

## POTENCIALIDADE DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS NA REMOÇÃO DE Cr(VI) DE SOLUÇÕES AQUOSAS

EDILSON DE JESUS<sup>1\*</sup>, POLENA NASCIMENTO PEIXOTO<sup>2</sup>; TIAGO FERREIRA SOUZA<sup>3</sup>;  
ERIVALDO NASCIMENTO DOS REIS<sup>4</sup>; RENNIO FELIX DE SENA<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Dr. em Engenharia Química, Prof. Adjunto do DEQ, UFS, São Cristóvão-SE, edilsonjs@ufs.br

<sup>2</sup>Ms. em Engenharia Química, UFPB, Campina Grande-PB, polena9@yahoo.com.br

<sup>3</sup>Graduando em Engenharia Química, DEQ, UFS, São Cristóvão-SE, tiagofs799@gmail.com

<sup>4</sup>Graduando em Química Industrial, DEQ, UFS, São Cristóvão-SE, erivaldoufs@gmail.com

<sup>5</sup>Dr. em Engenharia Química, Prof. Associado, DEQ, UFPB, rennio@ct.ufpb.br

Apresentado no

Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia – CONTECC'2016  
29 de agosto a 1 de setembro de 2016 – Foz do Iguaçu, Brasil

**RESUMO:** Neste trabalho, buscou-se utilizar alguns dos principais resíduos gerados pelo setor agroindustrial do estado de Sergipe como biossorventes de Cr(VI). Os resíduos utilizados foram mesocarpo de coco seco (*Cocos nucifera L.*) proveniente da indústria de produção de leite de coco, mesocarpo de maracujá (*Passiflora edulis*) proveniente da indústria de polpa de fruta, bagaço de cana-de-açúcar (*Saccharum L.*) proveniente de usinas de álcool e açúcar e casca de macaxeira (*Manihot esculenta*) proveniente da produção de farinha. A determinação de Cr(VI) foi realizada por espectrofotometria UV-visível através da complexação com 1,5-difenilcarbazida, medindo a absorbância em 540 nm. Os experimentos foram realizados a  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ , pH 2, a massa do biossorvente 100 mg. A capacidade de remoção de Cr(VI) foi avaliada usando a isoterma de Langmuir. A capacidade de remoção do mesocarpo de coco foi de  $16,52 \text{ mg g}^{-1}$ , mesocarpo de maracujá  $13,73 \text{ mg g}^{-1}$ , bagaço de cana-de-açúcar  $2,44 \text{ mg g}^{-1}$  e casca de macaxeira  $6,99 \text{ mg g}^{-1}$ . As capacidades de remoção dos biossorventes foram estimadas com aplicação de modelagem matemática usando programação não-linear, o software GAMS (General Algebraic Modeling System) e a função objetivo HYBRID (hybrid fractional error).

**PALAVRAS-CHAVE:** Resíduos agroindustriais, remoção de Cr(VI), biossorventes.

### POTENTIALITY OF AGRO-INDUSTRIAL WASTE IN THE REMOVAL OF Cr(VI) FROM AQUEOUS SOLUTIONS

**ABSTRACT:** In this study, we investigated the Cr(VI) removal in agroindustrial waste by biosorption process. The residues used were mesocarp dried coconut (*Cocos nucifera L.*) derived from coconut milk production industry, passion fruit mesocarp (*Passiflora edulis*) from the fruit pulp industry, bagasse sugarcane (*Saccharum L.*) from ethanol and sugar plants and cassava peel (*Manihot esculenta*) from the production of flour. The determination of Cr(VI) was made by UV-visible through the complexation with 1,5-diphenylcarbazine, measuring the absorbance at 540 nm. The experiments were performed at  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ , pH 2, the mass of the biosorbent 100 mg. The removal capacity of Cr (VI) was evaluated using the Langmuir isotherm. The coconut mesocarp removal capacity was  $16.52 \text{ mg}^{-1}$ , passion fruit mesocarp  $13.73 \text{ mg g}^{-1}$ , bagasse sugarcane  $2.44 \text{ mg g}^{-1}$  and peel cassava  $6.99 \text{ mg g}^{-1}$ . The removal capabilities of biosorbents were estimated with application of mathematical modeling via nonlinear programming. The software GAMS (General Algebraic Modeling System) and objective function HYBRID (hybrid fractional error) were used to estimation of isotherm parameters.

**KEYWORDS:** Agroindustrial waste, removal of Cr(VI), biosorbents.

## INTRODUÇÃO

As atividades desenvolvidas pelos setores produtivos são responsáveis pela geração de grandes volumes de rejeitos líquidos, sendo parte destes efluentes prejudiciais ao meio ambiente e a saúde humana devido às espécies tóxicas que neles se encontram. Entre as substâncias de maior relevância toxicológica presentes nos efluentes industriais estão os metais pesados, em especial o cromo hexavalente devido ao seu alto potencial carcinogênico e alta capacidade de penetrar em membranas biológicas.

Algumas operações unitárias podem ser usadas no tratamento de efluentes, entre estas operações a adsorção vêm se mostrando eficaz na remoção de poluentes presentes em efluentes e utilizando biomateriais. Esta tecnologia consiste na utilização de materiais de origem biológica como adsorventes na remoção de metais pesados de efluentes industriais (Pina, 2011). O mesocarpo de coco seco, bagaço da cana-de-açúcar, casca de macaxeira e mesocarpo de maracujá amarelo são resíduos agroindustriais que apresentam grande disponibilidade no estado de Sergipe e são biodegradáveis.

As isotermas de adsorção são equações utilizadas para descrever o equilíbrio entre a quantidade de adsorbato removida pelo adsorvente no equilíbrio. Neste trabalho, a capacidade de remoção de cada resíduo foi determinada usando a isoterma de Langmuir. Na estimação dos parâmetros da isoterma de Langmuir foi utilizada programação matemática não-linear. O software GAMS (General Algebraic Modelling System) via solver CONOPT (Continuous Optimizer) e a função objetivo HYBRID hybrid fractional error function) foram usados na estimação dos parâmetros de equilíbrio (Foo & Hameed, 2010).

Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo estimar a capacidade de remoção de Cr(VI) usando resíduos gerados pelo setor agroindustrial de Sergipe.

## MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de mesocarpo do coco seco (*Cocos nucifera* L.), bagaço de cana-de-açúcar (*Saccharum* L.), casca de macaxeira (*Manihot esculenta*) e mesocarpo de maracujá amarelo (*Passiflora edulis*), após coleta, foram lavadas com água corrente em seguida com água destilada, secas em estufa Sterilifer modelo SX 1.0, a 100°C. Os resíduos foram utilizados na granulometria de 100 mesh.

A solução estoque de Cr(VI) utilizada durante o experimento foi preparada dissolvendo 2,83 g de dicromato de potássio (Merk), em uma balão volumétrico de 1000 ml de água destilada, formando assim, uma solução de 1000 mg L<sup>-1</sup> de Cr(VI). O experimento de equilíbrio de biossorção foi realizado adicionando 100 mg de biossorvente (100 mesh) em 100 ml de solução de Cr(VI) em pH 2 a 25°C em um agitador a 150 rpm durante um período de 24 horas. As concentrações iniciais de Cr(VI) utilizadas variaram entre 1 a 20 mg L<sup>-1</sup>. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

O procedimento realizado para a determinação do teor de Cr(VI) ao final do processo de biossorção foi feito por espectrofotometria (UV-VIS da SHIMADZU) pelo método de complexação com 1,5-difenilcarbazida em meio ácido (Morita e Assumpção, 2007), medindo a absorbância no comprimento de onda de 540 nm. A quantidade removida de Cr(VI) até o equilíbrio,  $Q_e$  (mg g<sup>-1</sup>), foi calculada pela Equação 1.

$$Q_e = \frac{C_i - C_e V}{M} \quad (\text{Equação 1})$$

Em que  $C_i$  e  $C_e$  são as concentrações iniciais e no equilíbrio do Cr(VI) em solução (mg L<sup>-1</sup>), respectivamente,  $V$  o volume da solução de Cr(VI) em (L) e  $M$  a massa de biossorvente utilizada (g).

A isoterma de Langmuir, Equação 2, foi o modelo utilizado para descrever os dados experimentais de equilíbrio de remoção de Cr(VI) usando os biossorventes. Esta isoterma possui uma característica fundamental para o estudo de adsorção, que é a possibilidade de estimar a capacidade máxima de remoção do adsorbato pelo adsorvente ( $Q_m$ ).

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Equação 2})$$

Sendo os parâmetros  $Q_m$  e  $K_L$  definidos, respectivamente, como a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e constante de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ).

Os parâmetros de equilíbrio de biossorção,  $Q_m$  e  $K_L$ , foram estimados usando a função objetivo HYBRID (hybrid fractional error function), conforme Equação 3 (Foo & Hameed, 2010).

$$fobj = \frac{1}{m-P} \sum_{i=1}^m \left| \frac{Q_{e,exp} - Q_{e,calc}}{Q_{e,exp}} \right|_i \quad (Equação 3)$$

sendo  $fobj$  a função objetivo,  $Q_{e,exp}$  é a capacidade de biossorção no equilíbrio experimental,  $Q_{e,calc}$  é a capacidade de biossorção no equilíbrio,  $P$  é o número de parâmetros presentes no modelo e  $m$  o número de dados experimentais.

A validade da aplicação da isoterma de Langmuir foi avaliada a partir do coeficiente de determinação ( $r^2$ ), segundo Equação 4.

$$r^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (Q_{e,calc} - \bar{Q}_{e,exp})_i^2}{\sum_{i=1}^m (Q_{e,calc} - \bar{Q}_{e,exp})_i^2 + \sum_{i=1}^m (Q_{e,calc} - Q_{e,exp})_i^2} \quad (Equação 4)$$

Sendo  $\bar{Q}_{e,exp}$  o valor médio de  $Q_{e,exp}$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 é mostrada a capacidade máxima de biossorção dos resíduos utilizados. O mesocarpo de coco foi que melhor removeu o Cr(VI) na condições utilizadas. A representatividade da isoterma de Langmuir para descrever os dados experimentais de equilíbrio de biossorção de Cr(VI) em soluções aquosas usando resíduos agroindustriais foi avaliada pelo coeficiente de determinação ( $r^2$ ). O valor da função  $r^2$  varia entre 0 e 1 e quanto mais próximo de 1 mais representativo é o modelo. Modelos que apresentam  $r^2 < 0,7$  são considerados não representativos. Assim, a isoterma de Langmuir foi representativa para o estudo, descrevendo bem os dados de equilíbrio.

Tabela 1 - Parâmetros estimados para os biossorbentes usados

	$r^2$	$Q_{max} (\text{mg g}^{-1})$
Mesocarpo de coco seco	0,959	16,52
Bagaço de cana-de-açúcar	0,956	13,73
Casca de macaxeira	0,800	2,44
Mesocarpo de maracujá	0,980	6,99

Nas Figuras de 1 a 4 são apresentados os dados experimentais de equilíbrio.

Figura 1. Dados experimentais de equilíbrio de biossorção de Cr(VI) em mesocarpo de coco seco *in natura*.

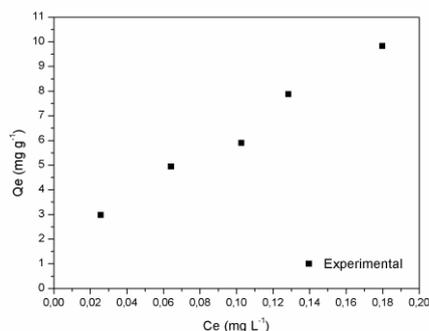


Figura 2. Dados experimentais do equilíbrio de biossorção de Cr(VI) em bagaço de cana-de-açúcar *in natura*.

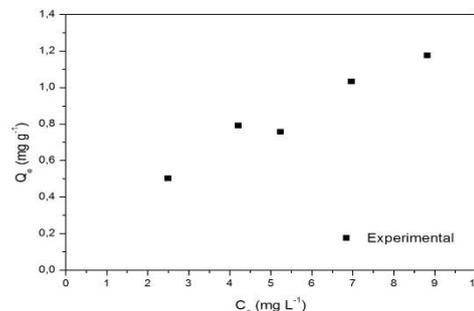


Figura 3. Dados experimentais do equilíbrio de biossorção de Cr(VI) em casca de macaxeira *in natura*.

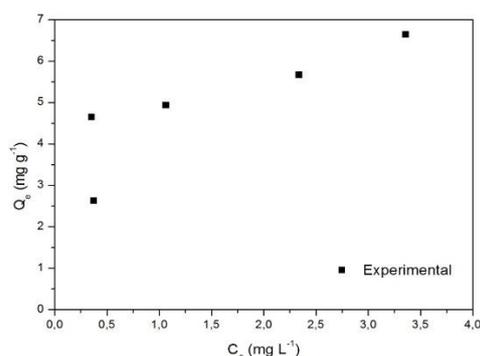
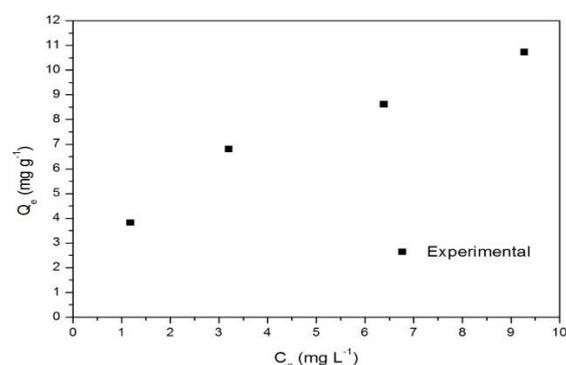


Figura 4. Dados experimentais do equilíbrio de biossorção de Cr(VI) em mesocarpo de maracujá amarelo.



A Tabela 2 compara a eficiência na remoção de Cr(VI) com outros materiais usados na literatura. Nota-se que os resíduos agroindustriais utilizados apresentaram maior capacidade de remoção em relação a adsorventes utilizados em trabalhos da literatura.

Tabela 2. Comparação entre as capacidades máximas de biossorção de alguns adsorventes para a biossorção de Cr(VI).

Biossorvente	Capacidade máxima de biossorção (mg g <sup>-1</sup> )	Referência
Aspergillus sp.	1,20	(Zafar et al., 2007)
A.niger	2,39	(Kumar & Bishnoi, 2008)
A.sydoni	1,76	(Kumar & Bishnoi, 2008)
P.jenthinellum	1,77	(Kumar & Bishnoi, 2008)
Mesocarpo de coco seco <i>in natura</i>	16,52	Presente estudo
Bagaço de cana-de-açúcar <i>in natura</i>	2,44	Presente estudo
Casca de macaxeira <i>in natura</i>	6,99	Presente estudo
Mesocarpo de Maracujá tratado termicamente	13,73	Presente estudo

## **CONCLUSÃO**

O coeficiente de determinação para ambas isotermas foi maior que 0,7 para todos os bioissorventes, indicando a isoterma de Langmuir descreveu os dados experimentais de equilíbrio para todos os resíduos, sendo que o mesocarpo de coco foi o que apresentou maior capacidade máxima de remoção, mostrando-se com potencial para o desenvolvimento de biomaterial de remoção de metal pesado. Além disso, os resíduos utilizados apresentaram melhor remoção em comparação com alguns adsorventes apresentados na literatura.

## **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem à Universidade Federal de Sergipe, a CAPES, a UFPB, ao CNPq e à FAPITEC/SE – Fundação de apoio à Pesquisa de Sergipe e Inovação pelo apoio financeiro.

## **REFERÊNCIAS**

- Foo, K.Y.; Hameed, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, v.156, p.2-10, 2010.
- Kumar R.; Bishnoi, N.R. Biosorption of chromium(VI) from aqueous solution and electroplating wastewater using fungal biomass. *Chemical Engineering Journal*, v.135, p. 202-208, 2008.
- Morita, T.; Assumpção, R.M.V. Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização, preparação, purificação com indicadores de segurança e de descarte de produtos químicos, 2 ed., Ed. Blucher, São Paulo, 2007.
- Pina, F.D.S. Tratamento de águas contaminadas com crômio (VI) por bioadsorção em algas marinhas [Tese], Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, 2011.
- Zafar, S.; Aquil, F.; Ahmed, I. Metal tolerance and biosorption potential of filamentous fungi isolated from metal contaminated agricultural soil, *Bioresource Technology*, v.98, p.2557-256, 2007.