



Acta Scientiarum. Technology

ISSN: 1806-2563

eduem@uem.br

Universidade Estadual de Maringá

Brasil

Veit, Márcia Teresinha; da Silva, Edson Antonio; Fagundes-Klen, Márcia Regina; Granhen Tavares, Célia Regina; da Cunha Gonçalves, Gilberto

Biossorção de níquel e cromo de um efluente de galvanoplastia utilizando alga marinha pré-tratada em coluna

Acta Scientiarum. Technology, vol. 31, núm. 2, 2009, pp. 175-183

Universidade Estadual de Maringá

Maringá, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=303226524008>

- ▶ Como citar este artigo
- ▶ Número completo
- ▶ Mais artigos
- ▶ Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

Biossorção de níquel e cromo de um efluente de galvanoplastia utilizando alga marinha pré-tratada em coluna

Márcia Teresinha Veit^{1*}, Edson Antonio da Silva¹, Márcia Regina Fagundes-Klen¹, Célia Regina Granhen Tavares² e Gilberto da Cunha Gonçalves³

¹Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Rua da Faculdade, 645, 85903-000, Jardim La Salle, Toledo, Paraná, Brasil. ²Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil. ³Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil. *Autor para correspondência. E-mail: marcia_veit@yahoo.com.br

RESUMO. Este trabalho teve por objetivo o estudo da biossorção dos íons cromo e níquel presentes no efluente do processo de uma indústria de galvanoplastia, utilizando como biossorvente a biomassa de alga marinha pré-tratada *Sargassum filipendula*. As condições de operação da coluna foram: massa de biossorvente de 8 g, pH do efluente de alimentação 3,85, temperatura de 30°C, vazão de 6 mL min.⁻¹ e concentrações iniciais de alimentação (cromo+níquel) de 7,12 e 3,66 meq L⁻¹. Foi empregado um modelo matemático para representar a dinâmica da biossorção em coluna de leito fixo. O modelo da isoterma multicomponente de Langmuir ($q_m = 2,78$ meq g⁻¹, $b_{Cr} = 0,85$ L meq⁻¹, $b_{Ni} = 0,08$ L meq⁻¹) foi utilizado para representar os dados de equilíbrio da coluna e para simular a dinâmica de biossorção dos íons. Os resultados da simulação demonstraram que o modelo matemático empregado foi capaz de descrever satisfatoriamente a complexa dinâmica de biossorção dos íons presentes no efluente.

Palavras-chave: biossorção, leito fixo, alga marinha, sistema binário, modelagem, efluente.

ABSTRACT. Biosorption of nickel and chromium from a galvanization effluent using seaweed pre-treated on a fixed-bed column. This work investigated the biosorption of chromium (III) and nickel (II) present in the effluent of a galvanoplasty plant using the pre-treated biomass of *Sargassum filipendula* seaweed. The column operation conditions were 8 g of biosorbent mass, 3.85 pH for the feed effluent, 30°C temperature, 6 mL min.⁻¹ flow rate, 7.12 meq L⁻¹ initial chromium concentration and 3.66 meq L⁻¹ initial nickel concentration. A mathematical model was used to represent the dynamics of biosorption of the metals in a fixed-bed column. The Langmuir multicomponent isotherm model ($q_m = 2.78$ meq g⁻¹, $b_{Cr} = 0.85$ L meq⁻¹, $b_{Ni} = 0.08$ L meq⁻¹) was used to represent the equilibrium data of the column and to simulate the biosorption dynamics of the ions. The simulation results showed that the mathematical model described satisfactorily the complex binary biosorption of chromium and nickel in the effluent.

Key words: biosorption, fixed bed, seaweed, binary system, modeling, effluent.

Introdução

O problema da degradação dos recursos hídricos pela ação do homem tem comprometido profundamente a qualidade das águas, tornando-as muitas vezes impróprias para o consumo ou onerosas com relação a captação, transporte, tratamento e distribuição. A necessidade de gerenciamento dos recursos hídricos, notadamente em virtude de sua deterioração e esgotamento, resultou na implementação de Leis e Normas Ambientais cada vez mais restritivas quanto ao despejo dos efluentes. Por razões bem conhecidas, tais como a alta toxidez e o efeito cumulativo dos metais pesados nos níveis tróficos das cadeias alimentares, a legislação de controle de emissão é

extremamente rigorosa com esses poluentes, que apresentam periculosidade tanto ao ecossistema quanto à saúde humana.

Neste contexto, a indústria da galvanoplastia se apresenta como potencial fonte geradora de efluentes contendo metais pesados (cromo, cobre, zinco, níquel, cádmio e chumbo), uma vez que emprega, em seus processos de eletrodeposição, uma variedade de soluções metálicas e um volume considerável de águas de lavagem.

Entre os vários processos de tratamento disponíveis para a remoção de metais dissolvidos em efluentes líquidos industriais, o processo de biossorção se destaca em virtude de empregar materiais de origem biológica como adsorventes

(bactérias, fungos e algas) na remoção de diversos íons metálicos. Dentre os materiais, as algas marinhas apresentam-se atrativas, pois são encontradas nas praias da costa litorânea em abundância e possuem considerável potencial de biossorção (SEOLATTO et al., 2007).

Para a aplicação industrial da biossorção, é necessário o conhecimento das condições químicas e físicas do meio aquoso e do material biossorvente, além, é claro, da compreensão dos dados de equilíbrio e dos efeitos de transferência de massa e da dinâmica do processo (BARROS et al., 2001). Sistemas operacionais que empregam colunas de leito fixo apresentam como vantagens o pequeno espaço, a possibilidade de tratamento de grandes volumes de efluentes de forma contínua e variações na concentração de metais na alimentação. O projeto de equipamentos de processos de separação, tais como colunas de adsorção, é realizado geralmente mediante o emprego de modelos matemáticos. A validação do modelo é realizada por meio do levantamento de dados experimentais em escala laboratorial, reduzindo, dessa forma, custos (SILVA et al., 2002).

Assim, os objetivos deste trabalho foram: (i) caracterizar o efluente do processo decorativo de uma indústria de galvanoplastia; (ii) obter as curvas de ruptura para os íons cromo e níquel presentes no efluente, usando a biomassa algácea pré-tratada *Sargassum filipendula*; (iii) modelar a biossorção de cromo e níquel presentes no efluente em coluna de leito fixo utilizando dados de equilíbrio obtidos em sistema binário e contínuo sintético; (iv) comparar os perfis das curvas de ruptura experimentais com as simuladas e analisá-los usando o modelo de transferência de massa no sólido, proposto por Silva et al. (2002).

Material e métodos

Caracterização do efluente do processo decorativo galvânico

Os efluentes do processo de galvanoplastia utilizados neste trabalho foram coletados em uma pequena empresa localizada na Região Noroeste do Estado do Paraná - Brasil. Primeiro, realizou-se a identificação das correntes de efluentes oriundas do processo de galvanização, e, em seguida, procedeu-se à caracterização das águas de lavagem das peças após os banhos de desengraxate, cobreagem, niquelagem e cromagem em relação aos parâmetros: pH, temperatura, DQO e alguns metais (cromo, cálcio, cobre, ferro, magnésio, zinco, níquel e sódio). O efluente caracterizado foi coletado na indústria antes de ser submetido a qualquer tipo de tratamento. Três coletas de efluente foram realizadas, em datas distintas.

Posteriormente, uma segunda caracterização do efluente foi novamente realizada, monitorando a presença de metais antes e depois do processo de oxidação do cianeto a cianato (água alcalina) e redução do cromo (VI) a cromo (III) (água ácida), efetuado em laboratório em condições idênticas às realizadas na indústria. Três novas coletas de efluente foram realizadas, em datas distintas, e caracterizadas em relação aos seguintes parâmetros: pH, temperatura e metais pesados (cromo, cálcio, cobre, magnésio, níquel, potássio e sódio).

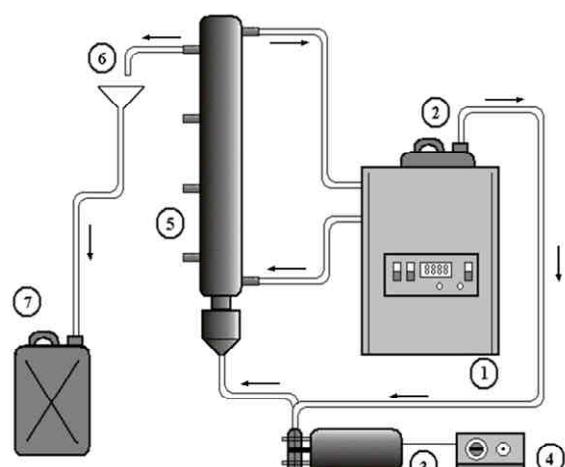
Para realizar o posterior estudo da biossorção de íons cromo e níquel pela alga marinha *Sargassum filipendula* em coluna de leito fixo foram utilizados efluentes do processo decorativo da indústria de galvanoplastia. O efluente proveniente do tanque de banhos ácidos (cromagem e niquelagem) utilizado nos experimentos foi coletado na indústria antes de ser submetido a qualquer tipo de tratamento. No laboratório, este efluente (13 L) foi, então, submetido a um tratamento que consistiu inicialmente no ajuste do pH com HCl concentrado para a faixa de 2 a 3, com a posterior redução do Cr (VI) para Cr (III), pela adição de uma quantidade de metabissulfito de sódio ($Na_2S_2O_5$) suficiente para efetuar a redução do potencial da solução para menos de 300 mVAg/AgCl (BERNARDES et al., 2000). Em seguida, o efluente contendo o cromo reduzido e o níquel (II) foi caracterizado quanto a temperatura, demanda química de oxigênio (DQO), pH e concentrações das seguintes espécies iônicas: Cr, Ni, Cu, Fe, Ca, Mg e Na, as quais foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica (Varian SpectraAA-10 plus).

Biomassa e tratamento

A biomassa utilizada foi a alga marrom *Sargassum filipendula*. A alga foi lavada com água corrente, enxaguada em água destilada e seca a 60°C por 24h. O pré-tratamento químico da biomassa foi feito numa relação de 25 g de biomassa *in natura* por litro de solução de cálcio, segundo Matheickal et al. (1999). O tempo de contato entre a biomassa e a solução de cálcio ($CaCl_2$ 0,2 M) foi de 24h, sob baixa agitação e em temperatura ambiente ($\leq 25^\circ C$). O pH inicial da solução de $CaCl_2$ foi ajustado em 5,0 usando HCl 1,0 N. A biomassa foi lavada sucessivas vezes com água destilada e seca a 60°C por 24h, triturada e separada em diferentes frações de tamanho. As partículas de diâmetro médio de 2,6 mm (base seca) foram utilizadas para os experimentos em coluna.

Biossorção de cromo e níquel em coluna de leito fixo

O módulo experimental utilizado no estudo da remoção dos íons cromo e níquel presentes no efluente consistiu de uma coluna de aço inoxidável, encamisada, com 2,80 cm de diâmetro interno e 50 cm de altura, acoplada a uma bomba peristáltica (fluxo ascendente) e a um banho termostático (Figura 1). As seguintes condições operacionais foram empregadas: altura do leito de 30,60 cm, 8 g de biomassa pré-tratada, temperatura de alimentação e da água de circulação de 30°C, pH do efluente de 3,85, vazão de 6 mL min.⁻¹ e concentrações iniciais de alimentação de cromo e níquel de 7,12 meq L⁻¹ ($X_{Cr} = 0,66$) e 3,66 meq L⁻¹ ($X_{Ni} = 0,34$), respectivamente. Em intervalos de tempo preestabelecidos, amostras na saída da coluna foram retiradas para obtenção das respectivas curvas de ruptura ($C_{Saída}/C_0$ versus t). Cada amostra coletada foi analisada, por espectrofotometria de absorção atômica, em relação às concentrações dos íons cromo, níquel, cálcio, magnésio e sódio. Os valores de pH (Digimed) foram monitorados nas amostras coletadas.



1) Banho termostático (Marconi 184MA); 2) Tanque de alimentação (5 L); 3) Bomba peristáltica (Cole Parmer, 6-600 rpm); 4) Controlador de vazão; 5) Coluna encamisada; 6) Coletor de amostra; 7) Tanque coletor do alimentado.

Figura 1. Módulo experimental de biossorção em coluna de leito fixo.

As capacidades de biossorção da coluna foram obtidas para os íons cromo e níquel no efluente utilizando a Equação (1):

$$q_{eq} = \frac{C_{i,0} \cdot \dot{Q}}{1000 m_s} \int_0^t \left(1 - \frac{C_i|_{z=L}}{C_{i,0}} \right) dt \quad (1)$$

em que:

q_{eq} é a concentração de equilíbrio do íon metálico no biossorvente (meq g⁻¹);

$C_i|_{z=L}$ é a concentração da espécie i na saída da coluna (meq L⁻¹);

$C_{i,0}$ é a concentração da espécie i na entrada da coluna (meq L⁻¹);

\dot{Q} é a vazão volumétrica (cm³ min.⁻¹); m_s é a massa seca de biomassa (g);

t é o tempo (min.).

A integral da Equação (1) foi resolvida por meio de integração numérica.

A porosidade do leito (ϵ) foi determinada ao final de cada experimento, de acordo com metodologia proposta por Cossich et al. (2004), e calculada pela Equação (2):

$$\epsilon = \frac{V_v}{V_L} \quad (2)$$

em que:

V_v é o volume vazio do leito e V_L é o volume do leito.

Modelo matemático

Os dados experimentais das curvas de ruptura foram ajustados empregando o modelo matemático desenvolvido por Silva et al. (2002). As principais hipóteses do modelo são: processo isotérmico e isobárico; propriedades físicas das fases fluida e sólida constantes; adsorção superficial; queda de pressão e dispersão radial desprezíveis. O balanço de massa na fase fluida foi representado pela Equação (3):

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} + \rho_L \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon} \frac{\partial q_i}{\partial \tau} = - \frac{\partial C_i}{\partial \xi} + \frac{1}{Pe_L} \frac{\partial^2 C_i}{\partial \xi^2} \quad (3)$$

com as seguintes condições iniciais: $C_i(\xi, 0) = C_0$

e de contorno: em $\xi = 0$, $\frac{\partial C_i}{\partial \xi} = Pe_L (C_i(\tau, 0) - C_{i,0})$ em

$$\xi = 1, \quad \frac{\partial C_i}{\partial \xi} = 0$$

em que:

C_i é a concentração da espécie i no seio da fase fluida (meq L⁻¹);

q_i é a concentração da espécie i adsorvida no biossorvente (meq g⁻¹);

ρ_L é a densidade do leito (g L⁻¹);

ϵ é a porosidade do leito; D_L é o coeficiente de dispersão axial (cm² min.⁻¹);

z é a coordenada axial na coluna (cm); u é a velocidade superficial (cm min.⁻¹);

L é o comprimento do leito (cm); t é o tempo (min.); τ é o tempo adimensional (t.u L⁻¹);

ξ é a coordenada axial adimensional ($z L^{-1}$); Pe_L é o número de Peclet para o leito ($L.u D_L^{-1}$).

Para descrever a taxa de adsorção, foi empregado o modelo que considera a resistência à transferência de massa no bioassorvente como etapa controladora no processo.

Esta taxa de adsorção assume que a força propulsora para a transferência de massa é linear com a concentração no bioassorvente e pode ser representada pela Equação (4):

$$\frac{\partial q_i}{\partial \tau} = -St_D (q_i - q_i^*) \quad (4)$$

com a seguinte condição inicial: $q_i(\xi, 0) = q_{i,0}$ em que $q_{i,0}$ é a concentração inicial da espécie i no bioassorvente ($meq\ g^{-1}$); q_i^* é a concentração de equilíbrio da espécie i no bioassorvente ($meq\ g^{-1}$); St_D é o número de Stanton ($K.u L^{-1}$); K é o coeficiente global de transferência de massa no bioassorvente ($min.^{-1}$).

A relação de equilíbrio entre as fases foi representada pelo modelo da isoterma binária de Langmuir, dada pela seguinte equação:

$$q_i^* = \frac{q_m C_i^* b_i}{1 + b_i C_i^* + b_2 C_2^*} \quad (5)$$

em que:

q_m é a máxima capacidade de remoção pelo bioassorvente ($meq\ g^{-1}$);

b é a constante relacionada à energia livre de bioassorção com o índice 1 para o íon cromo e o índice 2 para o íon níquel ($L\ meq^{-1}$).

Os dados de equilíbrio obtidos na mistura binária sintética para cada conjunto de frações equivalentes (concentrações da solução de 1, 1,5, 2, 3, 5 e 6 $meq\ L^{-1}$) na coluna, foram utilizados para a determinação dos parâmetros da isoterma binária de Langmuir: i) $X_{Cr} = 0,25$ e $X_{Ni} = 0,75$ obtiveram $q_m = 2,56\ meq\ g^{-1}$, $b_{Cr} = 3,51\ L\ meq^{-1}$, $b_{Ni} = 0,26\ L\ meq^{-1}$; ii) $X_{Cr} = 0,50$ e $X_{Ni} = 0,50$ obtiveram $q_m = 2,39\ meq\ g^{-1}$, $b_{Cr} = 6,32\ L\ meq^{-1}$, $b_{Ni} = 0,59\ L\ meq^{-1}$; e; iii) $X_{Cr} = 0,75$ e $X_{Ni} = 0,25$ obtiveram $q_m = 2,78\ meq\ g^{-1}$, $b_{Cr} = 0,85\ L\ meq^{-1}$, $b_{Ni} = 0,08\ L\ meq^{-1}$.

O sistema de equações diferenciais foi resolvido utilizando o método do volume finito, sendo a resolução detalhada do modelo apresentada por Silva et al. (2002). O coeficiente de transferência de massa global na fase sólida (K) para cada espécie metálica foi estimado a partir dos dados experimentais das curvas de ruptura. Esse parâmetro foi obtido pela minimização de uma função objetivo (Equação 6),

empregando o método SIMPLEX, desenvolvido por Nelder e Mead (1965).

$$F = \sum_{j=1}^{np} (C_{Cr}^{Exp} - C_{Cr}^{Mod})^2 - \sum_{j=1}^{np} (C_{Ni}^{Exp} - C_{Ni}^{Mod})^2 \quad (6)$$

em que:

C^{Exp} é a concentração do íon metálico na saída da coluna obtida experimentalmente ($meq\ L^{-1}$);

C^{Mod} é a concentração do íon na saída da coluna determinada pela solução do modelo ($meq\ L^{-1}$);

np é o número de pontos experimentais.

Resultados e discussão

Identificação e caracterização das correntes de efluente do processo de galvanoplastia

A quantidade de efluentes gerada pela indústria de galvanoplastia era em torno de $12\ m^3$ por semana, sendo tratada por precipitação química duas vezes por semana. A quantidade de efluente estava diretamente relacionada à produção diária de peças, já que a empresa operava em função de pedidos de clientes. Após cada etapa de tratamento químico e eletrolítico da superfície metálica das peças, duas lavagens sequenciais eram realizadas em tanques contendo água. Os efluentes líquidos gerados eram constituídos principalmente pelas águas de lavagem de peças e divididos em duas seções: águas alcalinas (seção de desengraxamento e cobreção) e águas ácidas (seção de niquelação e cromação). O fluxograma esquemático das etapas do tratamento de efluentes líquidos realizado pela indústria de eletrodeposição é representado na Figura 2.

As águas alcalinas e ácidas provenientes do processo de galvanização eram encaminhadas a distintos tanques de coleta de efluentes por meio de tubulações. A separação das linhas de efluentes ácidos e alcalinos em tanques específicos visava facilitar o tratamento das águas e, por medida de segurança, evitar a liberação de gás cianídrico. Os processos de oxidação e redução empregados seguiram a metodologia proposta por Bernardes et al. (2000).

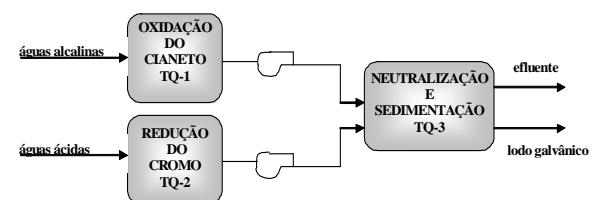


Figura 2. Fluxograma do tratamento de efluentes líquidos realizado pela empresa.

Na Tabela 1, são apresentados os resultados da caracterização do efluente do processo galvânico decorativo para as águas de lavagem alcalinas (TQ-1 = seção de desengraxe e cobreagem) e ácidas (TQ-2 = seção de niquelagem e cromagem) após o processo de oxidação do cianeto a cianato e de redução do cromo hexavalente a trivalente, efetuados em laboratório em condições idênticas às realizadas na indústria, conforme ilustrado na Figura 2.

Foram realizadas três coletas de amostras dos efluentes da indústria de galvanoplastia. Os resultados da caracterização do efluente indicaram variação relativamente grande para as concentrações dos íons metálicos analisados, provavelmente pela composição dos banhos, que, em virtude da diminuição excessiva dos compostos químicos ativos, são periodicamente analisados e reforçados em sua composição, com o intuito de garantir a qualidade do depósito. Dentre as três amostras realizadas, valores de concentrações maiores para os elementos cromo, cobre e níquel foram observados para a terceira amostra, fato este atribuído à realização da coleta depois de transcorridos apenas alguns dias da correção dos banhos eletrolíticos. Outro fator que também pode estar associado diretamente às concentrações de metais na composição do efluente é a quantidade de líquido (produtos químicos) arrastada do banho e introduzida nas subsequentes operações de enxágue, quando efetuada a retirada das peças pelos operários. Segundo Bernardes et al. (2000), a quantidade de líquido arrastada do banho pelas peças está relacionada a vários fatores, tais como viscosidade e densidade do banho, velocidade de retirada das peças do tanque (incide na espessura do filme líquido), tamanho, geometria, superfície da peça e tempo de escorrimento.

Na Tabela 2, são apresentados os valores de alguns parâmetros medidos para caracterizar as águas de lavagem alcalinas e ácidas, antes e depois do processo de oxidação (TQ-1) e redução (TQ-2) realizado em laboratório.

Os resultados para as três amostras apresentados na Tabela 2 revelam que, após o processo de oxidação, o

elemento cobre não foi detectado nas águas de despejo (sobrenadante), e os elementos magnésio, cálcio e potássio apresentaram pouca variação em relação às suas concentrações após o processo de oxidação e redução. É exceção o sódio, que apresentou considerável aumento na concentração, tanto após o processo de oxidação quanto após o processo de redução, atribuído à adição do hipoclorito de sódio e metabissulfito de sódio, respectivamente. Na amostra 2, observa-se que no tanque 1 não foi detectada concentração de cobre, por problemas de mistura das águas ocorridos na indústria. O que se pode observar quanto aos elementos cromo e níquel no tanque 2, para as três amostras, é que as concentrações destes metais não se modificaram significativamente. Em média, as concentrações dos elementos cromo e níquel presentes no efluente ficaram em torno de 137 e 160 mg L⁻¹, respectivamente, e o pH entre 3,0 e 4,0.

Os parâmetros de equilíbrio obtidos em sistema contínuo para as diferentes composições das soluções sintéticas binárias de cromo e níquel, foram empregados neste trabalho para descrever os dados experimentais de equilíbrio de um efluente real proveniente de uma indústria de galvanoplastia. O efluente empregado foi coletado no tanque de banhos ácidos, isto é, uma mistura das águas de lavagem dos tanques de niquelagem e cromagem de processo decorativo. Para tanto, o efluente bruto coletado na empresa foi submetido à redução do íon Cr (VI) para o íon Cr (III) com o auxílio de metabissulfito de sódio, segundo metodologia proposta por Bernardes et al. (2000). Posteriormente, procedeu-se à caracterização desse efluente, cujos resultados são apresentados na Tabela 3.

Observa-se, nessa tabela, a presença de íons cobre na mistura efluente, provavelmente oriundos do tanque de cianetos, que antecede o tanque de niquelagem e cromagem. Metais alcalinos e alcalinos terrosos, tais como sódio, cálcio e magnésio, também se encontravam presentes no efluente. Deve-se ressaltar que a grande quantidade de sódio é decorrente do processo de redução de Cr (VI) para Cr (III) realizado, empregando metabissulfito de sódio.

Tabela 1. Caracterização do efluente da indústria de galvanoplastia (cromagem decorativa).

Amostra Parâmetros	1 TQ-1	2 TQ-2	3 TQ-1	Valores médios TQ-2	(BRASIL, 2005) Res. nº 357 de 17/03/05
pH	7,30	6,90	9,70	4,80	2,50 9,20 4,70 pH entre 5 - 9 inferior a 40
Temp. (°C)	25	25	26	26	25 25 25 200
DQO (mg de O ₂ L ⁻¹)	170,50	74,90	196,90	67,80	382,50 177,00 249,90 106,60
Metais(mg L ⁻¹)					
Cromo	9,30	112,90	6,70	163,00	2,40 509,40 6,20 261,80 0,50 mg L ⁻¹ (III)
Zinco	0,30	0,10	2,00	14,60	3,90 9,20 2,10 8,00 5,00 mg L ⁻¹
Cálcio	61,70	50,90	41,30	50,30	56,50 140,70 53,20 80,60 -
Ferro	1,20	0,30	4,80	0,20	8,80 7,60 4,90 2,70 15,00 mg L ⁻¹
Magnésio	9,40	7,30	6,70	7,70	8,50 16,60 8,20 10,50 -
Sódio	276,30	44,00	651,00	173,60	444,00 240,10 457,10 152,50 -
Cobre	18,00	0,10	45,50	3,60	57,70 8,60 40,40 4,10 1,00 mg L ⁻¹
Níquel	-	40,10	-	41,20	- 49,50 - 43,60 2,00 mg L ⁻¹

TQ-1: Tanque-1 (água alcalina); TQ-2: Tanque-2 (água ácida).

Tabela 2. Caracterização do efluente da indústria de galvanoplastia (processo de cromagem decorativa) antes e depois de sofrer oxidação e redução.

Amostra	Parâmetros	pH	T (°C)	Cu	Mg	Ca	K	Na	Cr	Ni
							mg L ⁻¹			
1	TQ-1	10,00	19	26,00	6,10	31,60	29,50	523,60	n.d.	n.d.
	TQ 1 - pós-oxidação	9,60		n.d.	3,90	32,20	21,20	1394,80	n.d.	n.d.
	TQ- 2	3,80	19	3,70	10,40	65,50	19,70	47,20	163,60	128,70
	TQ 2 - pós-redução	3,30		4,90	11,10	66,20	19,90	246,30	176,30	141,50
2	TQ-1	5,00	24	0,90	12,60	51,60	20,20	375,00	n.d.	n.d.
	TQ 1 - pós-oxidação	8,90		n.d.	7,30	51,80	22,50	1577,90	n.d.	n.d.
	TQ- 2	4,70	24	2,90	9,90	51,80	18,00	64,80	130,00	113,20
	TQ 2 - pós-redução	3,20		3,30	10,50	54,90	18,50	377,00	137,40	129,60
3	TQ-1	8,70	22	15,50	8,60	37,70	17,40	247,30	n.d.	n.d.
	TQ 1 - pós-oxidação	8,90		n.d.	8,30	38,80	19,00	907,60	n.d.	n.d.
	TQ- 2	5,20	22	2,90	10,90	59,20	18,30	74,20	107,00	203,80
	TQ 2 - pós-redução	3,80		3,30	11,20	56,90	19,50	342,90	111,10	219,80

n.d. – não-detectável.

Tabela 3. Caracterização do efluente da indústria de galvanoplastia

Parâmetro	pH	DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	Fe (mg L ⁻¹)	Cu (mg L ⁻¹)	Mg (mg L ⁻¹)	Ca (mg L ⁻¹)	Na (mg L ⁻¹)	Cr (mg L ⁻¹)	Ni (mg L ⁻¹)
Efluente	3,85	205,10	0,00	2,70	8,20	28,40	211,00	185,20	107,50

Biossorção de cromo e níquel do efluente em coluna de leito fixo

O sistema contínuo operou ao longo de 35h de contato biossorvente-efluente real, e o experimento foi interrompido neste tempo por causa do término de efluente coletado (13 L). As concentrações de cromo e níquel presentes no efluente real corresponderam a 7,12 e 3,66 meq L⁻¹, respectivamente. Em termos de frações equivalentes, tem-se $X_{Cr} = 0,66$ e $X_{Ni} = 0,34$. Como se trata de uma mistura binária, empregaram-se os parâmetros de equilíbrio obtidos em sistema contínuo para as soluções sintéticas na fração equivalente mais próxima da encontrada para o efluente real, isto é, fração de $X_{Cr} = 0,75$ e $X_{Ni} = 0,25$ ($q_m = 2,78$ meq g⁻¹, $b_{Cr} = 0,85$ L meq⁻¹, $b_{Ni} = 0,08$ L meq⁻¹). A curva de ruptura para o íon cromo e níquel experimental e simulada empregando a isoterma multicomponente de Langmuir para o efluente real é apresentada na Figura 3. O parâmetro ajustado do modelo da biossorção para a resistência à transferência de massa (K) foi de 0,024 e 0,179 min.⁻¹, respectivamente, para o cromo e o níquel no efluente real. A concentração total da solução binária sintética de 5,84 meq L⁻¹ apresenta um coeficiente de transferência de massa (K) de 0,034 min.⁻¹ para o cromo e de 0,203 min.⁻¹ para o níquel. Pode-se observar que os valores determinados para os ensaios utilizando efluente sintético e real foram relativamente próximos, o que demonstra coerência na aplicação do modelo matemático.

Os resultados da simulação demonstram que o modelo matemático baseado na resistência à transferência de massa no sólido como etapa controladora foi capaz de descrever satisfatoriamente

a complexa dinâmica de adsorção dos íons cromo e níquel presentes no efluente real. Ressalta-se que as curvas de ruptura simuladas para os íons presentes no efluente não consideraram os possíveis efeitos interferentes que este tipo de efluente pode conter, tais como inibidores, abrillantadores, graxas, óleos minerais e espécies iônicas distintas (cátions e ânions). Portanto, a presença destes agentes complexantes e reagentes residuais, possivelmente, interferiram e modificaram a capacidade de adsorção no processo.

Outro fator importante e também não considerado na simulação foi a diferença de especiação, particularmente para o íon cromo no efluente real, o qual é fortemente dependente do pH e também da concentração dos íons presentes na solução.

Apesar de uma comparação direta dos resultados obtidos neste trabalho com outras pesquisas científicas não ser recomendável, uma vez que se trata de efluentes reais com características peculiares e de materiais adsorventes diferentes, podem-se citar alguns estudos encontrados na literatura que também relatam a remoção de metais pesados de efluentes reais de galvanoplastia empregando adsorventes diferentes do utilizado neste trabalho (alga marinha *Sargassum filipendula*), tais como biomassa fúngica morta (KUMAR et al., 2008), resinas (PANAYOTOVA et al., 2007), cascas de caranguejos pré-tratadas com ácido clorídrico (VIJAYARAGHAVAN et al., 2005), cascas de arroz pré-tratadas com ácido tartárico (WONG et al., 2003) e mineral comercial Kyanite (AJMAL et al., 2001).

Neste trabalho, com o emprego de efluente real

de galvanoplastia, em coluna, obteve-se capacidade máxima de remoção de 4,013 meq Cr g⁻¹ e 0,122 meq Ni g⁻¹ para as condições iniciais de pH 3,85 e concentração inicial de 7,12 meq de cromo L⁻¹ e 3,66 meq de níquel L⁻¹ na mistura.

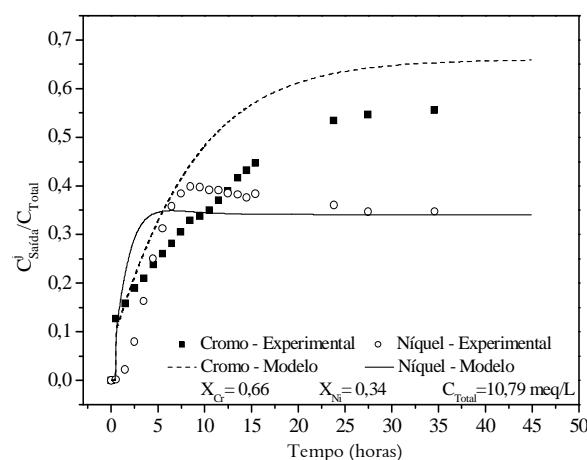


Figura 3. Curvas de ruptura experimental e simuladas para os íons cromo e níquel presentes no efluente real. ($\rho_L = 41,63 \text{ g L}^{-1}$, $\varepsilon_L = 0,89$, $q_{eq} = 4,013 \text{ meq Cr g}^{-1}$, $q_{eq} = 0,122 \text{ meq Ni g}^{-1}$).

Sankararamakrishnan et al. (2008) estudaram a capacidade de remoção do íon cádmio de um efluente de galvanoplastia empregando como material adsorvente a quitosana em coluna de leito fixo (2,3 cm de diâmetro interno e 30 cm de comprimento). O tratamento do efluente em coluna de leito fixo (9 cm leito, 3 mL min.⁻¹) usando a quitosana com e sem tratamento com glutaraldeído promoveu remoções de cádmio de 132,3 mg g⁻¹ (71,4%) e 40,1 mg g⁻¹ (56,3%), respectivamente, nas condições iniciais de pH 8 e concentração inicial de Cd (II) de 10 mg L⁻¹. O modelo de Thomas, aplicado pelos autores aos dados experimentais das curvas de ruptura, demonstrou ajuste razoavelmente bom para a quitosana com e sem tratamento.

Figueira et al. (2000) apud Volesky (2003), estudaram o desempenho da simulação de uma coluna de biossorção, empregando biomassa *Sargassum-K*, para uma mistura ternária contendo os metais cobre, cádmio e zinco. O programa comercial de simulação (IMPACT) empregado apresentou problemas para efetuar os cálculos da simulação para o íon cobre. Para os íons potássio, cádmio e zinco, o programa comercial apresentou, segundo os autores, simulação razoável, considerando o complexo processo de biossorção. Esse programa apresentou tempos de ruptura mais curtos, em torno de 20%, para os íons cádmio e zinco, em comparação aos dados das curvas de ruptura experimentais.

Os resultados apresentados na Figura 3 indicam que houve maior seletividade do biossorvente ao íon cromo em comparação ao íon níquel. Inicialmente, maior captação foi verificada para o íon níquel no intervalo entre 5 e 15h, sendo observada a ocorrência do deslocamento da espécie níquel (menor afinidade), anteriormente trocado, para o meio líquido e a ocupação destes sítios pelo íon cromo (maior afinidade). Segundo Arroyo et al. (2000), curvas de ruptura desse tipo refletem o fenômeno da troca sequencial típico dos processos de adsorção competitiva. De acordo com Lu et al. (2004) apud Deng e Ting (2005), as propriedades de remoção de íons metálicos por adsorventes são complexas, pois são afetadas por fatores como: raio iônico, raio iônico hidratado dos íons metálicos, solubilidade de seus hidróxidos, energias de hidratação, carga e complexação superficial. A troca sequencial verificada neste estudo, realizado à temperatura de 30°C e pH de 3,85, deve-se, provavelmente, às diferentes velocidades de difusão. O raio iônico hidratado à temperatura de 25°C, para os cátions Ni²⁺ e Cr³⁺, corresponde a 4,04 e 4,61 Ångstron, respectivamente (RUPP, 1996 apud BARROS et al., 2001), isto é, o íon níquel, pelo seu menor raio iônico hidratado, migra mais rapidamente para os sítios de troca do que o íon cromo, o qual se difunde mais lentamente até os sítios. Contudo, após a difusão e a sua maior afinidade, o íon cromo é capaz de deslocar o íon níquel previamente capturado.

Ressalta-se que o comportamento apresentado pela biomassa pré-tratada de *Sargassum filipendula* em relação à afinidade pelo íon cromo em sistema binário sintético, manteve-se também no efluente real ora estudado; isso indica que, apesar da presença de interferentes, estes não influenciaram o mecanismo de retenção de cromo e níquel. A remoção dos íons a partir do efluente industrial bruto foi consideravelmente rápida, contudo o leito da coluna não foi completamente esgotado, apresentando uma fração de cromo ao término do experimento equivalente a $X_{Cr} = 0,56$.

Cavaco et al. (2007) estudaram a remoção de íon cromo de efluentes de galvanoplastia sintético e real, empregando a resina Amberlite IRC86 na forma Na⁺ a 25°C, em coluna de leito fixo (1,6 cm diâmetro interno, 20 cm diâmetro altura, 9 cm de altura de leito, vazão de 10 mL min.⁻¹). Os autores verificaram a capacidade máxima de remoção de cromo de 31,7 mg g_{res}⁻¹, quando utilizada solução sintética ($C_0 = 732 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cr}^{3+}$) e uma isoterma do tipo não-favorável no uso

do efluente real ($C_0 = 729 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cr}^{3+}$), com significativa redução na remoção do cromo, fato atribuído à interferência de outras espécies na solução.

O comportamento do pH e dos íons presentes no efluente em função do tempo é apresentado na Figura 4, na qual se podem verificar, no início da operação, concentrações maiores para o íon cálcio na saída da coluna do que a concentração de alimentação deste no efluente, que foi de 1,42 meq de cálcio L^{-1} . A maior quantidade de cálcio determinada em meio aquoso é proveniente do pré-tratamento do material bioassorvente realizado com solução de cloreto de cálcio, o qual foi retirado dos sítios do adsorvente pela bioassorção dos íons cromo e níquel presentes em solução. À medida que eram liberados no meio aquoso, verificou-se que os íons cálcio foram continuamente removidos durante a operação da coluna, diminuindo sua disponibilidade ao longo do tempo e havendo crescente saturação do leito pelos íons cromo e níquel.

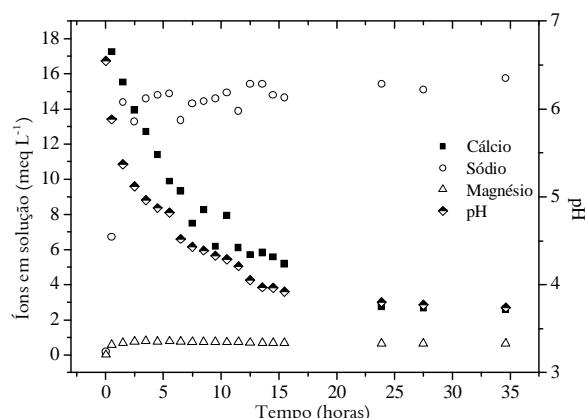


Figura 4. Comportamento do pH e outros íons metálicos presentes no efluente real durante o processo de bioassorção pela alga marinha *Sargassum filipendula*.

As concentrações de entrada dos íons magnésio e sódio foram de 0,67 e 17,37 meq L^{-1} , respectivamente, as quais se mantiveram constantes ao longo do experimento, conforme resultados apresentados na Figura 4. O íon magnésio e o íon sódio, este presente em concentração elevada em solução, provavelmente não competiram significativamente com os íons cromo e níquel pelos sítios de ligação contidos no material bioassorvente pré-tratado, o qual se apresentou pouco seletivo para essas espécies. Costa et al. (1996) observaram comportamento de pico para os metais alcalinos e alcalinos terrosos na bioassorção dos metais pesados zinco, cádmio e cobre presentes em um efluente de uma indústria produtora de zinco. Segundo os autores, o fato de os altos valores iniciais de metais alcalinos (Na) e alcalinos terrosos (Ca e Mg) não se

manterem constantes ao longo do experimento indica que a troca iônica participa apenas no início da remoção e que possivelmente outros mecanismos estejam envolvidos no processo de bioassorção.

O pH do efluente real na saída da coluna variou entre 6,5 e 3,7, atingindo o valor de pH da solução de alimentação com 15h de operação do sistema, quando também a quantidade de íons cálcio em solução manteve-se constante. Ao longo do experimento, não foi observada nenhuma presença de precipitado quando o tratamento do efluente foi realizado, assim indicando que a remoção do metal foi completamente relacionada ao processo de adsorção sobre a biomassa de alga marinha.

Conclusão

Neste trabalho, foi investigada a remoção dos íons cromo e níquel presentes no efluente real do processo de galvanoplastia em coluna de leito fixo pela biomassa de alga marinha pré-tratada *Sargassum filipendula*. Os resultados obtidos demonstraram que: i) a caracterização do efluente galvânico apresentou valores de concentração dos íons cobre, cromo e níquel superiores aos limites legais, indicando a necessidade de tratamento de efluentes deste setor industrial antes do descarte em corpos receptores; ii) houve menor afinidade do material bioassorvente pelo íon níquel, que saturou e deixou o leito antes do íon cromo; iii) o emprego do modelo matemático e dos parâmetros de equilíbrio de Langmuir para as soluções sintéticas binárias na fração equivalente de $X_{\text{Cr}} = 0,75$ e $X_{\text{Ni}} = 0,25$ ($q_{\text{max}} = 2,78 \text{ meq g}^{-1}$, $b_{\text{Cr}} = 0,85 \text{ L meq}^{-1}$, $b_{\text{Ni}} = 0,08 \text{ L meq}^{-1}$) descreveu satisfatoriamente a dinâmica de adsorção dos íons cromo e níquel no efluente real. O parâmetro ajustado do modelo da bioassorção para resistência à transferência de massa (K) foi de 0,024 e $0,179 \text{ min.}^{-1}$, para o cromo e o níquel no efluente, respectivamente. A biomassa de *Sargassum filipendula* empregada demonstrou boa capacidade de bioassorção dos íons metálicos, indicando perspectivas de uso no tratamento desses efluentes industriais.

Referências

- AJMAL, M.; RAO, R. A. K.; AHMAD, R.; AHMAD, J.; RAO, L. A. K. Removal and recovery of heavy metals from electroplating wastewater by using Kyanite as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, v. 87, n. 1, p. 127-137, 2001.
- ARROYO, P. A.; BARROS, M. A. S. D.; QUERINO, M. V.; FERREIRA JUNIOR, I. A.; SOUSA-AGUIAR, E. F. Troca multicomponente dinâmica em sistemas zeolíticos. *Revista Tecnológica*, v.9, n. esp., p. 31-38, 2000.
- BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A.; SOUSA-AGUIAR, E. F.; GARCIA, P. A. **Problemas**

- ambientales cón soluciones catalíticas.** 1. ed. Madrid: CYTED – Ciéncia y Tecnología para el Desarrollo, 2001.
- BERNARDES, A. M.; NIQUEL, C. L. V.; SCHIANETZ, K.; SOARES, M. R. K.; SANTOS, M. K.; SCHNEIDER, V. E. **Manual de orientações básicas para a minimização de efluentes e resíduos na indústria galvânica.** Porto Alegre: Senai, 2000.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente-Conama. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, 18 mar. 2005.
- CAVACO, S. A.; FERNANDES, S.; QUINA, M. M.; FERREIRA, L. M. Removal of chromium from electroplating industry effluents by ion exchange resins. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, n. 3, p. 634-638, 2007.
- COSSICH, E. S.; SILVA, E. A.; TAVARES, C. R. G.; CARDOZO-FILHO, L.; RAVAGNANI, T. M. K. Biosorption of chromium(III) by biomass of seaweed *Sargassum* sp. in a fixed-bed column. **Adsorption**, v. 10, p. 129-138, 2004.
- COSTA, A. C. A.; MESQUITA, L. M. S.; TORNOVSKY, J. Batch and continuous heavy metals biosorption by a brown seaweed from a zinc-producing plant. **Minerals Engineering**, v. 9, n. 8, p. 811-824, 1996.
- DENG, S.; TING, Y. P. Characterization of PEI-modified biomass and biosorption of Cu(II), Pb(II) and Ni(II). **Water Research**, v. 39, n. 10, p. 2167-2177, 2005.
- KUMAR, R.; BISHNOI, N. R.; GARIMA, K. B. Biosorption of chromium(VI) from aqueous solution and electroplating wastewater using fungal biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 135, n. 3, p. 202-208, 2008.
- MATHEICKAL, J. T.; YU, Q.; WOODBURN, G. M. Biosorption of cadmium (II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Durvillaea potatorum*. **Water Research**, v. 33, n. 2, p. 335-342, 1999.
- NELDER, J. A.; MEAD, R. Simplex method for function minimization. **The Computer Journal**, v. 7, n. 4, p. 308-313, 1965.
- PANAYOTOVA, T.; DIMOVA-TODOROVA, M.; DOBREVSKY, I. Purification and reuse of heavy metals containing wastewaters from electroplating plants. **Desalination**, v. 206, n. 1-3, p. 135-140, 2007.
- SANKARARAMAKRISHNAN, N.; KUMAR, P.; CHAUHAN, V. S. Modeling fixed bed column for cadmium removal from electroplating wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 63, n. 1, p. 213-219, 2008.
- SEOLATTO, A. A.; VEIT, M. T.; COSSICH, E. S.; TAVARES, C. R. G.; SILVA, E. A.; PONTEL, E. A. Batch and column removal of nickel from aqueous solutions using the *Sargassum filipendula* brown marine macroalgae. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 29, n. 2, p. 157-163, 2007.
- SILVA, E. A.; COSSICH, E. S.; TAVARES, C. R. G.; CARDOZO-FILHO, L.; GUIRARDELLO, R. Modeling of copper(II) biosorption by marine alga *Sargassum* sp. in fixed-bed column. **Process Biochemistry**, v. 38, n. 5, 2002.
- VIJAYARAGHAVAN, K.; PALANIVELU, K.; VELAN, M. Crab shell-based biosorption technology for the treatment of nickel-bearing electroplating industrial effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 119, n. 1, p. 251-254, 2005.
- VOLESKY, B. Biosorption process simulation tools. **Hydrometallurgy**, v. 71, n. 1, p. 179-190, 2003.
- WONG, K. K.; LEE, C. K.; LOW, K. S.; HARON, M. J. Removal of Cu and Pb from electroplating wastewater using tartaric acid modified rice Husk. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 4, p. 437-445, 2003.

Received on February 18, 2008.

Accepted on August 22, 2008.

License information: This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.