOH ou HNO₃ 1,0 mol L⁻¹. Ao final dos ensaios, as misturas foram filtradas em lã de vidro.

A concentração do Cr(VI) remanescente na fase líquida, foi determinada por espectroscopia de absorção molecular na região do visível (em $\lambda = 540$ nm) empregando-se solução de 1,5-difenilcarbazida como reagente cromogênico. O método colorimétrico da difenilcarbazida se baseia na reação, em meio ácido, do Cr(VI) com solução de 1,5-difenilcarbazida, produzindo um complexo de cor vermelha-violeta, que exibe absorbância máxima em 540 nm (MATOS; NÓBREGA, 2009; HERRERA et al., 2013). Para tanto, foi adotada como referência a norma técnica NBR 13.738 da Associação Brasileira de Normas Técnicas, que descreve o método supracitado para a determinação do Cr(VI) em águas naturais, águas minerais e de mesa, de abastecimento, efluentes domésticos e industriais (BRASIL, 1996).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Entre as soluções analisadas, as que apresentaram as menores concentrações de Cr(VI) remanescente (40, 87 e 91 mg L⁻¹), após contato com a PCAN, foram as que tiveram o pH inicial ajustado para 1,00; 2,00 e 3,00; respectivamente (Figura 1).

Em meio ácido, o Cr(VI) possui potencial de eletrodo padrão (E⁰) muito positivo (E⁰ = + 1,33 V), o qual indica a sua instabilidade na presença de grupos carboxílicos e hidroxila, agentes redutores, presentes na superfície de materiais lignocelulósicos, como a

palha da cana-de-açúcar (SALATA et al., 2019), capazes de reduzir o Cr(VI) à crômio trivalente, Cr(III). Além disso, o Cr(VI) na forma de hidrogenocromato (HCrO_4^-) e dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), pode interagir fortemente com grupos orgânicos, que estarão associados ao H^+ , o que tornará a superfície da PCAN carregada positivamente, resultando em forte atração eletrostática entre esses oxianions de Cr(VI) e a superfície da PCAN (SINGH et al., 2009).

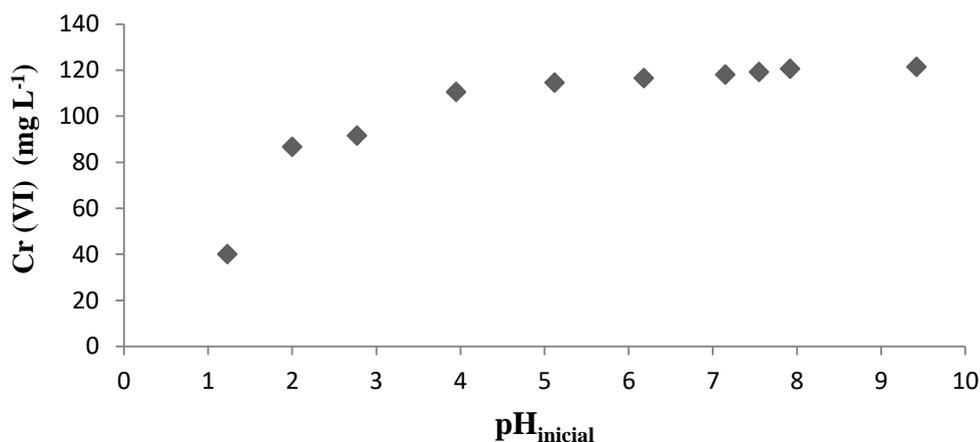


Figura 1. Efeito do pH inicial na concentração de Cr(VI) remanescente em solução após contato com PCAN (condições experimentais: concentração inicial de Cr(VI) = 125 mg L⁻¹; dose do biossorvente = 5,00 g PCAN L⁻¹; temperatura = 30 °C; velocidade de agitação = 150 rpm; tempo de contato 150 min).

De acordo com a Figura 1, as maiores concentrações de Cr(VI) remanescente (118, 119 e 121 mg L⁻¹) foram encontradas em soluções de pH inicial mais elevado (pH ≥ 7,00); condição na qual a superfície da PCAN estará negativamente carregada e haverá em solução, maior concentração de hidróxido (OH^-), diminuindo a capacidade da PCAN para a remoção de espécies químicas como HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e CrO_4^{2-} , as quais também são dotadas de carga elétrica negativa (SINGH et al., 2009).

CONCLUSÃO

Conclui-se que em meio fortemente ácido a concentração do Cr(VI) em solução tratada com palha da cana-de-açúcar *in natura* diminui significativamente enquanto em

solução com $\text{pH} \geq 7,00$ ocorre diminuição da capacidade da palha da cana-de-açúcar *in natura* para a remoção do Cr(VI).

A AGRADECIMENTOS

À Pró-Reitoria de Pesquisa (PROPe) da UNESP pela bolsa de iniciação científica concedida.

R REFERÊNCIAS

- BRASIL. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT - NBR 10.004. Classificação de Resíduos Sólidos; 2004.
- CHANDRA, P.; KULSHRESHTHA, K. Chromium accumulation and toxicity in aquatic vascular plants. **The Botanical Review**, v. 7, n. 3, p. 313-327, 2004.
- DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, p. 220-229, 2008.
- HERRERA, G. M. D.; ORDOÑEZ, P. A. P.; ANAGUANO, A. H. Estandarización de la difenilcarbazida como indicador e acomplejante en la identificación de cromo hexavalente – Cr(VI). **Producción + Limpia**, v. 8, n. 2, p. 9-20, 2013.
- MATOS, W. O.; NÓBREGA, J. A. Especificação de cromo em cimentos e derivados de cimentos brasileiros. **Química Nova**, v. 32, n.8, p. 2094 – 2097, 2009.
- SINGH, K.K.; HASAN, S.H.; TALAT, M.; SINGH, V.K.; GANGWAR, S.K. Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using wheat bran. **Chemical Engineering Journal**, v. 151, n. 1-3, p. 113-121, 2009.
- SALATA, C. R.; SARAN, L. M.; VICENTINI, T. S.; COSTA, L. M. Caracterização da palha da cana-de-açúcar para uso como bioissorvente de íons metálicos potencialmente tóxicos In: XXXI CIC - Congresso de Iniciação Científica da UNESP - 1ª Fase, 2019, Jaboticabal, SP. **Anais do XXXI CIC Congresso de Iniciação Científica da UNESP**, 2019.
- SUD, D.; MAHAJAN, G.; KAUR, M. P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 6017- 6027, 2008.
- VICENTINI, T. S.; SALATA, C. R.; SARAN, L. M.; PEREIRA, G. T. Emprego de resíduo lignocelulósico oriundo do setor sucroenergético na remoção de cromo hexavalente In: 16º Congresso Nacional do Meio Ambiente: justiça social e sustentabilidade medianizado pela economia verde., 2019, Poços de Caldas, MG. **Anais do 16º Congresso Nacional do Meio Ambiente: justiça social e sustentabilidade medianizado pela economia verde**, 2019. v. 11.
- NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.