

Mestrado Integrado em Engenharia Química

***Tratamento de águas contaminadas com crómio
por adsorção em bioSORVENTES CATIÓNICOS (cascas
de crustáceos)***

Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de

Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Académico

Inês Pinto Taborda



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
FEUP

Departamento de Engenharia Química

Orientador na FEUP: professora Cidália Botelho

Colaboração: Doutor Vítor Vilar

Março de 2009

Agradecimentos

Os meus agradecimentos vão, em primeiro lugar para a minha orientadora, Doutora Cidália Botelho, pela disponibilidade e simpatia com que sempre me recebeu, pelo apoio e toda a ajuda que me prestou, mas sobretudo pelo que me ensinou durante este período de trabalho.

Gostaria ainda de agradecer ao co-orientador, Vítor Vilar por todo o apoio prestado durante estes meses de trabalho, demonstrando sempre simpatia e disponibilidade.

À engenheira Joana Costa, Ana Gomes e engenheira Sílvia Santos pela ajuda prestada sempre que preciso.

À minha família, em especial aos meus pais pela paciência e encorajamento que sempre me deram.

Por último gostaria de agradecer aos meus amigos que sempre me apoiaram e aos meus colegas de trabalho, Brites Pacheco, David Arribas e Nelly, por toda a ajuda e camaradagem que sempre demonstraram para comigo.

Resumo

Este trabalho consistiu no estudo da biossorção do metal tóxico crómio, utilizando como biossorvente cascas de crustáceos (crab shells).

Foi feito o estudo da cinética e do equilíbrio do processo de biossorção, analisando a influência do pH e das concentrações iniciais do metal.

A caracterização química do biossorvente foi feita por espectroscopia de infravermelho (FTIR), evidenciando a existência de grupos amida, carboxilo e hidroxilo na superfície do sólido.

A cinética do processo de biossorção foi estudada a pH 2, para uma concentração de biossorvente de 2 g.L^{-1} e uma concentração de metal de 100 mg.L^{-1} . O equilíbrio foi atingido aos 60 minutos com uma quantidade máxima adsorvida de $(4,9 \pm 0,1) \text{ mg.g}^{-1}$. O crómio(VI) foi sendo reduzido a crómio(III) ao longo do tempo, sendo que num tempo de equilíbrio de duas horas cerca de 30% do crómio(VI) estava reduzido a crómio(III). O modelo de pseudo segunda ordem ajustou-se aos resultados experimentais com um coeficiente de correlação de 0,98 tendo-se obtido uma constante cinética de $(0,014 \pm 0,006) \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ uma quantidade adsorvida no equilíbrio de $(4,87 \pm 0,40) \text{ mg.g}^{-1}$.

No equilíbrio de biossorção, a quantidade máxima adsorvida obtida pelo modelo de Langmuir foi de $(20,6 \pm 3,2) \text{ mg.g}^{-1}$ e a constante de afinidade de $0,008 \pm 0,001 \text{ L.mg}^{-1}$.

Palavras chave: crómio(VI), crómio(III), cascas de crustáceos, biossorção.

Abstract

This work is about the study of chromium biosorption by crab shells.

The kinetic and equilibrium study of the biosorption process was done by the analysis of the pH influence and the metal initial concentration.

The biosorbent chemical characterization was done by infrared spectroscopy (FTIR), showing the existence of groups amide, carboxile and hidroxile on the surface of the solid.

The equilibrium was reached to 60 minutes, after 1 hour with a value for the maximum capacity of $(4,9 \pm 0,1) \text{ mg.g}^{-1}$. The Cr(VI) was reduced to Cr(III) over the time, in a equilibrium time of 2 hours, 30 % of Cr(VI) was reduced into Cr(III).

The pseudo-second order model adjusted the experimental results with a correlation coefficient of 0,98, a kinetic constant of $(0,014 \pm 0,006) \text{ g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ and a equilibrium quantity adsorbed of $(4,87 \pm 0,40) \text{ mg.g}^{-1}$.

In the equilibrium isotherm, the maximum adsorbed quantity obtained by de Langmuir model was $(20,6 \pm 3,2) \text{ mg.g}^{-1}$ and a affinity constant of $0,008 \pm 0,001 \text{ L.mg}^{-1}$.

Key words: chromium, chromium(VI), chromium(III), crab shells, biosorption, equilibrium

Índice de figuras

Figura 1: Biossorvente após processo de lavagem	13
Figura 2: Espectrofotómetro FTIR (<i>BOMEM MB-series</i>)	14
Figura 3: Espectrofotómetro de absorção molecular (UNICAM-HEλ IOS α).....	15
Figura 4: Espectrofotómetro de absorção atómica - chama (GBC Scientific Equipment PTY, modelo 932)	16
Figura 5: Espectro de infravermelho do biossorvente “crab shells”, absorvância versus frequência (cm-1)	19
Figura 6: Capacidade de biossorção (q) para vários pHs das soluções finais com respectivos erros	21
Figura 7: Distribuição dos compostos de crómio (VI) presentes em solução aquosa em função do valor de pH	22
Figura 8: Capacidade de adsorção (q) do crómio ao longo do tempo (t) com respectivos erros	23
Figura 9: Concentração de crómio (III) ao longo do tempo (t) com respectivos erros	25
Figura 10: Fracção de Cr(III) presente em solução para vários valores de pH.	26
Figura 11: Isotérmica de biossorção do crómio total com os respectivos ajustes de Freundlich e Langmuir.....	27
Figura 12: Curva de calibração do azul de metileno.....	38
Figura 13: Quantidade adsorvida de azul de metileno (q) ao longo do tempo	40
Figura 14: Curva de calibração de crómio (VI).....	41

Figura 15: Curva de calibração de cromo total.....42

Índice de tabelas:

Tabela 1: Distribuição de crómio na Natureza.....	2
Tabela 2: Capacidades máximas de bioadsorção e pH óptimo para Crómio em vários bioadsorventes.....	12
Tabela 3: Condições operatórias do espectrofotómetro para a determinação da concentração de Crómio.....	16
Tabela 4: Parâmetros obtidos para o modelo de pseudo segunda ordem na cinética de bioadsorção do crómio	24
Tabela 5: Parâmetros obtidos para os modelos de Freundlich e Langmuir e respectivos coeficientes de correlação.....	28
Tabela 6: Valores das concentrações de crómio (III) e crómio (VI) presentes em solução.....	29

Índice

Índice de figuras.....	i
Índice de tabelas.....	iii
Índice.....	iv
Notação e glossário.....	vi
1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento e objectivos.....	1
1.2. Crómio.....	2
1.3. Métodos de remoção de metais.....	3
1.3.1. Precipitação química.....	3
1.3.2. Filtração por membrana.....	3
1.3.3. Resinas de permuta iónica.....	4
1.3.4. Biossorção.....	4
1.4. Técnicas de análise.....	5
1.5. Biossorvente.....	6
1.6. Impacto humano e ambiental.....	7
1.7. Modelos de equilíbrio de biossorção.....	7
1.7.1. Isotérmica de Freundlich.....	8
1.7.2. Isotérmica de Langmuir.....	8
1.8. Modelos cinéticos.....	9
1.8.1. Modelo de Lagergren de pseudo primeira ordem.....	9
1.8.2. Modelo de pseudo segunda ordem.....	10
2. Estado da arte	11
3. Descrição técnica.....	13
3.1. Biossorvente.....	13
3.2. Caracterização química do adsorvente - FTIR.....	14
3.3. Preparação das soluções de crómio.....	15
3.4. Medição da concentração de crómio (VI).....	15
3.5. Medição da concentração de crómio total.....	16
3.6. Estudo do pH.....	17

3.7. Cinética de bioadsorção.....	17
3.8. Equilíbrio de bioadsorção.....	18
4. Discussão dos resultados.....	19
4.1. Caracterização química do adsorvente (FTIR).....	19
4.2. Estudo do pH.....	20
4.3. Estudo da cinética de adsorção.....	23
4.3.1. Modelos cinéticos.....	24
4.3.2. Redução de crómio (VI) a crómio (III).....	25
4.4. Equilíbrio de bioadsorção.....	27
4.5. Tratamento de resíduos.....	29
5. Conclusão.....	30
6. Avaliação do trabalho realizado.....	32
6.1. Objectivos realizados.....	32
6.2. Outros trabalhos realizados.....	32
6.3. Limitações e trabalho futuro	33
6.4. Apreciação final.....	33
Referência Bibliográficas.....	34
Anexos 1.....	38
Anexos 2.....	39
Anexos 3.....	41
Anexos 4.....	42

Notação e Glossário

q - quantidade de metal adsorvida	mg.g ⁻¹
C- concentração de metal no equilíbrio	mg.L ⁻¹
qe - quantidade de metal adsorvida no equilíbrio	mg.g ⁻¹
k - parâmetro de afinidade que representa a capacidade de adsorção	mg.g ⁻¹
$\frac{1}{n}$ - intensidade de bioadsorção	
qmáx - quantidade máxima de metal adsorvida	mg.g ⁻¹
b - parâmetro de afinidade relacionado com a energia de bioadsorção	L.mg ⁻¹
qt - quantidade de metal adsorvida no instante t.	mg.g ⁻¹
k ₁ - constante de velocidade de pseudo primeira ordem	min ⁻¹
k ₂ - constante de velocidade de pseudo segunda ordem	g.mg ⁻¹ .min ⁻¹
Abs - Absorvância da solução	
Cp - Concentração padrão	mg.L ⁻¹

1. Introdução

1.1. Enquadramento e objectivos

O impacto ambiental causado pela actividade industrial e não só tem vindo a ser cada vez mais alvo de discussões, uma vez que nos deparamos com situações associadas à degradação do ambiente. Este facto advém de um conjunto de consequências que se fazem sentir nos dias de hoje, como o aquecimento global, as chuvas ácidas e a contaminação de águas e solos.

O sistema industrial tem vindo a responder ao problema da poluição com diversas soluções que vão desde o controlo de efluentes, passando por programas de prevenção à poluição

No que diz respeito ao tratamento de efluentes, a grande preocupação passa pela contaminação das águas com metais pesados.

Os metais pesados surgem nas águas naturais, devido aos lançamentos de efluentes industriais, tais como os gerados em indústrias extractivas de metais, indústrias de tintas e pigmentos e especialmente as galvanoplastias, que se espalham em grande número nas periferias das grandes cidades. Além destas, os metais pesados podem ainda estar presentes em efluentes de indústrias químicas, como as de formulação de compostos orgânicos e de elementos e compostos inorgânicos, indústrias de couro e peles e produtos similares, indústrias do ferro, do aço e do petróleo.

Os metais pesados constituem contaminantes químicos nas águas, pois em pequenas concentrações podem trazer efeitos adversos à saúde. Desta forma, podem inviabilizar os sistemas públicos de água, uma vez que as estações de tratamento convencionais não os removem eficientemente e os tratamentos especiais necessários são muito caros [1].

Com a realização deste trabalho, pretendeu-se estudar o processo de biossorção do crómio em cascas de crustáceos.

Numa fase inicial, o biossorvente é lavado com ácido para remover todo o carbonato de cálcio, depois é feita a caracterização dos grupos à superfície por espectroscopia de infravermelho (FTIR).

Será feito o estudo da cinética e do equilíbrio do processo de biossorção analisando a influência do pH e das concentrações iniciais de metal e de biossorvente.

A concentração de crómio em solução será seguida por espectrofotometria de absorção molecular (Cr(VI)) e por absorção atómica (Cr total) de modo a avaliar a especiação do metal em solução considerando as espécies mais estáveis (Cr(VI) e Cr(III)).

1.2. Crómio

O crómio é um dos principais poluentes introduzidos no ambiente a partir de uma variedade de águas residuais industriais incluindo a produção de aço, spray para pinturas, metalização, crómio trivalente (crómio(III)) geralmente encontrado em águas naturais e em produtos comerciais como corantes e sais de curtimento de couro. Aparece essencialmente sob a forma de cromato (CrO_4^{2-}) e dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Dentro das espécies de crómio, existem dois estados de oxidação mais comuns presentes no meio ambiente, o Cr(III), não tóxico, é considerada uma espécie essencial para o bom funcionamento dos organismos vivos e o Cr(VI), considerado um agente cancerígeno com elevada toxicidade [2].

As águas potáveis contendo mais de $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$ de crómio são consideradas tóxicas, e nesse caso o Cr(VI) tem de ser removido dos efluentes industriais antes que chegue ao meio ambiente.

A tabela 1 mostra as concentrações de crómio em vários sítios da natureza:

Tabela 1: Distribuição de crómio na Natureza, adaptado de Rollinson (1975) [3].

Material	Concentração de crómio (ppm)
Solos	5 - 3000
Água doce	0,001 - 0,08
Água do mar	5 E^{-5} - 3 E^{-5}
Plantas terrestres	0,23
Plantas marinhas	1
Animais terrestres	0,075
Animais marinhos	0,2 - 1
Tecidos (mamíferos)	0,025 - 0,85

Alternativamente, a biossorção é um processo competitivo e barato, sendo este o processo utilizado neste trabalho [4].

1.3. Métodos de remoção de metais

1.3.1. Precipitação química

Este método é o mais usado industrialmente, embora não seja suficientemente eficiente quando aplicado ao tratamento de efluentes com baixas concentrações de iões metálicos dissolvidos e muitas vezes não permita atingir os padrões exigidos pela legislação, sendo necessária a aplicação de um processo complementar para o polimento final do efluente. Este método pode ser feito por adição de uma base (geralmente hidróxido de cálcio) ao efluente para que haja a formação de produtos insolúveis sob a forma de hidróxidos e óxidos [5].

1.3.2. Filtração por membrana

A filtração é um processo utilizado para que, posteriormente a água tratada seja recuperada. Contudo, esta técnica tradicional é inadequada para a descontaminação de grandes volumes de efluentes contendo metais pesados em baixas concentrações, devido à baixa eficiência operacional e aos elevados custos de extracção [5].

1.3.3. Resinas de Permuta iónica

A permuta iónica é geralmente utilizada na remoção de aniões e catiões indesejáveis das águas residuais. As resinas de permuta iónica consistem numa estrutura tridimensional de origem orgânica ou inorgânica, com vários grupos funcionais ligados.

Este processo de tratamento envolve uma sequência de operações. Assim, o efluente passa pela resina até que os pontos de permuta disponíveis se encontrem ocupados e o contaminante apareça no efluente de saída. Este método, para além de ser pouco selectivo, exige grande quantidade de resinas para o tratamento de efluentes pouco concentrados e origina elevadas concentrações de resíduos salinos [3].

1.3.4. Biossorção

A biossorção é o processo utilizado neste trabalho e pode ser simplesmente definida como a remoção de substâncias de uma solução por material biológico. Essas substâncias podem ser orgânicas e inorgânicas e em formas solúveis ou insolúveis.

Biossorção é um processo físico-químico e inclui alguns mecanismos como: absorção, adsorção, permuta iónica, complexação à superfície e precipitação. Grande parte da pesquisa de biossorção está concentrada em metais e elementos relacionados. Vários autores têm enfatizado isto, e definem biossorção como a remoção de metais ou espécies metalóides, compostos e partículas por material biológico.

O termo “biossorção” pode descrever qualquer sistema onde um sorbato (ex: átomo, molécula, ião molecular) interage com um biossorvente (uma superfície sólida de uma matriz biológica), resultando numa acumulação na interface do sorbato-biossorvente e portanto uma redução na concentração da solução de sorbato [6].

As maiores vantagens da biossorção em relação a outros métodos convencionais são:

- ✓ Baixo custo.
- ✓ Elevada eficiência na remoção do metal a partir de soluções diluídas.
- ✓ Não tem exigências nutricionais.
- ✓ Regeneração do biossorvente.
- ✓ Possibilidade de recuperação do metal.

Uma revisão da literatura revela que a captação de iões do metal por microorganismos pode ser feita de numerosas maneiras. Os mecanismos de biossorção têm sido discutidos por Veglio e Beolchini [7] que reportam haver várias maneiras do metal ser captado pelas células. Gadd [8] e Brierley [9] referem que cada bactéria, fungo e alga podem adsorver metais tóxicos [10].

1.4. Técnicas de análise

As técnicas de análise de crómio total e crómio(VI) mais utilizadas, sendo também as técnicas utilizadas na realização deste trabalho foram a espectrofotometria de absorção atómica para o crómio total e espectrofotometria de absorção molecular para o crómio (VI).

Os métodos Espectroscópicos utilizam alguma forma de radiação como grandeza para a análise quantitativa de matéria. De acordo com o princípio de conservação de energia, a soma de todas as formas de energia que saem mais as que permanecem na molécula.

Os métodos espectroscópicos classificam-se assim de acordo com a natureza da radiação e a forma como ela “entra e sai” da matéria onde incide [11].

A espectroscopia de absorção molecular é a espectroscopia na zona do ultravioleta visível (UV/VIS) e envolve a espectroscopia de fotões (espectrofotometria). Utiliza a luz na faixa do visível, do ultravioleta (UV) e infravermelho próximos. Nessas faixas de energia as moléculas sofrem transições electrónicas moleculares [12].

A espectrofotometria de absorção atómica é um método utilizado para determinar qualitativamente e quantitativamente a presença de metais. O método consiste em

determinar a presença e quantidade de um determinado metal em solução, usando como princípio a absorção de radiação [13].

1.5. Biossorvente

A quitina é um polissacarídeo que pode ser extraído facilmente de cascas de caranguejos, camarões, fungos e outros crustáceos. O seu rendimento é de aproximadamente 10% em termos de resíduo seco de cascas de crustáceos. A quitosana é um polímero catiónico e hidrofílico, produzido a partir da quitina. É um polímero de baixo custo e abundante na natureza, com uma capacidade adsorptiva grande. A presença de grupos amina aumenta a sua capacidade adsorptiva comparativamente à quitina.

A quitina e a quitosana são produzidas comercialmente na Índia, Japão, Polónia, Noruega, Austrália e China. O preço da quitosana depende de vários factores relacionados com as características físico químicas do material bem como da aplicação final. A principal utilização comercial da quitosana está relacionada com a aplicação em sistemas de tratamento de efluentes de indústrias alimentícias como:

- ✓ Lacticínios
- ✓ Frigoríficos
- ✓ Aves
- ✓ Processamento de ovos

Uma outra aplicação da quitosana é a remoção de metais pesados, ácidos e corantes em sistemas de tratamento de efluentes de indústrias. A quitosana apresenta ainda algumas propriedades biológicas, tais como baixa toxicidade, é biodegradável, é não alérgica, anticoagulante, antifúngica, antimicrobiana, etc.

Neste trabalho, as cascas de crustáceos já existiam no laboratório, foram obtidas da indústria da restauração sem custo algum, e usadas com a finalidade de remover o metal pesado em estudo (crómio) [14].

1.6. Impacto Humano e Ambiental do crómio

A contaminação por crómio na superfície e profundidade das águas é ainda uma preocupação em muitos países. O crómio(III) é um microelemento para a nutrição das plantas e animais e é essencial para a manutenção da glucose assim como para o metabolismo dos lipídios e proteínas. No que diz respeito à saúde humana, o crómio(III) é um nutriente necessário em 50 a 200 μg por dia nos adultos.

Contrariamente, o crómio(VI) é tóxico e cancerígeno, podendo levar ao cancro do pulmão, alergias de pele, asma e problemas renais. Um efeito tóxico para os sistemas biológicos é atribuído à habilidade do crómio(VI) para migrar através da célula da membrana, aumentando assim a concentração intracelular de crómio.

A gama de concentrações de crómio total varia de 0.1 a 0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ na água do mar; 0.3 a 0.6 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ num rio não poluído; 5 a 50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ num rio poluído. Contudo, a determinação do crómio total não dá informação suficiente acerca dos possíveis perigos para a saúde humana e ambiental [15].

1.7. Modelos de equilíbrio de biossorção

Uma grande variedade de sistemas de biossorção tem sido estudada. As isotérmicas de sorção são consideradas as mais apropriadas aproximações para avaliar a capacidade dum biossorvente.

De uma variada gama de modelos de biossorção, os que são provavelmente mais utilizados são o de Freundlich e Langmuir. Estas isotérmicas só podem ser aplicadas a um valor constante de pH e os seus gráficos representam a quantidade de metal removida, q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), em função da concentração residual de metal, C ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

1.7.1. Isotérmica de Freundlich:

Esta isotérmica define a adsorção em superfícies heterogéneas, isto é, superfícies com adsorção em sítios com diferentes afinidades.

A equação geral desta isotérmica é descrita por:

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

Em que q_e representa o valor em equilíbrio de sorbato captado pelo sorvente (mg.g^{-1}); C é a concentração de sorbato em equilíbrio (mg.L^{-1}); K é um parâmetro de afinidade que representa a capacidade de adsorção ($\text{mg.g}^{-1} \cdot (\text{L.mg})^{1/n}$); $1/n$ é a intensidade de biossorção.

Para se obterem os parâmetros K e $1/n$, pode-se linearizar a equação da isotérmica num gráfico $\ln(q_e)$ versus $\ln(C)$:

$$\ln(q_e) = \ln(K) + \frac{1}{n} \times \ln(C) \quad (2)$$

Em que K é obtido pela ordenada na origem e $1/n$ pelo declive da recta.

1.7.2. Isotérmica de Langmuír

A isotérmica de Langmuír teve origem inicialmente em estudos de adsorção de gás em carvão activado. Este modelo contém um número de pressupostos que incluem:

- a) Todos os centros activos de adsorção possuem uma mesma afinidade para o adsorbato.
- b) A adsorção é limitada apenas a uma camada.
- c) O número de espécies adsorvidas não excede o número total de superfícies de adsorção .

A equação geral desta isotérmica é descrita por:

$$q_e = \frac{q_{\max} \times b \times C}{1 + b \times C} \quad (3)$$

Em que q_{\max} é a quantidade máxima adsorvida de sorbato por unidade de massa de sorvente (mg/g); b é um parâmetro de afinidade relacionado com a energia de biossorção ($L \cdot mg^{-1}$) e C é a concentração do sorbato em equilíbrio ($mg \cdot L^{-1}$)

Para se obterem os parâmetros q_{\max} e b pode-se linearizar a equação da isotérmica num gráfico $1/q_e$ versus $1/C$:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{b \times q_{\max}} \times \frac{1}{C} \quad (4)$$

Em que q_{\max} é obtido pela ordenada na origem e b pelo declive da recta [6].

1.8. Modelos cinéticos de biossorção

Os resultados experimentais foram ajustados a dois modelos cinéticos. Uma boa correlação dos dados cinéticos revela o mecanismo de biossorção.

As expressões abaixo referidas representam os dois modelos em estudo

1.8.1. Modelo de Lagergren ou de pseudo primeira ordem:

A forma linearizada deste modelo é representada pela expressão:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (5)$$

Em que q_e é a quantidade de adsorvida no equilíbrio ($mg \cdot g^{-1}$); q_t a quantidade adsorvida no instante t ($mg \cdot g^{-1}$) e k_1 a constante de velocidade de pseudo primeira ordem (min^{-1}).

1.8.2. Modelo de pseudo-segunda-ordem:

A equação deste modelo é representada pela expressão:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

Em que q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}); q_t a quantidade adsorvida no instante t (mg.g^{-1}) e k_2 a constante de velocidade de pseudo-segunda-ordem ($\text{g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$) [16].

2. Estado da Arte

Existem poucos trabalhos publicados recentemente sobre bioadsorção de Crómio em cascas de crustáceos. Seguidamente apresentam-se dois estudos recentes sobre o assunto.

Niu e Volesky (2007) propuseram uma técnica de bioadsorção em cascas de crustáceos lavadas com ácido, contendo cerca de 78 % de quitina de forma a adsorver as espécies de crómio(VI) presentes em solução aquosa.

Constatou-se que a bioadsorção do crómio por cascas de crustáceos era fortemente afectada pelo pH da solução e pela força iónica.

Neste trabalho foi desenvolvido um modelo matemático que prevê o comportamento do bioadsorvente (semipenetrável) na bioadsorção. Este modelo efectivamente representa a influência do pH, força iónica e da especiação do crómio no equilíbrio de adsorção do crómio. Este modelo baseia-se em três pressupostos:

- Assume a bioadsorção do anião por grupos de bases fracas do bioadsorvente;
- Atribui a não idealidade do sistema para a fase líquida;
- Considera a especiação dos compostos químicos no sistema.

No equilíbrio a adsorção de crómio foi mais alta a pH 2.0 e mais baixa a pH 2.5 e 3.6 com uma força iónica até 0.1 M [17].

Gopello, et al (2007) estudaram a capacidade de adsorção dos metais Cd(II), Cr(III) e Cr(VI) em solução aquosa, usando a quitosana proveniente do camarão, cascas de caranguejo, fungos e outros crustáceos. Foram aplicadas as técnicas SEM, EDAX e ATR-IR para a caracterização do material (quitosana).

Filmes de silicato-quitosana com uma camada final de silicato demonstram a retenção da quitosana e têm melhores capacidades de adsorção do que sem ela.

Para os metais Cd(II) e Cr(III), a adsorção máxima ocorreu para pH 7. No caso do Cr(VI) esta é mais elevada a um pH 4.

Os modelos de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos dados de equilíbrio [14].

Em contrapartida às cascas de crustáceos, são vários os estudos de bioadsorção de crómio em vários outros bioadsorventes. A tabela abaixo referencia alguns dos estudos feitos nos últimos anos relativamente à bioadsorção de Crómio com alguns bioadsorventes.

Tabela 2: Capacidades máximas de bioadsorção e pH óptimo para o Crómio em vários bioadsorventes

Bioadsorvente	Referência	Capacidade máxima de bioadsorção (mg.g ⁻¹)	pH óptimo
Algas verdes	V.Murphy et al (2008) [18]	53	2
Líquen (<i>Parmelina tiliaceae</i>)	Uluozlu et al (2007) [19]	52.1	5
Cascas de amendoim modificado	Li et al (2007) [19]	7.7	4
Casca de arroz	K.Krishnani et al(2007) [20]	164	3
Célula (<i>Chlorella miniata</i>)	Han et al (2006) [19]	41.18	4.5
Resíduos de cenoura	Nasernejada et al (2005) [19]	45.1	4
Folhas de chá preto	M.A.Hossain et al (2005) [21]	455	1.5
carvão activado	Boddu, et al (2003) [22]	125.5	6.0

3. Descrição técnica

3.1. Biossorvente

Os materiais utilizados neste trabalho como biossorventes foram a carapaça de sapateira ou caranguejola (*Cancer pagurus*), a carapaça de lagosta (*Palinurus elephas*), carapaça de lagostim (*Nephrops norvegicus*) e carapaça de lavagante (*Hommarus gammarus*) [30].

Pesaram-se 40 g de biossorvente, o material foi submetido a um processo de lavagem com ácido nítrico durante 6 horas, para remover todo o carbonato de cálcio presente. Seguidamente lavaram-se as cascas com água destilada de duas em duas horas até a solução atingir o pH 4.

Este procedimento foi repetido com mais 40 g de biossorvente.



Figura 1: Biossorvente após processo de lavagem.

3.2. Caracterização química do biossorvente - Espectroscopia FTIR

A espectroscopia de infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção a qual usa a região do infravermelho do espectro electromagnético para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra.

A espectroscopia no infravermelho baseia-se no facto de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula. Se a molécula receber radiação electromagnética com exactamente a mesma energia de uma dessas vibrações, então a luz será absorvida.

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica de análise para colher o espectro infravermelho mais rapidamente. Em vez de se processarem os dados variando-se a frequência da luz infravermelha monocromática, a luz IV é guiada através de um interferómetro. Depois de passar pela amostra, o sinal medido é o interferograma. Da transformada de Fourier do sinal resulta um espectro idêntico ao da espectroscopia IV convencional.

O biossorvente previamente lavado com ácido foi colocado num almofariz e triturado até obter um pó fino. De seguida adicionou-se o material de suporte para a análise, KBr, e misturou-se até homogeneizar a mistura que depois foi colocada no pastilhador e prensada para obter uma pastilha. Por último colocou-se a pastilha na câmara do espectrofotómetro (*BOMEM MB-series*) [23].



Figura 2: Espectrofotómetro FTIR (*BOMEM MB-series*).

3.3. Preparação das soluções de Crómio

As soluções mãe de Crómio foram preparadas por dissolução do sal cromato de potássio (K_2CrO_4) (Fluka, 99.0% pureza) em água destilada. Para o ajuste do pH foram utilizadas soluções de NaOH (0.15M e 15 M), HCl (37%) e HNO_3 (65%)

Todo o material de vidro que esteve em contacto com o metal foi mantido em solução de HNO_3 (20%) durante 24 horas e posteriormente lavado com água destilada.

3.4. Medição da Concentração de Crómio (VI)

A concentração de Crómio(VI) foi medida por espectrofotometria de absorção molecular (espectrofotómetro UNICAM - HELIOS α).

Seguiu-se o método referido no Standard Methods [24] que se baseia na formação de um complexo corado de crómio(VI) com difenilcarbazida que absorve a 540 nm.

Preparou se uma curva de calibração na gama de concentrações de crómio(VI) de 0 a 0.2 $mg.L^{-1}$ apresentada no anexo 3.



Figura 3: Espectrofotómetro de absorção molecular (UNICAM - HELIOS α)

3.5. Medição da concentração de crômio total

A concentração total de crômio foi obtida por espectrofotometria de absorção atômica-chama (*GBC Scientific Equipment PTY, modelo 932*), nas seguintes condições operatórias:

Tabela 3: Condições operatórias do espectrofotômetro para a determinação da concentração de Crômio total.

Metal	Intensidade da corrente (mA)	Comprimento de onda (nm)	Abertura da fenda (nm)	Tipo de chama	Queimador
Cr	5.0	357.9	0.2	Protóxido/acetileno/ar	Protóxido



Figura 4: Espectrofotômetro de absorção atômica - chama (*GBC Scientific Equipment PTY, modelo 932*)

Foi preparada uma curva de calibração numa gama de concentração de crómio total de 1 a 10 mg.L⁻¹, apresentada no anexo 4.

3.6. Estudo do efeito do pH

Para o estudo do pH óptimo para o processo de biossorção preparou-se uma solução de crómio de concentração 100 mg.L⁻¹. A solução foi colocada num balão de 2000 ml e homogeneizada por agitação com um agitador magnético. O pH foi acertado para 4.0 e retirada uma amostra através de uma seringa. Retiraram-se 100 ml de solução para um matraz com uma quantidade de biossorvente previamente pesada (2 g.L⁻¹). Este procedimento foi repetido para os valores de pH de 3,5; 3,0; 2,5; 2,0; 1,35; 1,0; retirando sempre uma amostra inicial (sem biossorvente). Os sete matrizes foram colocados na estufa com agitação durante vinte e quatro horas.

Após vinte e quatro horas foram retiradas amostras de cada matraz e filtradas (filtros de membrana de acetato de celulosa com 0,45 µm de porosidade, ALBET). O pH final foi medido em cada matraz.

Foram medidas as concentrações de crómio(VI) e crómio total nos sobrenadantes filtrados.

3.7. Cinética de adsorção

O estudo da cinética de adsorção foi realizado em matrizes de 100 ml contendo cada um 50 ml de uma solução previamente preparada de crómio (VI) com concentração 100 mg.L⁻¹. Cada matraz continha uma quantidade previamente pesada de biossorvente de modo a que a concentração seja de 2 g.L⁻¹. O pH de cada matraz foi controlado com um eléctrodo de pH mais medidor de pH (*HANNA HI 8424*) para o valor do pH pretendido. Os matrizes foram colocados na estufa com agitação e retiradas amostras através de uma seringa, inicialmente passados trinta minutos, depois passada uma hora e daí por diante de duas em duas horas até atingir as vinte e quatro horas, sendo de salientar que durante a noite não foram retiradas quaisquer amostras. No fim de cada tempo, registou-se o valor do pH final e mediram-se as concentrações de Cr(VI) e Cr total.

3.8. Equilíbrio de biossorção

O estudo do equilíbrio de biossorção foi realizado ao pH óptimo obtido.

Preparou-se uma solução mãe de crómio com concentração de 200 mg.L^{-1} num balão volumétrico de 2000 ml e retiraram-se 100 ml dessa solução para dois matrizes, com uma quantidade previamente pesada de biossorvente (2 g.L^{-1}). A partir da solução de 200 mg.L^{-1} foram feitas diluições até obter as concentrações de: 150, 100, 80, 50, 20 e 10 mg.L^{-1} . Retiraram-se novamente 100 ml de cada solução para matrizes de 100 ml, sendo os ensaios feitos em duplicado sempre. Os matrizes foram colocados na estufa com agitação durante 24 horas.

No final das 24 horas retiraram-se os matrizes da estufa e filtraram-se as amostras colhidas de cada matriz.

Mediram-se as concentrações de crómio(VI) e de crómio total em cada solução.

4. Discussão dos Resultados

4.1. Caracterização química do biossorvente (espectroscopia de infravermelho (FTIR))

Com a espectroscopia de infravermelho, analisaram-se e identificaram-se os principais grupos funcionais do biossorvente, após este ter passado pelo processo de lavagem. Na figura 5 está representado o espectro obtido.

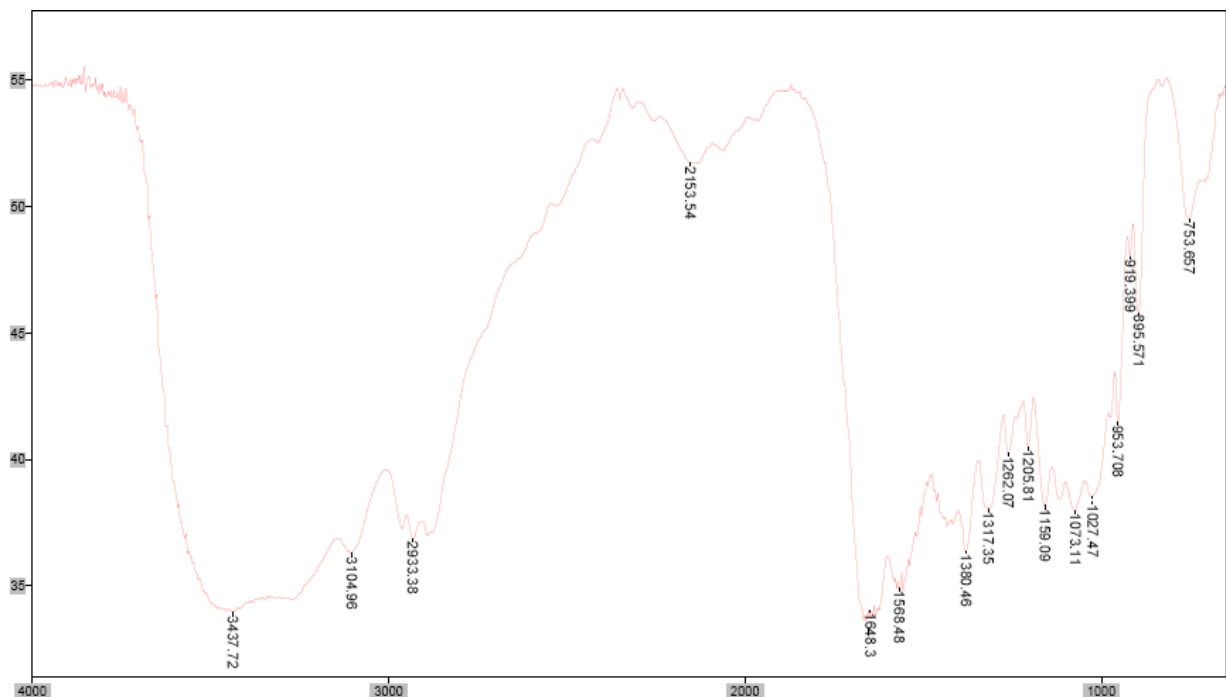


Figura 5: Espectro de infravermelho do biossorvente, absorvância versus frequência (cm⁻¹)

Analisando o espectro da figura 5, podemos observar uma banda larga de absorção a 3437 cm^{-1} , que indica a existência de um grupo O-H (ligação-H). Os picos de absorção a 3105 cm^{-1} e 896 cm^{-1} indicam a presença de uma banda de distensão C-H (aromáticos) e uma banda de flexão fora do plano (aromáticos) respectivamente. A existência dos picos de absorção a 2933 cm^{-1} e 1380 cm^{-1} é característica dos alcanos, sendo respectivamente uma banda de distensão C-H e uma banda de flexão CH_3 . A 1648 cm^{-1} e 1568 cm^{-1} temos dois picos que evidenciam a existência de um grupo carbonilo de uma amida assim como a ligação N-H da mesma respectivamente. O espectro evidencia ainda uma vasta gama de absorção compreendida entre 1262 cm^{-1} e 1027 cm^{-1} que poderá estar associada à existência da ligação C-O dos ácidos carboxílicos. O último pico de absorção que se pode observar no espectro, a 753 cm^{-1} , indica provavelmente a existência de cloretos.

4.2. Estudo do efeito do pH.

O crómio(VI) em solução pode apresentar-se sob várias formas:

- ✓ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
- ✓ HCrO_4^-
- ✓ CrO_4^{2-}

Dependendo do valor do pH da solução.

Ucun et al (2007) [4], estudaram a remoção de crómio pela bactéria *Pinus sylvestris* Linn verificando que para valores baixos de pH (<2.5) o crómio(VI) aparece sob a forma de HCrO_4^{2-} . Quando o crómio(VI) entra em contacto com substâncias orgânicas ou agentes redutores pode ser reduzido a crómio(III). Em condições ácidas, os sítios activos do biossorvente carregados positivamente, provocam a redução do crómio(VI).

Para valores de pH baixos, o crómio(VI) também se pode apresentar sob a forma de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Para soluções básicas e neutras este apresenta-se sob a forma de CrO_4^{2-} [25].

A figura 6 mostra a fracção molar das diferentes espécies de crómio(VI) presentes em solução aquosa em função do valor do pH.

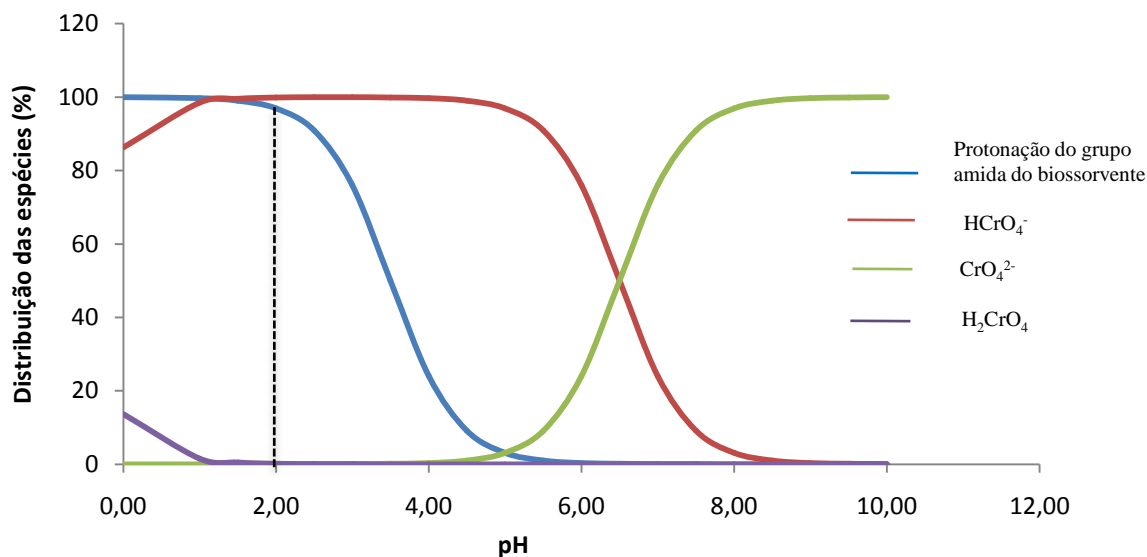


Figura 6: Distribuição dos compostos de crómio(VI) presentes em solução aquosa e a protonação do grupo amida do bioissorvente em função do valor de pH.

Como se pode verificar pela figura 6, o grupo amida do bioissorvente está protonado para valores de pH inferiores a 3. A espécie de crómio(VI) em solução a este pH é o HCrO_4^- , sendo uma espécie com afinidade para o grupo amida protonado do bioissorvente, a adsorção é máxima nesta gama de pH. Para pHs superiores a 3 a adsorção é praticamente inexistente.

O efeito do pH no processo de bioissorção foi estudado para uma concentração de bioissorvente de 2 g.L^{-1} e uma concentração de crómio(VI) de 100 mg.L^{-1} .

A figura 7 representa a quantidade total de crómio adsorvida ($q(\text{mg.g}^{-1})$) em função do pH final da solução.

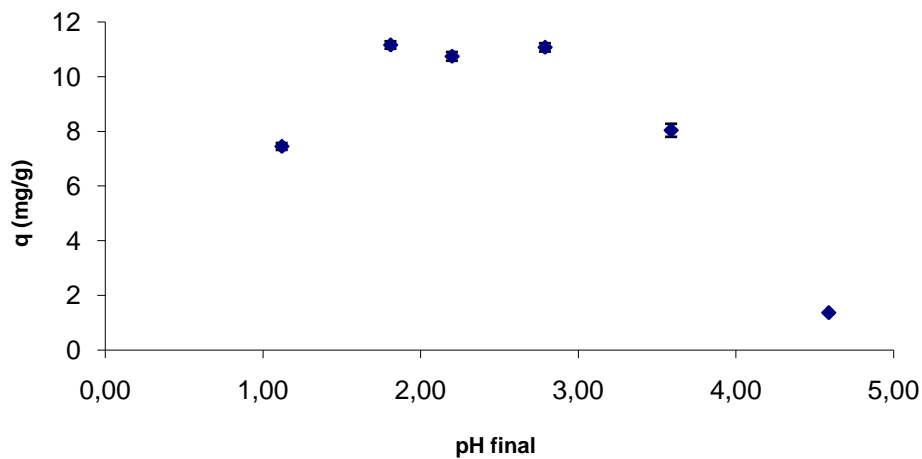


Figura 7: Capacidade de biossorção (q) do crómio total para vários pHs da solução com respectivos erros.

Analisando a figura 7, verifica-se que a quantidade adsorvida de crómio aumenta à medida que o pH vai aumentando até 3. O biossorvente adsorve os iões H^+ presentes em solução, ficando assim carregado positivamente, o que permite depois a adsorção de espécies negativas em solução, como é o caso do $HCrO_4^-$ (figura 6). A adsorção de crómio a partir da solução é máxima atingindo um valor de aproximadamente $(11.2 \pm 0.1) \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ para uma gama de pH entre 2 e 3. A partir deste valor, à medida que o pH aumenta, o biossorvente começa a ficar desprotonado e a quantidade adsorvida diminui.

Nesta gama de pH óptimo escolheu-se o pH de 2 para as experiências de cinética e equilíbrio.

Niu e Volesky (2007) obtiveram uma capacidade de adsorção de crómio num tipo diferente de cascas de crustáceos a pH 2 [17]. Da mesma forma, V. Murphy et al (2008) obtiveram um pH óptimo de 2 para adsorção de crómio em algas verdes [18].

4.3. Estudo da cinética de bioadsorção

O estudo da cinética de bioadsorção de Crómio nas cascas de crustáceos descreve a remoção do soluto (crómio) ao longo do tempo e permite determinar o tempo de equilíbrio, ou seja, o tempo necessário à saturação da superfície do bioadsorvente com o metal.

A figura 8 descreve a quantidade adsorvida ($q(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$) de crómio total ao longo do tempo (min) para uma concentração de bioadsorvente de $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, uma concentração inicial de metal de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e pH 2.

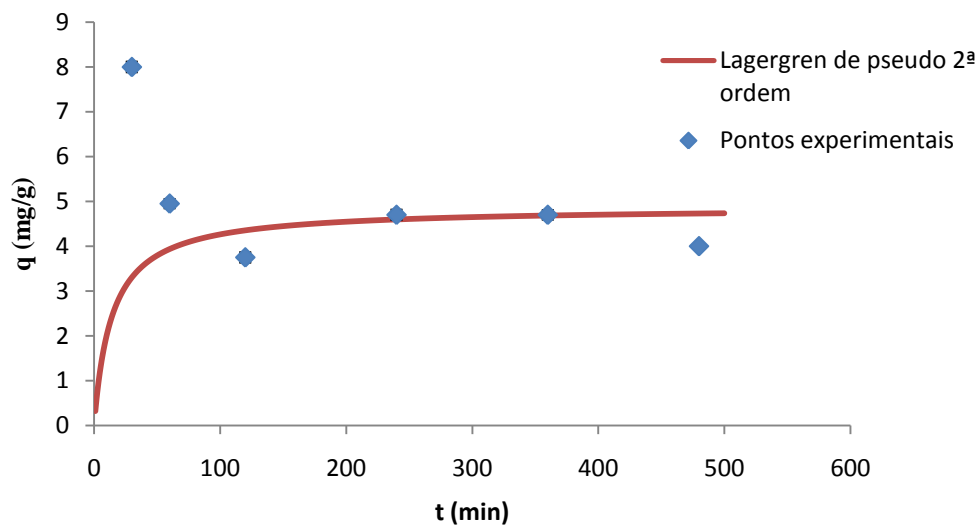


Figura 8: Capacidade de adsorção (q) do crómio total ao longo do tempo (t) com respectivos erros e o ajuste do modelo de pseudo 2ª ordem.

Analisando a figura 8, verifica-se que a quantidade máxima de crómio adsorvida é de $(4.9 \pm 0.1) \text{ mg.g}^{-1}$ e ocorre aos 60 minutos sendo este o tempo de equilíbrio. A adsorção é muito rápida neste período, pois são ocupados os centros activos do adsorvente com maior afinidade para o metal, sendo portanto a quantidade de metal removida é muito elevada. A partir deste instante a quantidade adsorvida permanece aproximadamente constante. Aos 360 minutos, esta diminui um pouco para um valor de $(4 \pm 0.1) \text{ mg.g}^{-1}$, pois os centros activos agora ocupados ficam com uma menor afinidade para o metal, diminuindo portanto a quantidade adsorvida.

Copello, Varela (2008), obtiveram um tempo equilíbrio de 4 horas, na remoção crómio, utilizando quitosana como biossorvente [14]. Yun et al (2001) obtiveram um tempo de equilíbrio de 24 horas na remoção de crómio utilizando algas castanhas como biossorvente [26].

4.3.1. Modelos cinéticos

Os modelos cinéticos, modelo de Lagergren de pseudo primeira ordem e modelo de pseudo segunda ordem foram ajustados aos resultados experimentais.

No caso do modelo de pseudo primeira ordem os resultados experimentais não se ajustaram ao mesmo, não se obtendo por isso os parâmetros pretendidos.

Na tabela 4, são apresentados os resultados obtidos dos parâmetros e do coeficiente de correlação do ajuste ao modelo de pseudo segunda ordem.

Tabela 4: Parâmetros obtidos para o modelo de pseudo segunda ordem na cinética de biossorção do crómio.

Modelo de pseudo segunda ordem	R^2	K_2 $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$	q_e mg.g^{-1}
	0,98	$0,0144 \pm 0,006$	$4,87 \pm 0,4$

Podemos observar que o modelo cinético de pseudo segunda ordem é um bom ajuste aos resultados experimentais, tendo em conta que se obtém um coeficiente de correlação bom (0.98), com uma quantidade adsorvida no equilíbrio de $(4,87 \pm 0,40) \text{ mg.g}^{-1}$.

4.3.2. Redução de crómio(VI) a crómio(III)

A figura 9 representa a variação da concentração de crómio(III) em solução ao longo do tempo. Esta concentração é calculada pela diferença de concentrações do crómio total e do crómio(VI) em solução.

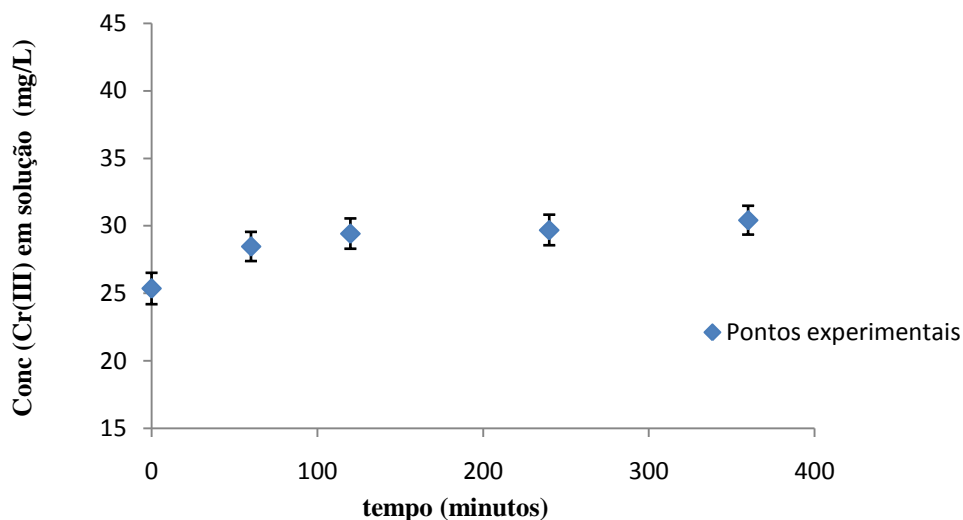


Figura 9: Concentração de crómio(III) ao longo do tempo (t) com respectivos erros.

Analisando a figura 9, podemos observar que num tempo de equilíbrio de aproximadamente duas horas, 30% do cr(VI) presente em solução foi reduzido a cr(III), mantendo se esta percentagem constante ao longo do tempo, o que se torna muito benéfico neste trabalho, visto o crómio(III) ser menos tóxico e poluente que o crómio (VI).

Murphy et al (2008), estudaram a redução de crómio(VI) a crómio(III), utilizando uma variedade de espécies marinhas como bioadsorventes [27].

A figura 10 representa a fracção de Cr(III) presente em solução para vários valores de pH.

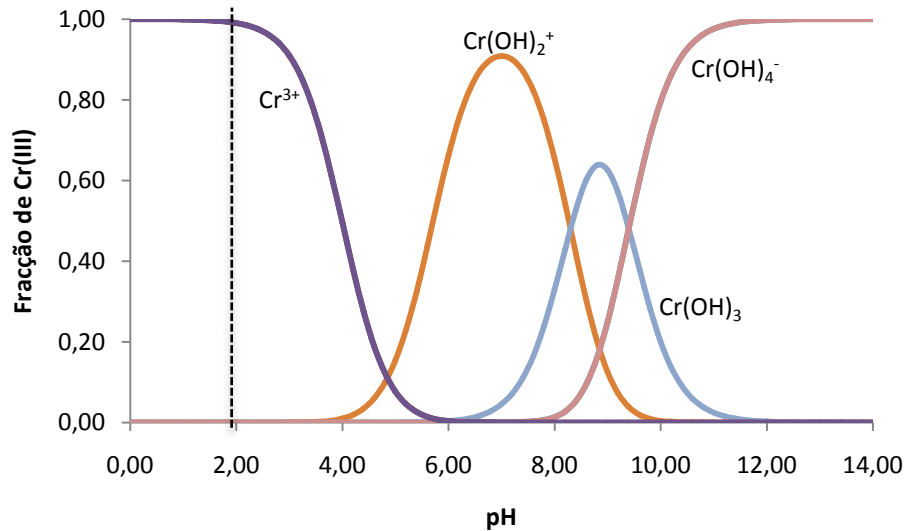


Figura 10 : Fracção de Cr(III) presente em solução para vários valores de pH.

Como se pode verificar pela figura 10, ao pH óptimo (2), a espécie de cr(III) presente em solução encontra-se na forma catiónica de Cr^{3+} , a este pH o grupo amida do biossorvente encontra-se protonado e como tal a afinidade entre ambos é pequena, sendo por isso pouco provável a adsorção do cr(III).

Os estudos de Murphy et al (2008) partiram do pressuposto que havia dois mecanismos de redução, directa e indirecta. Na redução directa, o crómio (VI) é reduzido a crómio (III) em fase aquosa pelo contacto de grupos que fornecem electrões do biossorvente, isto é, grupos que contêm potenciais de redução baixos comparativamente ao crómio(VI) (+1.3 V).

No mecanismo de redução indirecta, existem três passos importantes:

- i) Ligação de crómio(VI) aniónico aos sítios do biossorvente carregados positivamente.
- ii) Redução de crómio(VI) a crómio(III) por grupos dadores de electrões adjacentes.

- iii) Libertação de iões de crómio(III) presentes em solução, devido à repulsão electrónica ou complexação de crómio(III) com grupos adjacentes capazes de captar crómio.

Os autores revelaram que ambos, crómio(VI) e crómio(III) estavam presentes na superfície do biossorvente indicando que a redução se dava predominantemente por via indirecta, isto é, o crómio(VI) aniónico, é captado na superfície do biossorvente com uma subsequente redução [28].

4.4. Equilíbrio de biossorção

A figura 11 representa a quantidade de metal adsorvido por unidade de massa de biossorvente em função da concentração de metal no equilíbrio. Os valores apresentados são a média dos dois ensaios realizados.

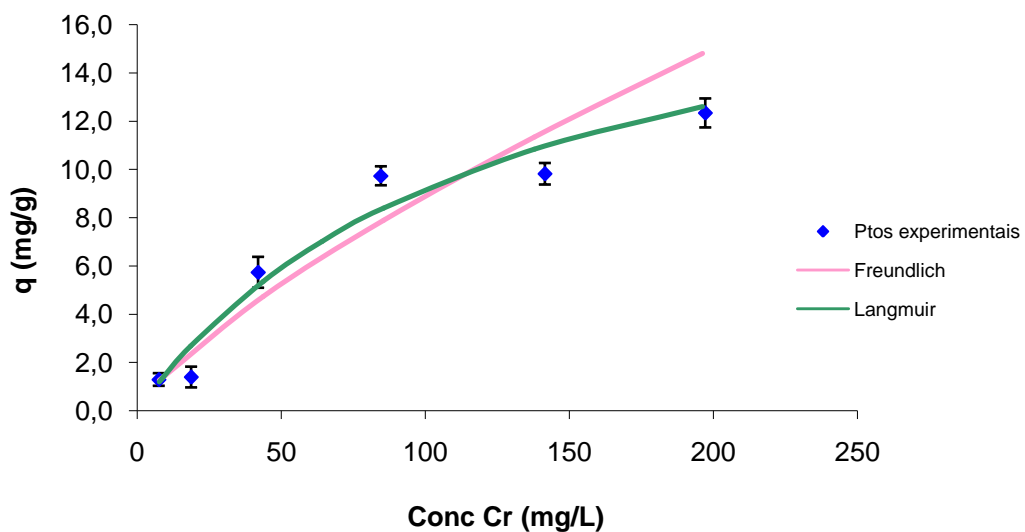


Figura 11: Isotérmica de biossorção do crómio total com os respectivos ajustes de Freundlich e Langmuir.

Observando a figura 11, podemos ver que a quantidade de metal adsorvida aumenta aquando o aumento da concentração do mesmo em solução até um patamar de equilíbrio com um valor de $(12,3 \pm 0,3) \text{ mg.g}^{-1}$. Aqui os centros activos à superfície do biossorvente encontram-se saturados.

Para a mesma concentração de metal utilizada neste trabalho (100 mg.L^{-1}), Gokhale, Gokhale et al [29] obtiveram quantidades adsorvidas no equilíbrio em dois biossorventes diferentes, *S. Platensis* e *C. vulgaris* de $73,64 \text{ mg.g}^{-1}$ e $78,18 \text{ mg.g}^{-1}$ respectivamente.

Ainda na figura 11 podem-se observar os ajustes aos resultados experimentais aos modelos de Freundlich e Langmuir. Os parâmetros obtidos encontram-se na tabela 5.

Tabela 5: Parâmetros obtidos para os modelos de Freundlich e Langmuir e respectivos coeficientes de correlação.

Freundlich			Langmuir		
K	n	R ²	qmáx	b (L.mg ⁻¹)	R ²
(mg.g ⁻¹). (L.mg) ^{1/n}			(mg.g ⁻¹)		
0.27±0.06	1.32±0.09	0.98	20.6±3.2	0.008±0.001	0.998

Observando a tabela 5, pode-se verificar que o melhor ajuste é o de Langmuir pois apresenta o maior coeficiente de correlação, tendo-se assim obtido uma quantidade máxima adsorvida de $(20,6 \pm 3,2) \text{ mg.g}^{-1}$. Copello et al [14], na remoção de crómio por quitosana, obtiveram resultados idênticos, também com um melhor ajuste pelo modelo de Langmuir. De uma forma já diferente, Gokhale et al [29], na remoção de crómio pelas bactérias *S. Platensis* e *C. Vulgaris*, obtiveram um melhor ajuste pelo modelo de Freundlich em ambos os biossorventes.

Comparando os valores das quantidades máximas adsorvidas nas experiências da cinética e do equilíbrio, verifica-se que no equilíbrio este valor $(20,6 \pm 3,2) \text{ mg.g}^{-1}$, é bastante superior ao valor obtido na cinética $(4,9 \pm 0,1) \text{ mg.g}^{-1}$. Eventualmente pelo facto da cinética ser feita a uma concentração constante de crómio(VI) de 100 mg.L^{-1} e o modelo de Langmuir descrever a variação da quantidade máxima de crómio(VI) adsorvida para várias concentrações de cr(VI) quando esta tende para valores infinitos pode ser a razão principal para tal comportamento.

A tabela 6 mostra as concentrações de cr total e percentagens de crómio(III) presente em solução após atingido o equilíbrio de adsorção com os respectivos erros.

Tabela 6: Valores das concentrações de crómio total e % de crómio (III) presente em solução-

Concentração Cr total (mg/L)	% de Cr(III) em solução
200 ± 14	6 ± 0,6
140 ± 5	7 ± 0,7
85 ± 3	12 ± 0,2
42 ± 1	13 ± 0,3

Analisando a tabela 6, pode-se verificar que a percentagem de crómio(III) em solução é muito pequena, sendo a sua adsorção também pouco provável (ver análise da figura 10).

4.5. Tratamento de resíduos

Os resíduos deste trabalho foram tratados pelo processo de coagulação/floculação. Os resultados foram apresentados por Vasconcelos, Brites (2009) [31].

5. Conclusão

Neste trabalho pretendeu-se estudar o processo de biossorção do crómio em cascas de crustáceos determinando o tempo necessário ao equilíbrio, o pH óptimo e a capacidade máxima de adsorção do biossorvente.

Na caracterização física do biossorvente, a análise do espectro de FTIR mostra uma variada composição do material, com variados grupos de absorção. Desses grupos destacam-se três principais: amida, com um pico a 1648 cm^{-1} e 1568 cm^{-1} , evidenciando a existência do grupo carbonilo da amida e a sua ligação N-H respectivamente; álcool, com uma vasta gama de absorção a 5437 cm^{-1} indicando a existência do grupo OH, e o grupo carboxílico com uma vasta gama de absorção compreendida entre 1262 cm^{-1} e 1027 cm^{-1} característica da ligação C-O.

O estudo do efeito do pH foi feito para uma concentração da solução de crómio de 100 mg.L^{-1} e de biossorvente de 2 g.L^{-1} verificou-se que o pH óptimo foi 2 para uma quantidade máxima adsorvida de $(11,2 \pm 0,1)\text{ mg.g}^{-1}$.

O estudo da cinética de adsorção foi feito nas mesmas condições do estudo do pH e para o pH ideal obtido (2). Verificou-se um aumento inicial muito rápido da quantidade adsorvida para $(4,9 \pm 0,1)\text{ mg.g}^{-1}$ aos 60 minutos, sendo este o tempo de equilíbrio. Cerca de 30 % do crómio(VI) é reduzido a crómio(III) num tempo de equilíbrio de duas horas.

O modelo de pseudo segunda ordem foi ajustado aos resultados experimentais tendo-se obtido uma correlação de 0,98. Os parâmetros obtidos neste ajuste foram: $(0,0144 \pm 0,0060)\text{ g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ para a constante cinética de pseudo segunda ordem e $(4,87 \pm 0,40)\text{ mg.g}^{-1}$ para a quantidade adsorvida no equilíbrio.

No equilíbrio de biossorção, o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos resultados experimentais, com uma capacidade máxima para o biossorvente de (21 ± 4) mg.g^{-1} e uma constante de afinidade de $(0,008 \pm 0,001)$ L.mg^{-1} .

O Cr(VI) em solução é reduzido a Cr(III) pela matéria orgânica do biossorvente. 30% do Cr(VI) é reduzido num tempo de equilíbrio de reacção de duas horas.

6. Avaliação do trabalho realizado

6.1. Objectivos realizados.

Com a realização deste trabalho pretendeu-se estudar o processo de biossorção usando como biossorvente cascas de crustáceos. Para tal estudou-se a cinética e o equilíbrio do processo de biossorção depois de se encontrar o pH ideal da solução. Estes objectivos foram todos realizados para um pH ideal obtido de 2, uma concentração de solução de crómio de 100 mg.L^{-1} e uma concentração de biossorvente de 2 mg.L^{-1} .

6.2. Outros trabalhos realizados.

Inicialmente passou-se por um processo de experiências de caracterização do biossorvente (cascas de crustáceos). Para a determinação da sua área superficial estudou-se a cinética do processo de adsorção, pelo método do azul de metileno. Porém, não foi dado seguimento a este trabalho, por se ter verificado que o biossorvente não adsorvia o corante.

Foi ainda testada a influência da concentração de biossorvente no processo de biossorção, para isso mediu-se a adsorção para duas concentrações de metal (100 e 50) mg.L^{-1} e para as concentrações de biossorvente de 5 mg.L^{-1} , 10 mg.L^{-1} e 20 mg.L^{-1} .

6.3. Limitações e trabalhos futuros

Durante a realização deste trabalho, não surgiram muitas limitações, apenas a não realização da especiação do metal pelo método da voltametria que seria o método principal neste trabalho, por questões de ocupação do aparelho não foi possível este ser utilizado, sendo a especiação feita por espectrofotometria de absorção molecular.

Sendo assim, seria interessante futuramente:

- Realizar a remoção do crómio, por um bioissorvente diferente mas utilizando o método voltamétrico como método de especiação do metal.
- Realizar a mesma experiência mas fazendo a adsorção em coluna de leito fixo.

6.4. Apreciação final

Os metais pesados, como o crómio são bastante prejudiciais à nossa saúde, é por isso importante encontrar uma forma barata e eficaz de os remover. Este trabalho forneceu-nos informações importantes sobre o potencial das cascas de crustáceos como bioissorvente para o tratamento de soluções contaminadas com crómio. O trabalho correu bem, no tempo certo e sem grandes limitações e as cascas mostraram ser um bioissorvente razoável na remoção do crómio, apesar de não se terem obtido capacidades de bioissorção muito elevadas.

Referências Bibliográficas

- [1] www.drashirleydecampos.com.br/noticias/5239; acessido em 13/03/2009
- [2] Grabarczyk, Malgorzata, “*Speciation Analysis of Chromium by Adsorptive Stripping Voltammetry in Tap and River Water Samples*”, *Electroanalysis* 20 (2008), No.20, 2217-2222.
- [3] <http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/110/9/Introdu%C3%A7%C3%A3o3.pdf>, acessido em 1/7/2009
- [4] Uncun, Handan; Bayhan, Yalcin; Kaya, Yusulf; “*Kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of Cr(VI) by Pinus sylvestris Linn*”, *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008), 52-59
- [5] http://www.ufpel.edu.br/cic/2008/cd/pages/pdf/CE/CE_01535.pdf, acessido em 1/07/2009
- [6] Gadd, M., Geoffrey, “*Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment*”, *J Chem Technol Biotechnol* 84 (2009), 13-28.
- [7] Reglio, F.; beolchini, F.; “*Removal of heavy metals ions by biosorption: a review*”; *Hydrometallurgy* 44 (1997), 301-316.
- [8] Gadd, G.M.; “*Accumulation of metals by microorganisms and algae in biotechnology: A complete treatise*”; VCH Publishers, Germany (1988).
- [9] Brierley, C.L; “*Bioremediation of metal contaminated surface and groundwaters*”; *geomicrobiol.J.*8 (1990), 201-223.

[10] Mohanty, Kaustubha; Kaustubha; Jha, Mousam; Meikap, B.C.; Biswas, M.N.; “Biosorption of Cr(VI) from aqueous solutions by *Eichhornia crassipes*”; Chemical Engineering Journal 117 (2006), 71-77.

[11] Alves, Arminda; “Métodos instrumentais de análise” (2005), 10-92.

[12] http://pt.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_UV/vis%C3%ADvel, acessado em 5/07/2009.

[13] <http://pt.wikipedia.org/wiki/Espectrofotometria>, acessado em 5/07/2009.

[14] Copello, G.J.; Varela, F.; Vivot, Martinez; Diaz, L.E.; “Immobilized chitosan as biosorbent for the removal of Cd(II), Cr(III) and Cr(VI) from aqueous solutions”; Bioresource Technology 99 (2008), 6538-6544.

[15] Knap, wieslaw; Bás, Boguslaw; Pereira, Helena; Dominik, Janusz; Mocak, Jan; Bobrowski, Andrzej, “*Metrological characteristics and comparison of analytical methods for determination of chromium traces in water samples*”, (2003)

[16] http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282005000300013; acessado em 25/06/2009.

[17] Niu, Catherine; Volesky, Bohumil; “Modeling chromium (VI) biosorption by acid washed crab shells”; Wiley Interscience 53 (2007), 1056-1059.

[18] Murphy, V.; Hughes; Mcloughlin, H.; “Comparative study of chromium biosorption by red, green and brown seaweed biomass”; Chemosphere 70 (2008), 1128-1134.

[19] Uluozlu, Dogan; Sari; Ahmet; Tuzen, Mustafa; Soylak, Mustafa; “Biosorption of Pb(ii) and Cr(III) from aqueous solution by lichen (*Parmelina tiliaceae*) biomass”; *Bioresource Technology* 99 (2008), 2972-2980.

[20] Krishnani, K; Meng, X; Christidoulatos, C; Boddu, V.M; “biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk”; *Journal of Hazardous Materials* (2007).

[21] Hossain, M.A.; kumita, M.; Michigami, Y.; Mori, S.; “Optimization of parametres for Cr(VI) adsorption on used black tea leaves”; *Adsorption* 11 (2005), 561-568.

[22] Boddu, M,; Abburi, Krishnaiah; Talbott, Jonathan; Smith, edgar; “Removal of Hexavalent chromium from wastewater using a new composite chitosan chromium”; *Environ,Sci.technol* 37 (2003), 4449-4456.

[23] http://pt.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_de_infravermelho; acedido em 9/04/2009

[24] Gonçalves, M.; “Métodos instrumentais para análise de soluções - Análise quantitativa” Fundação Calouste Gulbenkian, 4ª edição (2001).

[25] ucun, H.; bayhan, Y.K.; Maya, Y.; Cakici, A.; Algur, O.F; “Biosorption of chromium (VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus Sylvestris*”; *Bioresour.Technol* 85 (2002), 537-539.

[26] Yun, Yeoung-Sang; Park, Don; Park; Johg; Volesky, Bohumil; “Biosorption of trivalent Chromium on the brown seaweed biomass”; *Environ.Sci.Technol* 35 (2001), 4353-4358.

[27] Murphy, V.; hughes, H.; Mcloughlin, P.; “Enhancement strategies for Cu(II), Cr(III) and Cr(VI) remediation by a variety of seaweed species”; *Journal of Hazardous Materials* (2008), 1-9.

[28] Murphy, V.; Tofail, C.M; hughes, M.; Mcloughlin, P.; “A study of hexavalent chromium detoxification by selected seaweed species using SEM-EDY and XPS analysis”; Chemical Engineering Journal (2008).

[29] Gokhale, S.V.; Jyoti, K.K.;Lele, S.S.; “Kinetic and equilibrium modeling of chromium (VI) biosorption on fresh and spent Spirulina Plantensis / Chlorella Vulgaris biomass”: bioresource Technology 99 (2008), 3600-3608.

[30] Ramos, Rosa; “Tratamento de águas contaminadas com cobre por biossorção em cascas de crustáceos”; Tese de Mestrado; Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto; Porto; Portugal (2008)

[31] Vasconcelos, Brites; “ Tratamento de águas contaminadas com arsénio por biossorção em cascas de crustáceos”: Tese de Mestrado; Faculdade de engenharia da Universidade do Porto; Porto; Portugal (2009)

Anexos 1

Curva de calibração do azul de metileno

As concentrações de azul de metileno foram obtidas por espectroscopia de absorção molecular. Para tal foi necessário obter a curva de calibração referente a uma gama de concentração de azul de metileno de (0 a 10) mg.L⁻¹. Na figura 12 podemos ver a curva de calibração obtida bem como os parâmetros de linearização obtidos.

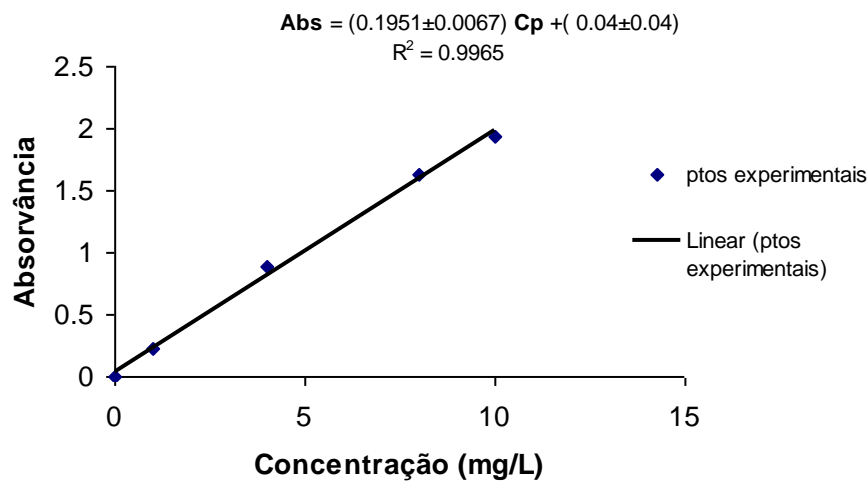


Figura 12: Curva de calibração do azul de metileno.

Anexo 2

Cinética do biossorvente

O método de adsorção do azul de metileno foi um método utilizado para a determinação da área superficial do adsorvente.

Pipetaram-se 500 ml de solução de azul de metileno para um reactor de capacidade 1000 ml, previamente lavado com ácido nítrico e água destilada. Seguidamente colocaram-se no reactor 500 ml de água destilada.

A mistura foi mantida em agitação constante e foram sendo feitas recolhas de amostras com uma seringa, inicialmente passados 20 minutos, depois passada uma hora e a partir daí, de duas em duas horas até atingir as 24 horas, sendo de salientar que durante a noite não foram retiradas quaisquer amostras.

No final de 24 horas foram medidas as absorvâncias das soluções por espectrofotometria de absorção molecular.

A figura 13 representa a quantidade de azul de metileno ($q(\text{mg.g}^{-1})$) adsorvida ao longo do tempo (min).

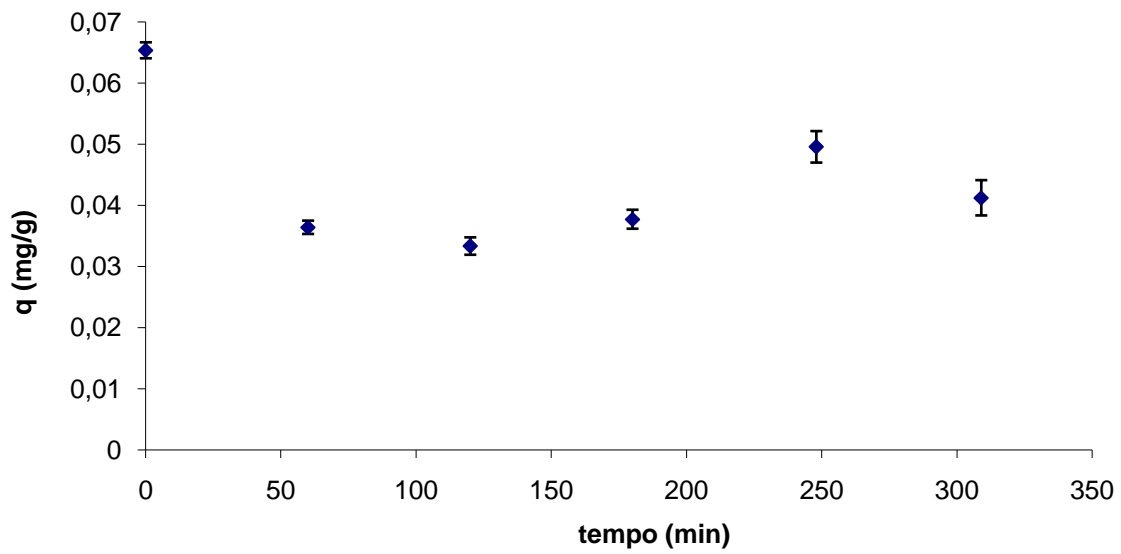


Figura 13: Quantidade adsorvida de azul de metileno (q) ao longo do tempo.

Observando a figura 13, é possível ver que a quantidade de azul de metileno adsorvida pelas cascas de crustáceos, ao longo do tempo é insignificante, ou seja as cascas praticamente não adsorvem o azul de metileno.

Anexos 3

Curva de calibração do crómio (VI)

Todos as concentrações de Cr(VI) calculadas neste trabalho foram obtidas a partir de espectrofotometria de absorção molecular. Para tal foi necessário obter a curva de calibração referente a uma gama de concentração de crómio de (0 a 0.20) mg.L⁻¹.

Esta curva foi feita a um comprimento de onda de 540 nm correspondendo à região de vermelho/violeta.

Na figura 14 podemos ver a curva de calibração obtida, bem como os parâmetros da linearização.

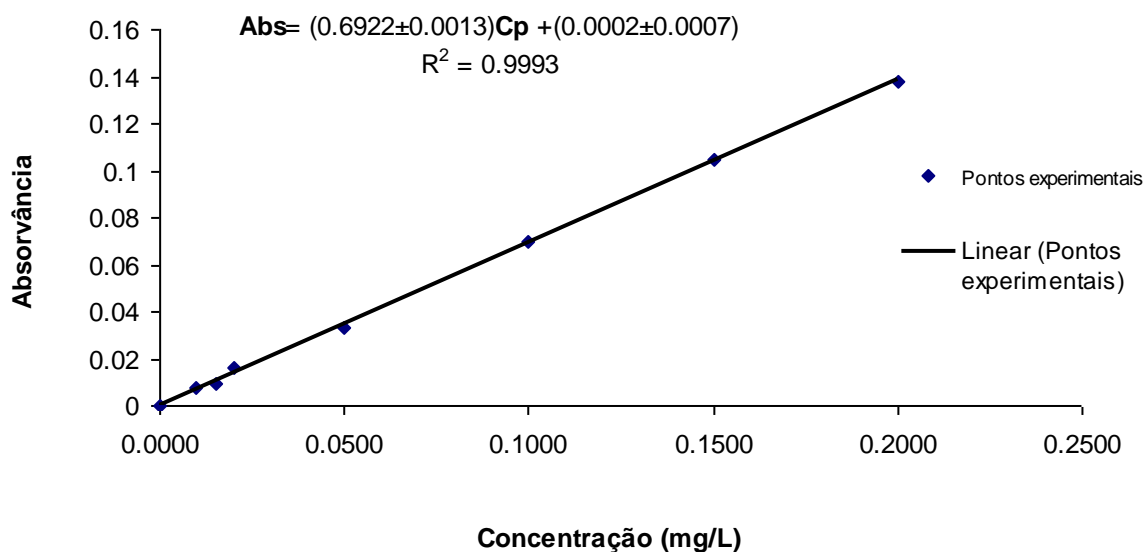


Figura 14: Curva de calibração de crómio (VI).

Anexos 4

Curva de calibração do crómio total

Da mesma forma que para o crómio (VI), para se obterem as concentrações de crómio total é necessário ter a curva de calibração obtida por espectrofotometria de absorção atómica. Esta curva encontra-se na gama de concentrações de (1 a 10) mg.L^{-1} e foi feita a um comprimento de onda de 357.9 nm.

Na figura 15 podemos ver a curva de calibração obtida, bem como os parâmetros da linearização.

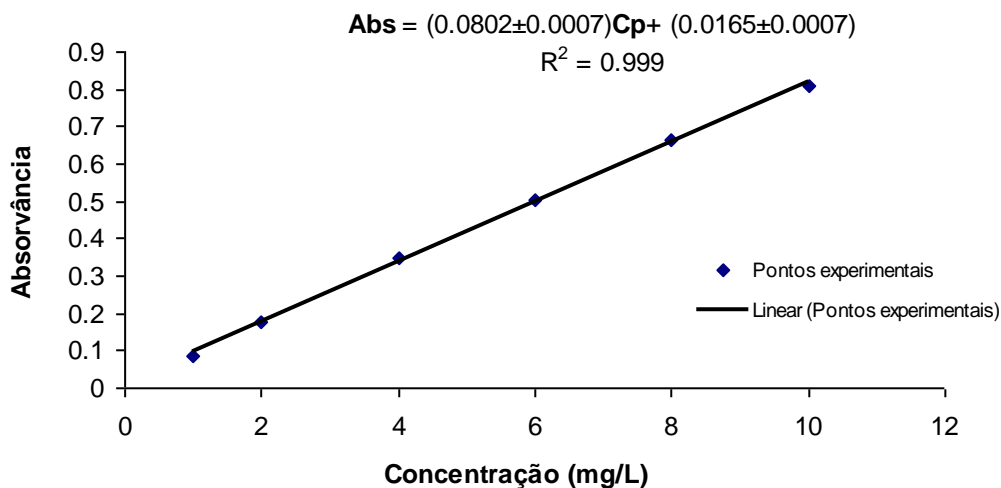


Figura 15: Curva de calibração de crómio total.