

# Adsorção de cromo (VI) por carvão ativado granular de soluções diluídas utilizando um sistema batelada sob pH controlado

Renata Santos SOUZA<sup>1</sup>, Samira Maria Leão CARVALHO<sup>2</sup>, Márcio Ronald Lima GARCIA JÚNIOR<sup>3</sup>, Rafael Santos Fernandes SENA<sup>4</sup>

## RESUMO

Na Amazônia o cromo é empregado principalmente na indústria de couro e de madeira, sendo responsável por vários problemas de saúde porque é tóxico para os seres vivos. A remoção de cromo de efluentes industriais é feita por meio de diversos processos como a adsorção. Este trabalho mostra os resultados da adsorção de Cr(VI) por carvão ativado granular comercial (CAG) como adsorvente de soluções diluídas empregando um sistema de adsorção batelada com controle de pH. Os grupos funcionais da superfície do CAG foram determinados pelo método de Boehm. Além disso, o efeito do pH na adsorção de Cr(VI), o equilíbrio e a cinética de adsorção foram estudados nas condições experimentais (pH = 6, MA = 6g, tempo de adsorção 90min.). Na superfície do CAG, os grupos carboxílicos foram determinados em maior concentração (MAS=0,43 mmol/gCAG), estes, presentes em concentrações elevadas aumentam a adsorção do metal, principalmente em valores de pH ácidos. A capacidade de adsorção é dependente do pH da solução, devido a sua influência nas propriedades de superfície do CAG e nas diferentes formas iônicas das soluções de Cr(VI). Os dados de equilíbrio da adsorção foram ajustados satisfatoriamente pela isoterma de Langmuir ( $R^2=0,988$ ), tipo favorável. A partir da cinética de adsorção a 5mg/L e 20mg/L, os resultados obtidos foram compatíveis com o valor limite preconizado na legislação nacional (Res. n° 357/05). Portanto, para o sistema experimental utilizando CAG foi eficiente na remoção de Cr(VI) a partir de correntes líquidas contendo baixas concentrações do metal.

**PALAVRAS-CHAVE:** Adsorção, Cr(VI), CAG.

## Chromium (VI) adsorption by GAC from diluted solutions in batch system and controlled ph

### ABSTRACT

In Amazonia, chromium is mainly used in the leather and wood industries. It is responsible for many health problems, because of its toxicity. These industries remove chromium waste by various processes, such as adsorption. This work shows the results of Cr(VI) adsorption by commercial granular activated carbon (GAC) as adsorbent from diluted solutions, and batch systems with controlled pH. The functional groups on the CAG surface was carried out by the Boehm method. In addition, effect of pH on the Cr(VI) adsorption, adsorption equilibrium, and kinetic were studied under experimental conditions (pH = 6, MA = 6g, for 90min.). On the GAC surface, carboxylic groups were found to be in higher concentrations (MAS=0,43 mmol/gCAG), which increase the Cr(VI) adsorption, principally in acidic pH values. The adsorption capacity is dependent on the pH of the solution, due to its influence on the surface properties of the CAG and different ionic forms of the Cr(VI) solutions. The adsorption equilibrium data was adjusted satisfactorily by the Langmuir isotherm ( $R^2=0,988$ ), favorable type. From kinetics adsorption of 20 mg/L and 5 mg/L, the results were compatible with the national legislation (Res. n° 357/05). Therefore, the experimental system using (CAG) was efficient in removing the Cr(VI) from liquid streams containing low concentrations of the metal

**KEY WORDS:** Adsorption, Chromium (VI), GAC.

<sup>1</sup> Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Conjunto Bela Vista, Travessa Macapá 176, Val de Cães, 66617250, Belém- Pará- Brasil. E-mail: rena.ssouza@gmail.com

<sup>2</sup> Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. E-mail: sleao@ufpa.br

<sup>3</sup> Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Química. E-mail: marcio\_garcia13@hotmail.com

<sup>4</sup> Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Química. E-mail: fernandeseq2006@yahoo.com.br

## INTRODUÇÃO

Atualmente na Amazônia muitos são os poluentes constituídos por cromo hexavalente (Cr(VI)), na fabricação de aços inoxidáveis e outras ligas metálicas, na indústria de refratários para fazer tijolos de fornos metalúrgicos, na indústria de galvanoplastia, manufatura de pigmentos, e na região, principalmente, nos curtumes e tratamento de madeira (Giannetti *et al.*, 2007).

A presença de Cr(VI) em rios e lagos é responsável por vários problemas de saúde de animais, plantas e seres humanos porque este metal é biocumulativo e tóxico para os seres vivos (Costodes *et al.*, 2003).

A hidrólise de Cr(VI) produz predominantemente as espécies cromato ( $CrO_4^{2-}$ ), cromato ácido ( $HCrO_4^-$ ) e dicromato ( $Cr_2O_7^{2-}$ ) dependendo do pH e da concentração de Cr(VI) em solução (Mohana e Pittman, 2006).

Segundo Liu *et al.* (2007), vários métodos de tratamento de efluentes líquidos contaminados por compostos de Cr(VI) foram estudados, dentre eles a adsorção se mostrou efetiva e por isso é bastante utilizada, principalmente na remoção de compostos-traços orgânicos e inorgânicos de grandes volumes de efluentes líquidos e gasosos, isto é, nos processos de polimento de efluentes; e sua eficiência está diretamente relacionada com o tipo de adsorvente utilizado. Além disso, é um processo de controle da poluição capaz de adequar as correntes de efluentes para o lançamento ou disposição final, de acordo com os limites estabelecidos na legislação brasileira, resolução nº 357/05 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (Brasil, 2005), cujo valor máximo permitido de cromo total é de 0,5 mg/L.

Dentre os adsorventes, o carvão ativado granular (CAG), é um dos mais utilizados. A eficiência de processo, com a utilização de CAG, depende não somente das propriedades físicas do adsorvente, mas também das suas condições de ativação (Hamadi *et al.*, 2001).

Grande parte das publicações sobre adsorção de Cr(VI) por CAG investiga soluções de concentrações do metal (superior a 100mg/L). Neste trabalho foram estudadas soluções diluídas na faixa de concentração entre 5mg/L e 25mg/L, conforme citado na literatura: 5mg/L e 50mg/L (Liu *et al.*, 2007), 10mg/L e 30mg/L (Mohanty *et al.*, 2005), 5mg/L e 25mg/L (Babel e Kurniawan, 2004), 5mg/L e 25mg/L (Selvi *et al.*, 2001). Nestes estudos, o controle do pH é determinante para a remoção de Cr(VI) pelo adsorvente, uma vez que, esse parâmetro afeta as cargas da superfície do adsorvente (Natale, 2007), e determinar as formas iônicas do metal em solução (Hamadi *et al.*, 2001).

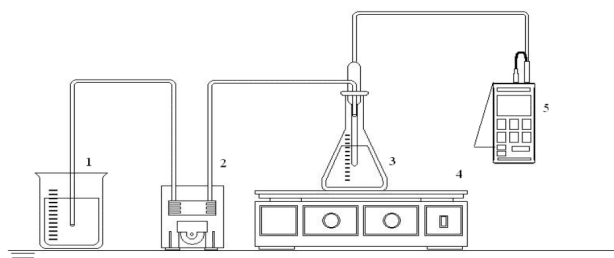
O principal objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade de adsorção de carvão ativado granular comercial (CAG) na

remoção de Cr(VI) a partir de soluções diluídas, empregando um sistema de adsorção batelada, com controle de pH.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### SISTEMA EXPERIMENTAL

Nos ensaios de adsorção de Cr(VI) por CAG foi empregado o sistema experimental (Figura 1) constituído de frasco cônico (250mL) contendo a solução teste e o adsorvente (CAG). Ao frasco cônico foram acoplados um pH-metro digital (Schott) (para o controle da medida em tempo real) e uma bomba dosadora (Masterflex) de solução (ácida ou básica) para o controle do pH. A agitação foi realizada em uma mesa agitadora (B. Braun Biotech) com controladores de velocidade e tempo. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente (26°C).



1 - Recipiente de Alimentação, 2 - Bomba Dosadora, 3 - Solução + CAG, 4 - Mesa Agitadora, 5 - pHmetro Digital

Figura 1 - Sistema Experimental em Batelada com controle de pH.

### PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE

Carvão ativado granular comercial (CAG) foi utilizado como adsorvente, com as seguintes propriedades físicas: área superficial (BET) de 754 ( $m^2/g$ ); densidade aparente de 0,5g/mL; diâmetro médio de Sauter de 2,4 (mm). Previamente, a sua utilização o CAG foi submetido aos seguintes procedimentos: enxágüe em água deionizada, fervura durante três horas em água deionizada, secagem em estufa a 120 °C.

### ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Soluções de Cr(VI) nas concentrações 5 e 20mg/L (em Cr(VI)) foram preparadas a partir de dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) 50mg/L, obtida conforme metodologia padrão (APHA, 1995). Após a adsorção a concentração de cromo residual na solução foi determinada, pelo método colorimétrico (APHA, 1995) empregando-se 1,5 difenilcarbazida, em 540nm por espectrofotometria e por espectrometria de absorção atômica (APHA, 1995). A remoção percentual de Cr(VI) foi calculada empregando-se a Equação 1.

$$R(\%) = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

Onde:  $C_i$  e  $C_e$  são respectivamente as concentrações inicial e de equilíbrio de Cr(VI) em solução (mg/L).

#### GRUPOS FUNCIONAIS PRESENTES NA SUPERFÍCIE DO CAG

A caracterização dos grupos funcionais da superfície do CAG foi realizada segundo a metodologia de Boehm (Bueno;Carvalho, 2007). A titulação de Boehm identifica os grupos funcionais ácidos presentes na superfície de carvões ativados, como grupos carboxílicos (-COOH), hidroxil fenólicos (-OH) e lactonas (-COOR). É aceito que o hidróxido de sódio (NaOH) neutraliza os grupos carboxílicos, lactonas e fenólicos, por sua vez o carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) neutraliza grupos carboxílicos e lactonas e o bicarbonato de potássio ( $\text{KHCO}_3$ ) neutraliza somente grupos carboxílicos (Schneider *et al.*, 2005; Zhao *et al.*, 2005; Bueno e Carvalho, 2007). Na aplicação da metodologia 2,0g de CAG foram colocados em contato com 20mL de soluções de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1mol/L, bicarbonato de potássio ( $\text{KHCO}_3$ ) 0,05mol/L e carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 0,05mol/L, em erlenmeyers de 250mL. Os frascos com as soluções e o adsorvente foram fechados e agitados por 24 horas, em mesa agitadora a 120rpm. Posteriormente, as soluções foram filtradas e tituladas com solução de ácido clorídrico (HCl 0,1mol/L). Os grupos funcionais identificados no CAG foram calculados, em mmol/g (MAS), pela Equação 2 (Bueno e Carvalho, 2007).

$$MAS = \frac{0,1 \cdot f \cdot (T_a - T) \cdot \left(\frac{50}{20}\right)}{W} \quad (2)$$

Onde:  $f$ : fator de pureza do ácido;  $T_a$  o volume de ácido consumido pela base após o contato com o carvão granular na titulação (em mL);  $T$ , volume de ácido consumido pela base em branco (em mL) e  $W$ , massa de carvão utilizada (em gramas);

#### ESTUDO DO EFEITO DO PH NA REMOÇÃO DE CR(VI) POR CAG

Os valores de pH da solução de Cr(VI) estudados foram 3; 4; 5; 5,5; 6; 6,5; 7; e 8. Para cada ensaio foi utilizado 100 mL da solução de Cr(VI) de 20 mg/L, massa de adsorvente (MA) de 6,0g e tempo de contato de 90 minutos. O pH da solução (Cr(VI)/CAG) foi ajustado e controlado (HCL 0,1mol/L ou NaOH 0,1mol/L) durante a realização de todos os ensaios. A concentração de Cr(VI) no filtrado foi determinada por espectrometria de absorção atômica. Os valores de concentração e massa de adsorvente foram escolhidos com

base em dados apresentados em trabalhos anteriores (Souza *et al.*, 2007).

#### EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

As seguintes condições experimentais foram utilizadas:  $pH=6,0$ ;  $MA=6,0g$ , velocidade de agitação 120rpm, tempo de contato 90 minutos e temperatura ambiente ( $26^\circ\text{C}$ ). Para cada ensaio 100mL da solução de Cr(VI) (concentração inicial da solução entre 5mg/L e 20mg/L, foram colocados em contato com o CAG. A solução foi submetida à agitação e o valor do  $pH$  foi mantido constante, com a adição de solução de ácido clorídrico (HCl 0,1mol/L). Cessada a adsorção a solução foi filtrada concentração de Cr(VI) na solução foi determinada por espectrofotometria.

A isoterma de Langmuir linearizada foi utilizada como modelo matemático para correlacionar os dados experimentais. Segundo a literatura consultada, é o modelo matemático mais utilizado para estudos de equilíbrio de adsorção do sistema Cr(VI)/Carvão Ativado (Bajpai *et al.*, 2000; Ozacar, 2003), além de ser aplicada com sucesso em inúmeros processos de adsorção. A isoterma de Langmuir linearizada é representada pela Equação 3.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_o} + \left(\frac{1}{K_L}\right) \frac{1}{C_e} \quad (3)$$

Onde:  $q_e$ , quantidade adsorvida na fase sólida [mg Cr (VI)/g CAG];  $C_e$ , concentração de Cr(VI) em equilíbrio na fase líquida (mg/L);  $q_o$  [mg Cr (VI)/g CAG] e  $b$  (L/g) são as constantes de Langmuir;  $q_o$ , máxima capacidade de cobertura da monocamada e  $b$  está relacionado com a energia de adsorção. O parâmetro  $K_L = q_o \cdot b$  é denominado constante de equilíbrio de Langmuir.

De acordo com Kadirvelu *et al.*, (2001), uma característica essencial da isoterma de Langmuir pode ser explicada em termos do parâmetro ( $R_L$ ) denominado fator de separação, definido pela Equação 4, que possibilita avaliar a forma da isoterma: *isoterma reversível* ( $R_L=0$ ); *favorável* ( $0 < R_L < 1$ ); *linear* ( $R_L=1$ ); *desfavorável* ( $R_L > 1$ ).  $R_L$  indica a eficiência do adsorvente sob estudo.

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_i} \quad (4)$$

Onde:  $b$ , constante de Langmuir;  $C_i$ , concentração inicial do metal em solução (mg/L).

A massa de Cr(VI) adsorvida no CAG foi calculada empregando-se o balanço de massa, conforme a Equação 5.

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{W} \quad (5)$$

Onde:  $q$ , quantidade de metal adsorvida na fase sólida [mg Cr(VI)/g CAG];  $V$ , volume de solução (L);  $W$ , massa de adsorvente (g);  $C_i$  e  $C_e$  são as concentrações inicial e de equilíbrio de Cr(VI) em solução (mg/L), respectivamente.

#### ENSAIOS DE CINÉTICA DE ADSORÇÃO

As seguintes condições experimentais foram utilizadas:  $pH = 6,0$ ,  $MA = 6,0g$ , velocidade de agitação 120rpm,  $C_i = 5mg/L$  (10 ensaios) e  $C_i = 20mg/L$  (10 ensaios) em diferentes intervalos de tempo (tempo total de adsorção 90min). As amostras foram preparadas empregando-se 100mL de solução de Cr(VI) ( $C_i = 5mg/L$  ou  $C_i = 20mg/L$ ) e 6,0g de CAG. O pH da solução foi ajustado ( $pH = 6,0$ ) e a solução (teste) foi submetida à agitação durante 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 75 e 90min. Nos ensaios empregando concentração inicial de 20 mg/L os tempos de adsorção foram de 2, 4, 6, 10, 20, 30, 45, 60, 75 e 90 min. O pH das amostras foram mantidos constantes durante a realização dos ensaios. A remoção percentual de Cr(VI) foi calculada empregando-se a Equação 1.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### GRUPOS FUNCIONAIS PRESENTES NA SUPERFÍCIE DO CAG

Os resultados da titulação Boehm são mostrados na Tabela 1.

**Tabela 1** - Resultados da titulação de Boehm.

Grupos funcionais	MAS (mmol/g CAG)
-COOH	0,43
-OH	0,33
-COOR	0,01

No CAG estudado, os grupos ácidos carboxílicos foram encontrados em maior quantidade ( $MAS=0,43$  mmol/gCAG), em comparação com os grupos hidroxil fenólicos e grupos lactonas (Tabela 1). Estes dois últimos grupos são considerados relativamente fracos e se dissociam em valores de pH mais altos que os grupos ácidos carboxílicos. Estes, quando presentes em concentrações elevadas, em comparação com os outros grupos funcionais melhoram o processo de adsorção, principalmente se o pH de trabalho estiver situado na faixa ácida, que favorece a protonação desses grupos (Liu *et al.*, 2007).

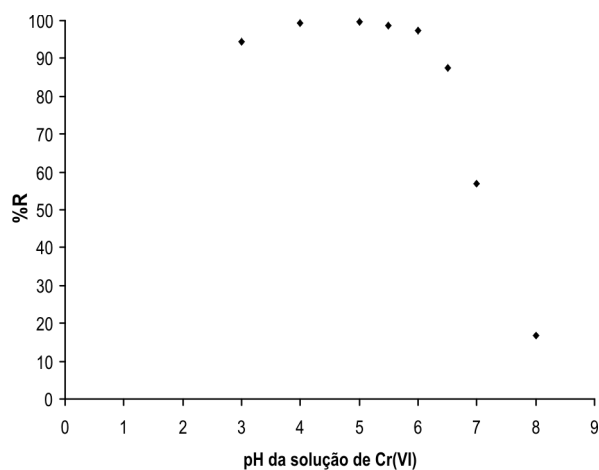
### EFEITO DO PH NA REMOÇÃO DE CR(VI) POR CAG

A Figura 2 mostra o efeito do  $pH$  na remoção percentual de Cr(VI) por CAG.

Na Figura 2 é observado que a remoção percentual do metal (%R) tem um pequeno aumento com o aumento do  $pH$  na faixa entre 3,0 a 6,0 elevando-se de 94% até 98% ao atingir  $pH=6,0$ ; diminuindo em seguida até 16% em  $pH = 8,0$ .

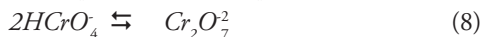
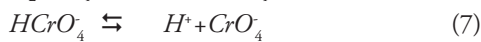
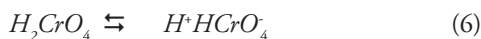
Os resultados obtidos, mostrados na Figura 2, referem-se à determinação de Cr(VI) por espectrometria de absorção atômica. Esses resultados mostram que a capacidade de adsorção é dependente do pH da solução. O pH determina a extensão da remoção de Cr(VI), pois promove a formação de cargas de superfície favoráveis à adsorção do metal e determina as formas iônicas do Cr(VI) em solução (Hamadi *et al.*, 2001). A diminuição na remoção percentual do metal, em valores de pH superiores a  $pH = 6,0$ , pode ser atribuída a uma redução significativa da concentração de cargas positivas da superfície do adsorvente (SELVI *et al.*, 2001) pela desprotonação de grupos ácidos e a competitividade entre as espécies de cromo ( $HCrO_4^-$ ,  $CrO_4^{2-}$ ) e os íons  $OH^-$ , em solução, para a adsorção nos sítios do adsorvente. Em meios ácidos, ocorre o aumento de cargas positivas na superfície do adsorvente que favorecem a atração eletrostática entre os grupos de superfície e a espécie do metal presente em solução ( $HCrO_4^-$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ) (Selvi *et al.*, 200; GAO *et al.*, 2002; Arslan e Pehlivan, 2007;).

Em soluções diluídas de Cr(VI) em  $pH$  igual a 1,0 íons cromo existem na forma de  $H_2CrO_4$  (ácido crômico) enquanto no intervalo de pH entre 1,0 e 6,0 coexistem diferentes formas de íons cromo tais como:  $HCrO_4^-$  (íon cromato ácido),  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $Cr_3O_{10}^{3-}$ ,  $Cr_4O_{13}^{4-}$ , os íons  $HCrO_4^-$  predominam em pH ácido; conforme o aumento do pH da solução, os íons  $HCrO_4^-$  se convertem em íons  $CrO_4^{2-}$  e íons  $Cr_2O_7^{2-}$  no intervalo de pH entre 1,0 e 6,0. O equilíbrio existente entre as diferentes



**Figura 2** – Efeito do pH na remoção percentual de Cr (VI) por CAG.

espécies iônicas de cromo são mostrados nas Equações 6, 7 e 8 (Karthikeyan *et al.*, 2005).



O estudo de influência do parâmetro pH na adsorção é importante para a decisão à cerca dos valores de pH a serem utilizados na otimização dos sistemas de adsorção, particularmente para adsorção em fase líquida, uma vez que, nesses sistemas tanto a especiação do metal como as cargas de superfície do adsorvente dependem do valor do pH (Babel; Kurniawan, 2004). A eficiência de remoção do metal por adsorção, comportamento observado na Figura 1, está relacionado ao par adsorbato/adsorvente e das condições experimentais do sistema, mesmo um sistema similar constituído de Cr(VI)/CAG, pode apresentar comportamento diferente dos resultados obtidos neste trabalho.

#### EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE CROMO (VI) POR CAG

Os resultados experimentais obtidos da adsorção de Cr (VI) por CAG, a partir das soluções com diferentes concentrações do metal, correlacionados à isoterma de Langmuir linearizada, são mostrados na Figura 3. Os parâmetros da isoterma de Langmuir, bem como, os valores do coeficiente de regressão, foram obtidos utilizando *software* estatístico (método dos mínimos quadrados), são mostrados na Tabela 2.

Conforme pode ser observado na Figura 3, a isoterma de Langmuir ajustou satisfatoriamente os dados experimentais da adsorção ( $R^2 = 0,988$ ). O valor de  $R_L$  calculado ( $R_L \cong 0,115$ ), situou-se entre 0 e 1, que indica adsorção do tipo favorável.

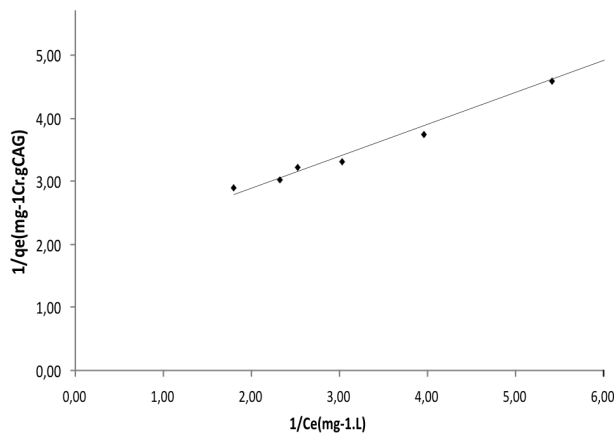


Figura 3 - Dados experimentais (pontos) ajustados pelo modelo da isoterma de Langmuir (linha).

Tabela 2 - Parâmetros da isoterma de Langmuir para a adsorção de Cr (VI)/CAG ( $R^2 = 0,988$ ).

$Q_0$ (mg Cr VI/g CAG)	0,54
$K_L$ (L/mg)	1,96
B	3,65

A máxima capacidade de adsorção do CAG, nas condições experimentais estudadas, foi de 0,54 (mgCrVI/gCAG).

#### ENSAIOS DE CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os resultados de remoção percentual de Cr (VI) (%R) obtidos a partir dos ensaios de cinética de adsorção, para  $C_i = 5\text{mg/L}$  e  $C_i = 20\text{mg/L}$  são mostrados nas Figuras 4 e 5, respectivamente.

Conforme a Figura 4, após 30 min. de adsorção, 73% da capacidade do CAG foi atingida. O sistema atingiu o

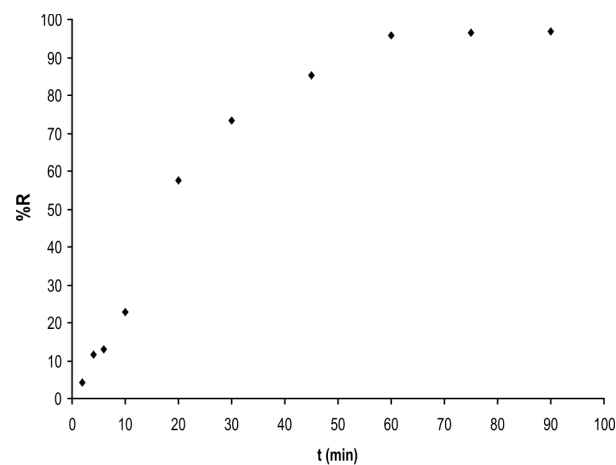


Figura 4 - Dados experimentais de cinética de adsorção de Cr (VI) por CAG,  $C_i = 5\text{ mg/L}$ ,  $pH = 6,0$ .

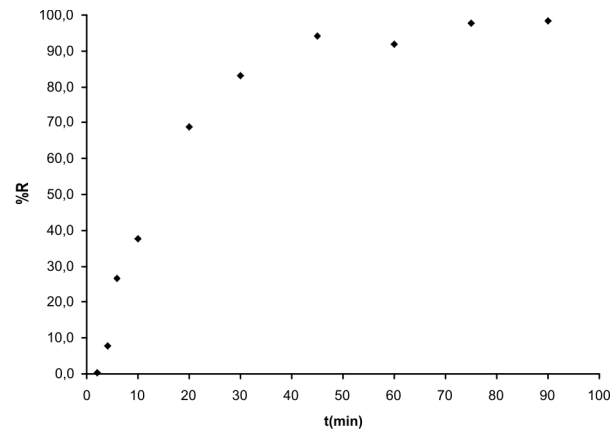


Figura 5 - Dados experimentais de cinética de adsorção de Cr (VI) por CAG,  $C_i = 20\text{ mg/L}$ ,  $pH = 6,0$ .

equilíbrio após 60 minutos de processo. Ao final da adsorção (90 min) obteve-se remoção de 97% do metal e concentração de equilíbrio ( $C_e$ ) (na solução) igual a 0,2mg/L (Tabela 3).

A partir da Figura 5, observa-se que a remoção de Cr(VI) foi de aproximadamente 99% após 90 min de processo e concentração de equilíbrio ( $C_e$ ) foi igual a 0,3mg/L (Tabela 3).

As Tabelas 3 e 4 mostram os valores da concentração de equilíbrio do metal ( $C_e$ ) para a cinética de adsorção, concentrações iniciais, respectivamente  $C_i = 5\text{mg/L}$  e  $C_i = 20\text{mg/L}$ .

Os valores de concentração de equilíbrio ( $C_e$ ) do metal em solução obtidos, conforme mostrado nas Tabelas 3 e 4, após 60min de adsorção para a  $C_i = 5\text{mg/L}$ ; e após 75min de adsorção para  $C_i = 20\text{mg/L}$ , são compatíveis com o valor limite preconizado na legislação nacional (Res. nº 357/05) mostrando que a partir do sistema experimental utilizado e nas condições estudadas, carvão ativado granular comercial (CAG) foi eficiente na remoção de Cr(VI), a partir de correntes líquidas contendo baixas concentrações do metal.

**Tabela 3** - Concentrações de equilíbrio ( $C_e$ ) para a cinética de adsorção ( $C_i = 5,0\text{ mg/L}$ ).

t (min)	$C_e$ (mg/L)	%R
2	5,6	4
4	5,2	12
6	5,1	13
10	4,5	23
20	2,5	58
30	1,6	73
45	0,8	85
60	0,3	96
75	0,2	96
90	0,2	97

**Tabela 4** - Concentrações de equilíbrio ( $C_e$ ) para a cinética de adsorção ( $C_i = 20,0\text{ mg/L}$ ).

T (min)	$C_e$ (mg/L)	%R
2	20,8	<1
4	19,3	8
6	15,3	27
10	13,0	38
20	6,5	69
30	3,5	83
45	1,2	94
60	1,7	92
75	0,5	98
90	0,3	99

## CONCLUSÕES

O estudo do efeito do pH na eficiência de remoção de Cr(VI) mostrou valores superiores a 90%, no intervalo de pH (entre 3,0 e 6,0).

No sistema de adsorção em batelada, o controle de pH foi de fundamental importância, na eficiência de remoção do metal. Contudo, o controle foi necessário, em tempo real, durante todo o tempo de contato.

Os dados do estudo de equilíbrio de adsorção foram ajustados, satisfatoriamente pela isoterma de Langmuir, o valor de  $R_L$  calculado indicou adsorção do tipo favorável.

Os resultados de remoção percentual de Cr(VI) (%R) obtidos a partir dos ensaios da cinética de adsorção em sistema batelada, mostraram que a concentração de equilíbrio ( $C_e$ ) do metal na solução, após adsorção, são compatíveis com o valor limite (cromo total) preconizados na legislação Nacional vigente, com relação ao lançamento de efluentes líquidos contaminados por cromo.

Então, considerando as etapas executadas neste trabalho, nas condições experimentais descritas, o sistema de adsorção Cr(VI)/CAG em batelada foi eficiente na remoção de Cr(VI) em todas as combinações de variáveis de processo (pH, MA e  $C_i$ ), porém sob pH controlado durante todo o processo de adsorção.

## BIBLIOGRAFIA CITADA

- Abdessemed, D.; Nezzal, G. 2002. Treatment of Primary Effluent by Coagulation-Adsorption-Ultrafiltration for Reuse. *Desalination*, 152: 367-373.
- American Public Health Association (APHA). (1995). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th edition, Washington. EUA.
- Arslan, G.; Pehlivan, E. 2007. Batch removal of chromium(VI) from aqueous solution by Turkish brown coals. *Bioresource Technology*, (98): 2836-2845.
- Babel, S.; Kurniawan, T A. 2004. Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. *Chemosphere*, 54: 951-967.
- Bajpai, A.K; Rajpoot, M.; Mishra, D.D. 2000. Static and Kinetic Studies on the Adsorption Behavior of Sulfadiazene. *Adsorption*, 6: 349-357.
- Brasil, 2005. Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), número 357, publicada em 17 de março de 2005. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF.
- Bueno, C.I.C.; Carvalho, W.A. 2007. Remoção de Chumbo (II) em sistemas descontínuos por carvões ativadas com ácido fosfórico e com vapor. *Quim. Nova*.30(08): 1911-1918.
- Costodes, V.C.T; Fauduet, H.; Porte, C; Delacroix, A. 2003. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of Pinus sylvestris. *Journal of Hazardous Materials*, 105: 121-142.

- Guo, Y.; Qi, J.; Yang, S.; Yu, K.; Wang, Z.; Xu, H. 2002. Adsorption of Cr (VI) on micro and mesoporous rice husk-based active carbon. *Materials Chemistry and physics*, 78: 132-137.
- Giannetti, B.F.; Almeida, C.M.V.B.; Bonilla, S.H.; Vendrameto, O. Nosso Cromo de Cada Dia: Benefícios e Riscos. [S. l.: s. n.]. Disponível em: <<http://www.hottopos.com.br/regeq8/biaggio.htm>> . Acesso em 20/01/ 2007.
- B.F. Giannetti,
- Hamadi, N.K.; Chen, X.D.; Farid, M.M.; Lu, M.G.Q. 2001. Adsorption kinetics for the removal of chromium(VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust. *Chemical Engineering Journal*, 84: 95–105.
- Kadirvelu, K.; Thamaraiselvi, K.; Namasivayam, C. 2001. Adsorption of nickel(II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from coirpith. *Sep. Pur. Technol*, 24: 497–505.
- Karthikeyan, T.; Rajgopal, S.; Miranda, L.R. 2005. Chromium (VI) adsorption from aqueous solution by Hevea brasiliensis sawdust activated carbon. *Journal of hazardous materials*, 124: 192-199;
- Liu, S.X.; Chen, X.; Liu, Z.F.; Wang, H.L. 2007. Activated carbon with excellent chromium(VI) adsorption performance prepared by acid–base surface modification. *Journal of Hazardous Materials*, 141: 315–319.
- Mohana, M.; Pittman Jr, C.U. 2006. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials*, 137: 762–811.
- Mohanty, K.; Jha, M.; Meikap, B.C.; Biswas, M.N. 2005. Removal of chromium (VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from *Terminalia arjuna* nuts activated with zinc chloride. *Chemical Engineering Science*, 60: 3049-3059.
- Natale, F. D.; Lancia, A.; Molino, A.; Musmarra, D. 2007. Removal of chromium ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon and char. *Journal of Hazardous Materials*, 145: 381–390.
- Ozcar, M. 2003. Equilibrium and Kinetic Modelling of Adsorption of Phosphorus on Calcined Alunite. *Adsorption*, 9: 125–132.
- Schneider, R.M.; Cavalin, C.F.; Barros, M.A.S.D.; Tavares, C.R.G. 2007. Adsorption of chromium ions in activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 132: 355-362
- Selvi, K.; Pattabi, S.; Kadirvelu, K. 2001. Removal of Cr(VI) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon. *Biores. Technol*, 80: 87–89.
- Souza, R.S. Utilização de técnicas de planejamento fatorial estatístico na otimização de variáveis de processo de adsorção de cromo VI em CAG. Anais do 10º Encontro de profissionais da química da Amazônia – Recursos Naturais: uma reflexão para os profissionais da Química. 2007.
- Zhao, N.; Wei, N.; Li, J.; Qiao, Z.; Cui, J.; He, F. 2005. Surface properties of chemically modified activated carbons for adsorption rate of Cr (VI). *Chemical Engineering Journal*, 115: 133–138.

Recebido em 26/08/2008

Aceito em 18/11/2008

