

Uso de resíduos da produção de azeite de oliva como bioSORVENTES de cromo hexavalente

Izabelle Barra Salaverry¹
Fernanda Abreu dos Santos²
Claudio Luis Crescente Frankenberg³

Resumo

Este trabalho objetivou avaliar a capacidade de adsorção do cromo VI em solução aquosa com resíduos (bagaço da azeitona) da indústria que produz óleo de oliva. O cromo é um metal altamente tóxico que, quando em contato com o meio ambiente, pode poluir os ecossistemas. Com a finalidade de realizar os testes, soluções sintéticas de cromo hexavalente foram usadas em concentrações de 50 mg L⁻¹, 200 mg L⁻¹ com pHs iguais a 2,0 e 4,0, respectivamente. Essas soluções foram misturadas com bagaço de azeitona triturado nos tamanhos das seguintes partículas: entre 355 µm e 500 µm, bem como 1000 µm e 2000 µm, testando-as para saber em que condições o cromo seria adsorvido. Em oito ensaios, a remoção do cromo VI da solução foi verificada em dois deles, ambos com pH e concentração iguais a 2,0 e 50 mg L⁻¹, respectivamente. Além disso, a caracterização do bioSORVENTE também foi feita, a fim de poder ser utilizada para estudos futuros.

Palavras-chave: BioSORÇÃO. Cromo hexavalente. Bagaço de azeitona.

Abstract

This study aimed to evaluate the chrome VI adsorption capacity in aqueous solution with residues (olive pomace) from the industry, which produces olive oil. Chromium is a highly toxic metal that, when in contact with the environment, can pollute ecosystems. For the purpose of carrying out the tests, synthetic solutions of hexavalent chromium were used at concentrations of 50 mg L⁻¹, 200 mg L⁻¹ with pHs equal to 2.0 and 4.0, respectively. These solutions were mixed with crushed olive pomace at the following particle size: between 355 µm and 500 µm, as well as between 1000 µm and 2000 µm, testing them to know, in which conditions chromium would be adsorbed. In eight tests, the removal of chromium (VI) from the solutions was verified in two of them, both with pH and concentration equal to 2.0 and 50 mg L⁻¹, respectively. Furthermore, the biosorbent characterization was also made, in order to be used for future studies.

Keywords: Biosorption. Hexavalent chromium. Olive pomace.

¹ Acadêmica de Engenharia Química pela Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), Porto Alegre, RS, Brasil. E-mail: izasalaverry@hotmail.com

² Doutora em Engenharia e Tecnologia de Materiais e Química pela Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), Porto Alegre. E-mail: fer@pucrs.br

³ Doutor em Engenharia pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre e engenheiro químico pela Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), Porto Alegre. Professor do curso de Engenharia Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS). E-mail: claudio@pucrs.br

1 Introdução

Com o crescimento das atividades industriais, cada vez mais se intensificam os problemas de poluição ambiental, principalmente nos ecossistemas aquáticos. Um dos poluentes mais perigosos, encontrados nos efluentes industriais, é o cromo. Ele é considerado um metal altamente tóxico, devido a sua propriedade mutagênica e carcinogênica e, usado extensivamente nas indústrias de galvanoplastia, curtimento e acabamento de metais (BLÁZQUEZ *et al.*, 2009).

Métodos tradicionais, para remoção de metais pesados, em solução aquosa, incluem a precipitação química, troca iônica, filtração, tratamento eletroquímico, entre outros. Entretanto, esses processos de alta tecnologia possuem desvantagens como, remoção incompleta dos metais e elevado custo de equipamentos (MALKOC *et al.*, 2006).

O método de adsorção mais utilizado para o tratamento de efluentes industriais é o carvão ativado, porém o mesmo se torna uma escolha de elevado custo na remoção de metais pesados (JOHNSON *et al.*, 2008). O método alternativo que vem sendo proposto é o da biossorção pelos seus excelentes resultados, seu baixo custo e grande disponibilidade, uma vez que utiliza rejeitos da agricultura ou, até mesmo, da natureza (CALERO *et al.*, 2009).

Diversos resíduos de processos industriais, da agricultura e da própria natureza já foram estudados, dentre eles: serragem, casca de eucalipto, cascas de amendoim, polpa de beterraba, bagaço de cana, casca de arroz e, o bagaço da azeitona, entre outros (JOHNSON *et al.*, 2008; BLÁZQUEZ *et al.*, 2009). Todos eles apresentam uma alternativa sustentável para a destinação dos resíduos de cada um desses processos.

Segundo o Ministério da Agricultura, em 2013, o Brasil passou a ser considerado o maior consumidor de azeite de oliva do mundo e o segundo maior importador do produto. Esse potencial mercado vem chamando a atenção de

produtores, fazendo com que seu número venha crescendo. Segundo informações da Embrapa de 2012, a maior concentração da cultura de oliveiras encontra-se no Estado do Rio Grande do Sul, devido ao seu clima muito parecido com o europeu. Em Cachoeira do Sul, na região central do Estado, há um pomar de 12 hectares que produz, em média, sete toneladas de olivas por hectare. Isso equivale a uma produção de óleo de oliva de aproximadamente seis mil litros. E quanto mais velhas as oliveiras forem, maior a sua produção (G1 ECONOMIA, 2012).

Após passar pelo processo de lavagem, prensagem, trituração e centrifugação a oliva é separada em bagaço e óleo (ASSOCIAÇÃO DOS OLIVICULTORES DO SUL DO BRASIL, 2014). Estudos de reaproveitamento do bagaço, como material biossorvente, têm sido realizados (BLÁZQUEZ *et al.*, 2009). Nesse contexto, o objetivo deste trabalho é verificar a capacidade de uso do bagaço de azeitona como material biossorvente de cromo VI em solução aquosa.

2 Referencial teórico

2.1 Metais pesados

Os metais pesados estão presentes naturalmente no meio ambiente. Mesmo que não haja ação antrópica, o aumento em sua concentração pode ocorrer tanto por processos naturais, quanto por atividades humanas. A extração e o beneficiamento de metais, rejeitos industriais, efluentes domésticos, insumos agrícolas, descarte de produtos comerciais, queima de combustíveis fósseis e descarte de lodo de esgoto são atividades antrópicas associadas à contaminação do meio ambiente por tais metais (MUNIZ; OLIVEIRA FILHO, 2006).

De vinte metais classificados como tóxicos, onze são emitidos para o meio ambiente em quantidades que colocam em risco a saúde humana e os ecossistemas. São eles: chumbo, cromo, mercúrio, urânio, selênio, zinco, arsênio, cádmio, cobalto, cobre e níquel (JOHNSON *et al.*, 2008).

O uso do cromo nas indústrias de galvanoplastia, curtimento, acabamento de metais, indústrias têxteis, etc., é um motivo de preocupação, uma vez que, ao ser descartado nos ambientes aquáticos, ele acumula-se nas espécies (peixes e micro crustáceos, principalmente) por difusão passiva, afetando seus sistemas imunológicos (MUNIZ; OLIVEIRA FILHO, 2006). Como os peixes estão na base da cadeia alimentar, o cromo passa para todos os outros níveis tróficos, chegando a nós e acumula-se em nossos organismos, causando efeitos em nossa saúde. Os principais efeitos do cromo na saúde humana são danos ao fígado, aos rins e aos tecidos nervosos e dermatites (MALKOC *et al.*, 2006).

2.2 Legislação ambiental

Devido à sua alta toxicidade, todos os efluentes industriais que contenham cromo devem respeitar condições impostas pela legislação ambiental para sua emissão.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (2011), CONAMA nº 430, estabelece que todos os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores, após ser feito o devido tratamento e, desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostas nessa resolução e em outras normas aplicáveis. Sendo o valor máximo permitido para emissão de cromo hexavalente igual a $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ e de cromo trivalente igual a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de acordo com essa resolução.

A resolução do Conselho Estadual do Meio Ambiente (2006), CONSEMA nº 128, estabelece padrões mais restritivos para a emissão de efluentes líquidos em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. O limite estabelecido para cromo total é de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ e para cromo hexavalente é de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. Além disso, a legislação estabelece que para fontes poluidoras, onde a vazão ultrapasse $100 \text{ m}^3/\text{dia}$, os parâmetros terão que ser multiplicados por 0,8.

2.3 Tratamentos convencionais

Um dos métodos largamente utilizados para remoção de metais tóxicos de águas residuais contaminadas é a precipitação química. A efetividade desse processo depende de vários fatores, incluindo concentração de íons metálicos, presentes na solução, o precipitante utilizado e a presença de outros constituintes que podem inibir a reação de precipitação.

A precipitação química no tratamento de água envolve a adição de substâncias químicas para alterar o estado físico dos sólidos dissolvidos e suspensos e para facilitar sua remoção por sedimentação ou filtração. A substância química, comumente utilizada como reagente no processo de precipitação, é hidróxido de sódio ou hidróxido de cálcio para produzir hidróxidos metálicos sólidos. Os íons de hidróxido reagem com metais para formar hidróxidos metálicos insolúveis. Esses hidróxidos são, então, precipitados. A água tratada é decantada e apropriadamente descartada ou reutilizada. Os hidróxidos de metais precipitados são concentrados em grandes quantidades de lodo que, por sua vez, deve ser tratado (ONCEL *et al.*, 2013).

O processo de troca iônica é uma reação química reversível, onde um íon, dentro de uma solução, é substituído por um outro íon de carga similar ligada a uma partícula sólida imóvel (ARIEF *et al.*, 2008). A seletividade é atingida por novos tipos de trocadores de íons com afinidade específica por grupos de metais ou de íons que se tem interesse em remover do efluente. O desenvolvimento dos trocadores de íons foi devido a sua grande capacidade de troca e a melhor estabilidade química, térmica e mecânica. A capacidade cinética pode ser melhorada por meio de trocadores de íons macro porosos (DABROWSKI *et al.*, 2004). As zeólitas de troca iônica, para remoção de metais, estão sendo muito utilizadas na indústria de galvanoplastia como método de polimento do efluente final tratado (SANTOS, 2013).

O uso das tecnologias de filtração por membrana, para substituir uma etapa de separação ou de purificação em um processo industrial, pode reduzir o custo e o consumo geral de energia. Processos de membrana existentes incluem a ultra filtração, nano filtração e osmose reversa (BESSBOUSSE *et al.*, 2008). Em geral, essa tecnologia mostra-se bastante promissora para remover metais pesados de águas residuais por sua alta eficiência, facilidade de operação e economia de espaço (FU; WANG, 2011).

O método eletroquímico baseia-se em desestabilizar os contaminantes presentes em um meio aquoso, mediante a passagem de uma corrente elétrica, através do mesmo, conseguindo recuperar metais em seu estado elementar. Tecnologias de tratamento eletroquímico em águas residuais envolvem um investimento relativamente grande e o alto custo de fornecimento de eletricidade, por isso eles não têm sido aplicados amplamente (FU; WANG, 2011 *apud* SANTOS, 2013).

2.4 Adsorção

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções.

A adsorção possui inúmeros exemplos de sua aplicação na área industrial. Alguns são típicos de sistemas líquidos e outros são típicos de sistemas que envolvem misturas gasosas. No caso de sistemas líquidos, há dois modos de aplicação do adsorvente que podem ser utilizados. No primeiro, a percolação, o adsorvente granular é mantido fixo, sob a forma de um leito poroso, através do qual o líquido a tratar passa. O segundo método é a filtração de contato que consiste em dispensar o adsorvente no líquido a tratar, promovendo simultaneamente uma agitação da suspensão, após o que o adsorvente é filtrado (GOMIDE, 1988).

O carvão ativado é uma das tecnologias mais utilizadas para adsorção de compostos orgânicos no tratamento de efluentes industriais. O carvão ativado é um adsorvente micro poroso que pode ser obtido de uma variedade de materiais carbonáceos (madeira, hulha, lignina, etc.). Seu poder adsorvente é proveniente da área superficial e da presença de uma variedade de grupos funcionais em sua superfície (GUILARDUCI *et al.*, 2006).

2.5 Biossorção

A biossorção vem sendo proposta como um método alternativo para tratamento de efluentes industriais, contendo metais por causa de sua característica ecológica, de seus excelentes resultados e de seu baixo custo (CALERO *et al.*, 2009).

A biossorção utiliza matérias-primas de biomassa que são abundantes (sementes, cascas, folhas, etc.) ou resíduos de outras operações industriais que seriam descartados ou teriam um custo para tratamento (VOLESKY, 2003). Consequentemente, muitas alternativas de baixo custo vêm sendo estudadas.

2.6 *Olea europaea* L. (Azeitona)

Olea europaea L. é uma angiospérmica dicotiledônea da família das Oleáceas, cujo fruto é conhecido popularmente por azeitona e que é cultivado para produção de azeite. Cultivada, atualmente, na Américas, África do Sul, Japão e Austrália, teve sua origem na Ásia menor e era utilizada em trocas comerciais no mediterrâneo (ASSOCIAÇÃO DOS OLIVICULTORES DO SUL DO BRASIL, 2014).

O bagaço da azeitona tem sido objeto de estudo como um potencial biossorvente de metais em efluentes industriais (BLÁZQUEZ *et al.*, 2009).

3 Materiais e métodos

Para a realização deste trabalho, foram usadas soluções sintéticas de cromo hexavalente em diferentes concentrações e diferentes pHs que foram misturadas com dois tipos de tamanho de partículas de bagaço de azeitona triturados,

a fim de se testar esse bagaço possui capacidade de adsorção de cromo.

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Processos Ambientais (LAPA) da Faculdade de Engenharia da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS).

3.1 Preparo do bioissorvente

O bagaço de azeitona, utilizado na realização dos experimentos, provém de uma fábrica de extração de óleo de oliva, localizada em Cachoeira do Sul, RS.

O bagaço foi recebido e congelado em fevereiro de 2013, ficando armazenado em freezer com temperatura de $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ até a data dos experimentos. O degelo ocorreu em março de 2014, em refrigerador a $4\text{ }^{\circ}\text{C}$, por aproximadamente 60 horas.

Após o degelo, o bagaço de azeitona passou por um processo de secagem em estufa (Marca DeLeo, modelo 11.03) a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, por 48 horas e

depois foi triturado em um liquidificador industrial (Marca Visa, modelo LO 4.0). Para fim de se obter uma análise granulométrica do bioissorvente e conhecer os tamanhos de partículas a serem trabalhados, o material foi passado em conjunto de peneiras de cobre de $2000\text{ }\mu\text{m}$ a $250\text{ }\mu\text{m}$. Após o peneiramento, o material foi pesado em balança analítica (Marca Shimadzu) e armazenado em frascos plásticos fechados no laboratório, com temperatura e umidade controladas em $23\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $50\pm 10\%$, respectivamente.

Conforme análise granulométrica (tabela 1), foram escolhidos dois tamanhos de partículas diferentes para os experimentos: o de $500\text{ }\mu\text{m} > \text{TP} > 355\text{ }\mu\text{m}$ e o de $2000\text{ }\mu\text{m} > \text{TP} > 1000\text{ }\mu\text{m}$. O segundo ($>1000\text{ }\mu\text{m}$) possuía mais fragmentos de caroço e de casca em sua estrutura, enquanto o primeiro ($>355\text{ }\mu\text{m}$) possuía uma estrutura mais uniforme, conforme pode ser visto na figura 1.

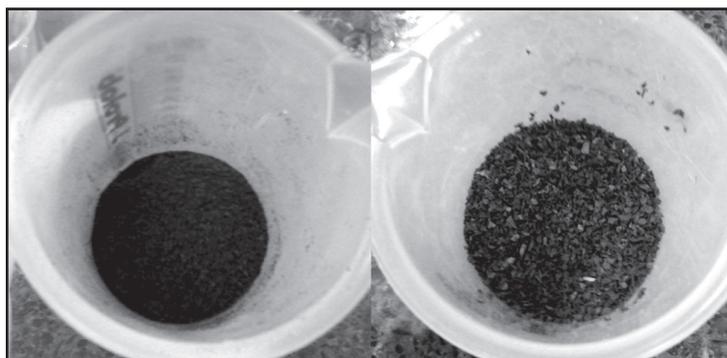


Figura 1 – Tamanhos de partícula escolhidos para realização dos ensaios: $>355\text{ }\mu\text{m}$ e $>1000\text{ }\mu\text{m}$, da esquerda para a direita
Fonte: Os autores (2015).

Tabela 1 – Análise granulométrica do bagaço de azeitona triturado

| Tamanho de abertura das peneiras (μm) | Peso (g) | % |
|--|----------|--------|
| 2000 | 41,97 | 35,44 |
| 1000 | 34,61 | 29,23 |
| 710 | 12,64 | 10,67 |
| 500 | 9,77 | 8,25 |
| 355 | 13,81 | 11,66 |
| 250 | 3,49 | 2,95 |
| Panela | 2,12 | 1,79 |
| TOTAL | 118,41 | 100,00 |

Fonte: Os autores (2015).

3.2 Caracterização do bioissorvente

Para os testes de caracterização do bioissorvente, foi colocado em contato com 100 mL de água deionizada, 1 g de bagaço de azeitona com tamanho de partícula entre 355 μm e 500 μm e manteve-se 5 horas de agitação a 120 rpm, antes de realizarem-se os testes, baseando-se em estudos já realizados por Santos (2013).

Os equipamentos e métodos analíticos, utilizados na caracterização do bagaço de azeitona, estão apresentados na tabela 2. Para realização do teste de teor de cinzas, foi usado 0,5 g do bagaço de azeitona com tamanho entre 355 μm e 500 μm .

As imagens obtidas por MEV e as análises por EDS foram realizadas no Centro de Microscopia e Microanálises (CEMM) da PUCRS.

Tabela 2 – Métodos analíticos empregados para caracterização do bioissorvente

| Caracterização | Equipamento | Método |
|---------------------------------------|-------------------------------------|---|
| Condutividade | Medidor Quimis Q485M | NBR 10223 |
| Matéria orgânica UV _{254 nm} | HP 8435 UV-VIS | APHA – Método 3910B |
| MEV / EDS | Microscópio Eletrônico de Varredura | Detectores acoplados: SE; BSE e EDS |
| Óleos e Graxas | Extrator Soxhlet | Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19 ^a ed. |
| pH | Medidor Gehaka PG 1800 | NBR 9251 |
| Teor de cinzas | Mufla Lavoisier 440D | NBR 10664 |
| Teor de umidade* | Estufa De Leo | NBR 10664 |

* Foram necessárias 48 horas para secagem completa do material

Fonte: Os autores (2015).

3.3 Solução de Cr (VI)

As soluções de cromo hexavalente, para realização dos testes de bioissorção, foram preparadas em laboratório, a partir dos sais de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (da marca Reagen com pureza de 99%). Para preparação das soluções, foi

utilizada água deionizada.

Com base em estudos previamente feitos (MALKOC, 2006), foram escolhidas duas concentrações diferentes para testar a capacidade de adsorção do cromo pelo bioissorvente, conforme apresentado na tabela 3.

Tabela 3 – Planejamento dos testes de remoção do Cr (VI) em solução sintética

| Experimentos | pH | Tamanho da partícula (μm) | Concentração inicial de Cr^{6+} (mg L^{-1}) |
|--------------|-----|--|---|
| 1 | 2,0 | <500 e >355 | 50 |
| 2 | 2,0 | <500 e >355 | 200 |
| 3 | 2,0 | <2000 e >1000 | 50 |
| 4 | 2,0 | <2000 e >1000 | 200 |
| 5 | 4,0 | <500 e >355 | 50 |
| 6 | 4,0 | <500 e >355 | 200 |
| 7 | 4,0 | <2000 e >1000 | 50 |
| 8 | 4,0 | <2000 e >1000 | 200 |

Fonte: Os autores (2015).

Para a escolha dos dois tipos de pH (tabela 3), baseou-se em estudos feitos por BLÁZQUEZ (2009). O ajuste do pH foi feito pela adição gradativa das soluções de ácido sulfúrico 0,05 M ou de hidróxido de sódio 1 M, medindo-se com um medidor de pH (marca Gehaka, modelo PG1800) a cada adição.

3.4 Experimentos de biossorção

Os testes foram realizados, misturando-se 0,4 g do bagaço de azeitona, com tamanho de partículas escolhido, em 50 mL de solução sintética de cromo VI, com concentração e pH previamente ajustados, conforme planejamento, mostrado na tabela 3. A mistura foi agitada por um período de 1 hora em uma mesa agitadora (marca Nova Ética, modelo 109) à velocidade constante de 120 rpm e temperatura constante de 23±3 °C. Após a agitação, o material foi filtrado em papel filtro com porosidade de 8µm.

As amostras testadas foram analisadas para cromo VI em espectrofotômetro (marca Micronal, modelo B442), através do método

da difenilcarbazida (NBR 13738), cujo limite de detecção é de 0,05 mg L⁻¹. As soluções de Cr (VI) iniciais também foram analisadas para efeitos de comparação.

Para testar a reprodutibilidade dos resultados, os testes foram feitos em duplicata, entretanto, foi escolhido o resultado mais representativo para ser apresentado. Em ambas as vezes, o valor de absorbância (A), lido no espectrofotômetro, foi convertido para concentração de cromo (C), em mg L⁻¹, através da equação da curva de calibração do equipamento (equação 1).

$$C = \frac{A-0,0081}{0,7218} \text{ (mg L}^{-1}\text{)} \quad (1)$$

3.5 Análise dos resultados

Os resultados obtidos foram analisados através de ANOVA (com 5 % de significância), bem como foi realizada uma análise fatorial (2³). Para a análise fatorial, foram consideradas as combinações apresentadas na tabela 4 e na tabela 5.

Tabela 4 – Planejamento de análise fatorial

| Parâmetro | - | + |
|--|-------------|---------------|
| pH | 2,0 | 4,0 |
| Tamanho da partícula (µm) | <500 e >355 | <2000 e >1000 |
| Concentração inicial de Cr ⁶⁺ (mg L ⁻¹) | 50 | 200 |

Fonte: Os autores (2015).

Tabela 5 – Planejamento dos experimentos fatoriais

| Experimentos | pH | Tamanho da partícula (µm) | Concentração inicial de Cr ⁶⁺ (mg L ⁻¹) |
|--------------|----|---------------------------|--|
| 1 | - | - | - |
| 2 | - | - | + |
| 3 | - | + | - |
| 4 | - | + | + |
| 5 | + | - | - |
| 6 | + | - | + |
| 7 | + | + | - |
| 8 | + | + | + |

Fonte: Os autores (2015).

4 Resultados e discussões

4.1 Caracterização do bioissorvente

4.1.1 Parâmetros gerais

Os resultados de caracterização do bioissorvente encontram-se na tabela 6 e na tabela 7.

De acordo com a tabela 6, a determinação do pH do extrato aquoso do bioissorvente indicou um valor de 5,24. Considera-se esse um resultado bom, uma vez que, esse bioissorvente não implicaria variação do pH do efluente tratado. Além disso, como os efluentes de galvanoplastia tendem a ter um

pH mais baixo, o bagaço de azeitona não influenciaria na eficiência do tratamento. Com esse valor, também não seria necessário investir ainda mais em produtos químicos para neutralização do efluente.

O $UV_{254\text{ nm}}$, que indica a presença de matéria orgânica, apresentou valor elevado, podendo transferir alguma quantidade de matéria indesejável para o efluente.

O valor elevado para condutividade indica alta concentração de íons no extrato do bioissorvente, o que sugere que seu uso, sem pré-tratamento, pode transferir para o efluente tratado, compostos iônicos indesejados.

Tabela 6 – Caracterização do extrato aquoso do bioissorvente

| | pH | condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$) | matéria orgânica $UV_{254\text{ nm}}$ (cm^{-1}) |
|--------------------|------|--|---|
| Água deionizada | 6,00 | 16,8 | 0,00 |
| Bagaço de azeitona | 5,24 | 788,0 | 8,45 |

Condições: dose 10 g L^{-1} , 5 h de contato, 120 rpm, T $22\text{ }^{\circ}\text{C}$

Fonte: Os autores (2015).

Tabela 7 – Caracterização do bioissorvente in natura

| | Umidade (%) | Cinzas (base seca) (%) | Óleos e graxas (%) |
|--------------------|----------------|---------------------------|-----------------------|
| Bagaço de Azeitona | 72,18 | 6,73 | 33,00 |

Condições: dose 10 g L^{-1} , 5 h de contato, 120 rpm, T $22\text{ }^{\circ}\text{C}$

Fonte: Os autores (2015).

Conforme mostrado na tabela 7, o bioissorvente apresentou baixo teor de cinzas (6,73 %), o que é considerado um aspecto positivo, uma vez que, caso se deseje fechar completamente o ciclo sustentável, pode ser incinerado para recuperar o metal adsorvido.

O valor encontrado para umidade mostra que o material recebido apresentava, em grande parte de sua composição, água, devendo ser seco em estufa por um período de aproximadamente 48 horas para alcançar o aspecto ideal para os testes. A umidade impossibilita o material de ser triturado e peneirado adequadamente.

A análise de óleos e graxas foi realizada com o intuito de verificar se os compostos lipídicos não anulariam o potencial de adsorção

do bioissorvente estudado. No entanto, mesmo com um valor encontrado de 33 %, o mesmo não influenciou no processo.

4.1.2 Caracterização morfológica

Com o propósito de conhecer melhor a morfologia da amostra, realizou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos dois tamanhos de partícula escolhidos do bioissorvente. Ambas as imagens mostraram morfologias muito parecidas, sendo assim, foi escolhida apenas a de tamanho de partícula entre $355\text{ }\mu\text{m}$ e $500\text{ }\mu\text{m}$ para ser apresentada, uma vez que todos os outros testes de caracterização (pH, condutividade, matéria orgânica) utilizaram-na.

Conforme visto na caracterização morfológica da figura 2, a amostra é heterogênea, com diferentes formatos e tamanhos e com um aspecto de “vários relevos”. Da imagem de maior resolução, foram analisados os espectros EDS (espectroscopia por dispersão de energia), que fornecem

informações a respeito da composição da amostra. A figura 3 mostra presença de ouro, que é efeito da metalização da amostra para preparo para o MEV, carbono e oxigênio, que são elementos majoritários por ser uma amostra orgânica, e potássio que representa os nutrientes do bioissorvente.

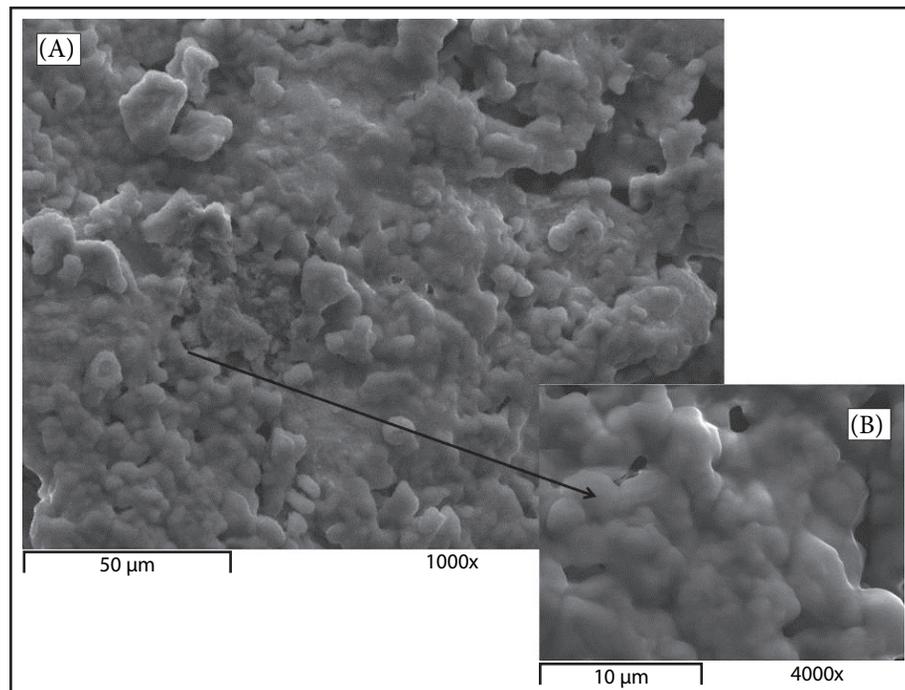


Figura 2 – Imagem MEV do bagaço de azeitona >355 µm em resolução 1000x (A) e 4000x (B)
Fonte: Os autores (2015).

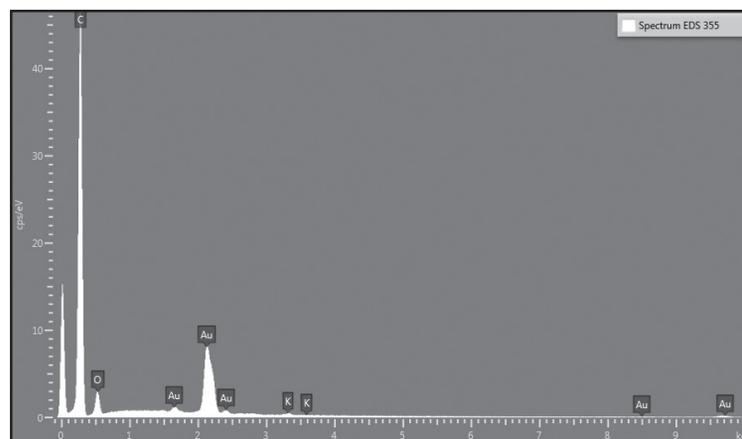


Figura 3 – Espectro EDS da imagem em resolução 4000x
Fonte: Os autores (2015).

4.2 Aplicação dos bioissorventes

Foi possível identificar quais as condições, definidas inicialmente, que tiveram a capacidade de adsorver o cromo VI presente na solução

sintética. Foi escolhido o resultado mais representativo dentre as duas duplicatas para ser apresentado. Conforme mostrado na figura 4, os experimentos 1 e 3 foram os únicos que conseguiram

remover índices próximos a 100 % do cromo VI da solução aquosa, pois com a técnica utilizada, os níveis de cromo VI, apresentaram-se abaixo do limite de detecção do método ($< 0,05 \text{ mg L}^{-1}$).

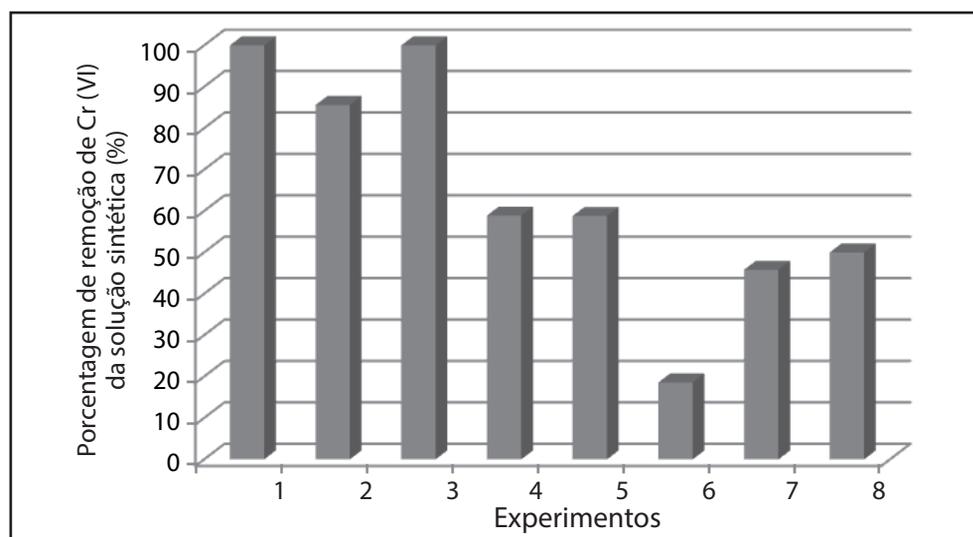


Figura 4 – Resultado da remoção de cromo hexavalente, a partir das condições definidas
Fonte: Os autores (2015).

A partir desses dados, calculou-se uma análise de variância (ANOVA) para dar a eles uma interpretação estatística. Os resultados obtidos pela análise mostraram que os únicos parâmetros que realmente influenciam na adsorção de cromo VI pelo biossorvente são o pH e a concentração inicial, sendo que os dois não dependem um do outro para ocorrer. O tamanho de partícula não influencia no processo. Conforme análise fatorial dos efeitos de cada parâmetro, o pH mais ácido e a concentração mais baixa auxiliam na adsorção. Para o cálculo da ANOVA, considerou-se 5 % de significância.

Com os dados obtidos e, através do delineamento apresentado nas tabelas 4 e 5, pode-se confirmar os dados obtidos na análise de ANOVA. Na análise fatorial, pode-se verificar

$$\% \text{Remoção} = 47,832 + 29,589.pH + 0,058.TP + 0,131.C - 0,135.pH.C \quad (2)$$

A figura 5 mostra o resultado visual dos ensaios de adsorção do cromo VI. A proveta número um representa o experimento de mesmo número e o líquido límpido que se encontra em seu interior mostra que a remoção de cromo foi praticamente completa. Já as provetas cinco, seis e sete apresentam a coloração rosa

que os três parâmetros analisados (pH, concentração inicial e tamanho das partículas) influenciam negativamente, ou seja, quando aumentados seus valores, diminui o percentual de remoção (20,2063; 2,776 e 0,0092 %, respectivamente). Através do fatorial, foi possível delinear uma equação empírica, onde os valores da concentração (C) e do tamanho de partículas (TP) devem ser expressos em mg L^{-1} e μm , respectivamente.

A equação, resultante do método apresentado (fatorial 2^3), gera como resultado oito (8) coeficientes. Como o modelo resultante, neste caso, é um modelo linear, pode-se avaliar a significância e consequentemente simplificar a equação gerada, apresentando essa de forma simplificada, somente como os coeficientes significativos (equação 2).

devido à reação da difenilcarbazida com o cromo em meio ácido, comprovando a presença de cromo VI (figura 6). O resultado visual é condizente com os resultados do espectrofotômetro: a proveta com o líquido de coloração mais forte é exatamente aquela que teve menos porcentagem de remoção.

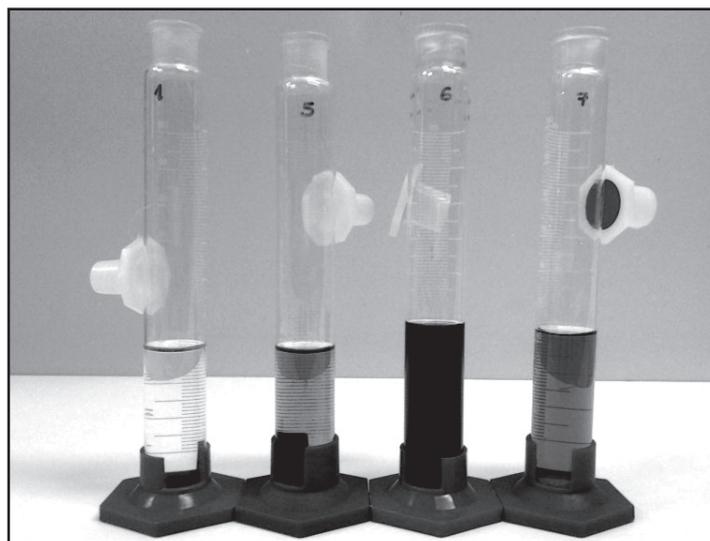


Figura 5 – Provetas com resultados dos ensaios realizados em laboratório
Fonte: Os autores (2015).

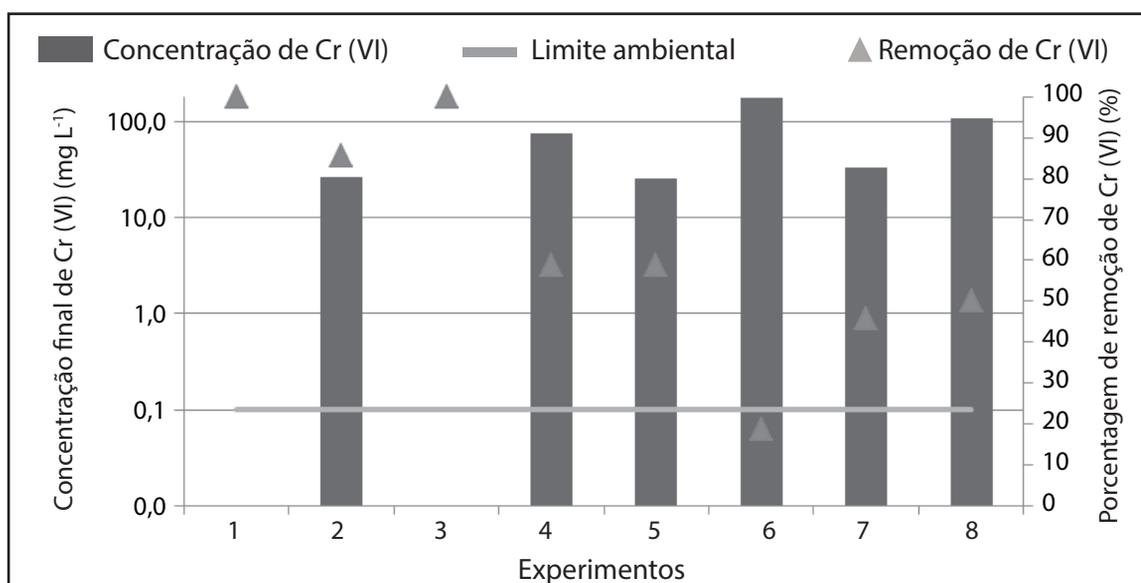


Figura 6 – Concentração final de Cr (VI) e atendimento ao padrão ambiental.
Fonte: Os autores (2015).

Através dos dados apresentados na figura 6, observa-se que o bagaço de azeitona conseguiu reduzir a concentração de cromo VI abaixo do limite ambiental (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2011) em dois dos oito experimentos, atendendo assim os padrões ambientais.

5 Conclusões

Testes de adsorção foram realizados, variando-se os parâmetros pH, concentração inicial e tamanho

de partícula em dois valores cada. Dos oito experimentos, em dois deles o bagaço de azeitona adsorveu o cromo VI da solução aquosa, comprovando a sua capacidade de uso como material adsorvente.

Os resultados obtidos em cada um dos ensaios foram analisados por uma ANOVA (Análise de Variância) e também por análise fatorial e mostraram que, dos parâmetros escolhidos, somente o pH e a concentração influenciavam na eficiência de adsorção, sendo que um não depende do outro para ocorrer.

Comprovou-se que o bagaço da azeitona é um biossorvente sustentável, uma vez que reutiliza resíduos provenientes da indústria de extração de óleo de oliva, não necessita de um processo complexo para sua preparação (somente secagem e trituração), atende os limites ambientais, comprovando sua eficiência, e possui sua maior produção no Estado do Rio Grande do Sul (RS), onde também existem muitas indústrias de galvanoplastia, tornando o método viável.

Como sugestões de trabalhos futuros, sugere-se testar olivas de outras safras para comprovação da capacidade de adsorção. Também se indica investigar, se o bagaço de azeitona é eficiente na adsorção de cromo trivalente, bem como de outros metais tóxicos e poluentes do meio ambiente.

Referências

- ARIEF, V. O. *et al.* Recent progress on biosorption of heavy metals from liquids using low cost biosorbents: characterization, biosorption parameters and mechanism studies. *Clean Journal*, n. 36, p. 937-962, 2008.
- ASSOCIAÇÃO DOS OLIVICULTORES DO SUL DO BRASIL. 2014. Disponível em: <<http://www.olivicultura-rs.com.br/>>. Acesso em: 24 mar. 2014.
- BESSBOUSSE, H. *et al.* Removal of heavy metals ions from aqueous solutions by filtration with a novel complexing membrane containing poly(ethyleneimine) in a poly(vinyl alcohol) matrix. *Journal of Membrane Science*, n. 307, p. 249-259, 2008.
- BLÁZQUEZ, G. *et al.* The effect of pH on the biosorption of Cr (III) and Cr (VI) with olive stone. *Chemical Engineering Journal*, n. 148, p. 473-479, 2009.
- CALERO, M. *et al.* Study of Cr (III) biosorption in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, n. 171, p. 886-893, 2009.
- CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 128 de 24 de novembro de 2006. Dispõe sobre a fixação de Padrões de emissão de efluentes líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. *Diário Oficial do Estado do Rio Grande do Sul*, Porto Alegre, 7 dez. 2006. Disponível em: <http://www.sema.rs.gov.br/upload/Resolu%C3%A7%C3%A3o%20CONSEMA%20n%C2%BA%20129_2006%20-%20Dispoe%20sobre%20a%20defini%C3%A7%C3%A3o%20crit%20e%20padroes%20emissao%20toxic%20efluent%20liqu%20lan%C3%A7ados%20nas%20aguas%20superf%20RS.pdf>. Acesso em: 30 abr. 2014.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamentos de efluentes. *Diário Oficial da União*, Brasília, 30 maio 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/connama/res/res11/res43011.pdf>>. Acesso em: 30 abr. 2014.
- DABROWSKI, A. *et al.* Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere*, n. 56, p. 91-106, 2004.
- FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of Environmental Management*, n. 92, p. 407-418, 2011.
- G1 ECONOMIA. **Produção gaúcha de azeitonas deve aumentar em 60%**. 2012. Disponível em: <<http://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2012/04/producao-gaucha-de-azeitonas-deve-aumentar-60.html>>. Acesso em: 24 mar. 2014.
- GOMIDE, R. **Operações unitárias**: volume 4. São Paulo, 1988. 448 p.
- GUILARDUCI, V. V. S. *et al.* Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Química Nova*, n. 29, p. 1226-1232, 2006.
- JOHNSON, T. A. *et al.* Agricultural and agro-processing wastes as low cost adsorbents for metal removal from wastewater: a review. *Journal of Scientific & Industrial Research*, n. 67, p. 647-658, 2008.
- MALKOC, E. *et al.* Adsorption of chromium (VI) on pomace – an olive oil industry waste: batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*, n. 138, p. 142-151, 2006.
- MUNIZ, D. H. F.; OLIVEIRA FILHO, E. C. Metais

pesados provenientes de rejeitos de mineração e seus efeitos sobre a saúde e o meio ambiente. *Universitas: Ciências da Saúde*, n. 4, p. 83-100, 2006.

ONCEL, M. S. *et al.* A comparative study of chemical precipitation and electrocoagulation for treatment of coal acid drainage wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, n. 1, p. 989-995, 2013.

SANTOS, F. A. **Desempenho e conformidade**

de biossorventes produzidos a partir de resíduos florestais e sua aplicação no tratamento de cromo de efluente industrial de galvanoplastia. 2013. 241 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontífice Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2013.

VOLESKY, B. **Sorption and biosorption.** Montreal: McGill University, 2003. 316 p.

