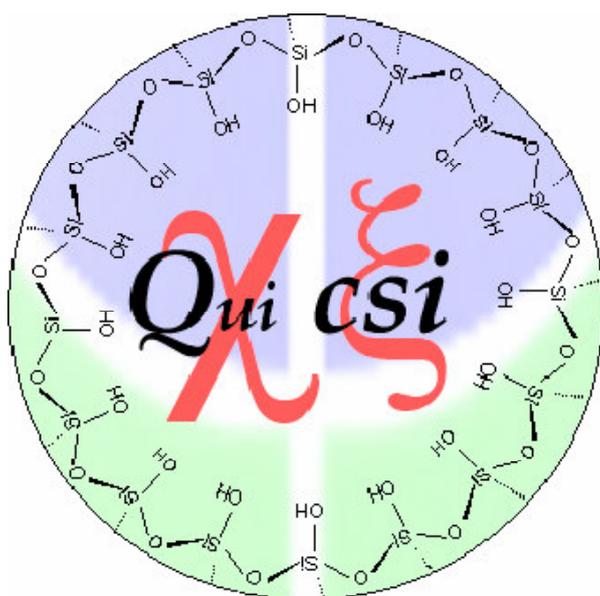


**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**Remoção de Pb(II) e Cr(VI) de efluentes
industriais utilizando resíduos de Ipê
(*Tabebuia* spp.), Maçaranduba (*Manilkara*
spp.) e Pequiá (*Caryocar* spp.)**



Autor: Augusto Hosanna Assis de Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Gustavo Soares do Prado

BRASÍLIA

2008

Oliveira, Augusto Hosanna Assis de

Remoção de Pb(II) e Cr(VI) de efluentes industriais utilizando resíduos de Ipê (*Tabebuia spp.*), Maçaranduba (*Manilkara spp.*) e Pequiá (*Caryocar spp.*) / Augusto Hosanna Assis de Oliveira;

orientador: Alexandre Gustavo Soares do Prado. 2008

60 f.

Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química – Programa de pós-graduação em química, Universidade de Brasília, 2008.

Inclui Bibliografia.

Título em inglês: Removal of Pb (II) and Cr(VI) from industrial wastewater using sawdust residue from Ipê (*tabebuia spp.*), maçaranduba (*manilkara spp.*) and pequiá (*caryocar spp.*)

1. Chumbo e Cromo. 2. Serragem. 3. Efluentes Indústrias. 4. Metais Pesados

MATANÇA

*Cipó caboclo tá subindo na virola
Chegou a hora do pinheiro balançar
Sentir o cheiro do mato da imburana
Descansar morrer de sono na sombra da barriguda
De nada vale tanto esforço do meu canto
Pra nosso espanto tanta mata haja vão matar
Tal mata Atlântica e a próxima Amazônica
Arvoredos seculares impossível replantar
Que triste sina teve cedro nosso primo
Desde de menino que eu nem gosto de falar
Depois de tanto sofrimento seu destino
Virou tamborete mesa cadeira balcão de bar
Quem por acaso ouviu falar da sucupira
Parece até mentira que o jacarandá
Antes de virar poltrona porta armário
Mora no dicionário vida eterna milenar*

*Quem hoje é vivo corre perigo
E os inimigos do verde da sombra, o ar
Que se respira e a clorofila
Das matas virgens destruídas vão lembrar
Que quando chegar a hora
É certo que não demora
Não chame Nossa Senhora
Só quem pode nos salvar é*

*Caviúna, cerejeira, baraúna
Imbuia, pau-d'arco, solva
Juazeiro e jatobá
Gonçalo-alves, paraíba, itaúba
Louro, **ipê**, paracaúba
Peroba, **maçaranduba**
Carvalho, mogno, canela, imbuzeiro
Catuaba, janaúba, aroeira, araribá
Pau-fero, anjico amargoso, gameleira
Andiroba, copaíba, pau-brasil, **pequiá***

*Jatobá e Xangai
(com adaptações)*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha esposa pelo incentivo nos momentos difíceis, e pela paciência durante as noites mal dormidas em função das perturbações durante os trabalhos noturnos.

Agradeço muitíssimo ao meu orientador e mestre, Prof. Dr. Alexandre Gustavo Soares do Prado, por me aceitar como aluno sabendo das minhas limitações físicas e do meu emprego público; pela paciência e confiança depositada e antes de tudo, por formar um verdadeiro grupo de trabalho, mostrando que mesmo com todas as dificuldades inerentes a uma instituição pública, é possível produzir.

Agradeço aos companheiros de laboratório do Grupo $\chi\xi$ (QuiCSI): Alécio, Aline, Carol, Edimar, Elaine, Honorato, Igor, Jocilene, Jonas, Leonardo, Paolla, e Rômulo.

Agradeço ao Igor e ao prof. Zara da Universidade Católica de Brasília pela ajuda nas análises de chumbo e pelo uso do equipamento de ICP.

Agradeço a Valéria pela ajuda prestada nos ensaios iniciais.

Agradeço a Esmeralda pela grande parceria firmada entre a UnB e o Serviço Florestal Brasileiro – SFB (antigo IBAMA), pelo fornecimento das amostras de madeira imprescindíveis ao trabalho.

A todos, os meus sinceros agradecimentos.

OBRIGADO!

Resumo

Amostras de serragem de madeiras brasileiras (*Caryocar* spp.; *Manilkara* spp. e *Tabebuia* spp.) foram usadas para adsorção de Cr(VI) e Pb(II) de efluentes a 25 °C. As séries de isotermas de adsorção foram ajustadas para uma equação modificada de Langmuir obtida através de soluções de $K_2Cr_2O_7$ ou $Pb(NO_3)_2$ com serragem suspensa, que deram o número máximo de mols adsorvido de $35,39 \pm 2,61$; $63,67 \pm 8,35$ e $168,57 \pm 13,57$ $mg\ g^{-1}$ para a *Caryocar* spp.; *Manilkara* spp. e *Tabebuia* spp., respectivamente para o Cr(VI) e $89,10 \pm 8,28$; $145,04 \pm 12,43$ e $95,31 \pm 8,28$ $mg\ g^{-1}$ para a *Caryocar* spp.; *Manilkara* spp. e *Tabebuia* spp., respectivamente para o Pb(II). Dados termodinâmicos das interações foram estudados através da titulação calorimétrica do Cr(VI) e do Pb(II) em solução aquosa. As energias livres de Gibbs foram negativas para todos os sistemas e as interações de adsorção apresentaram os seguintes valores exotérmicos de entalpia: $-3,62 \pm 0,22$, $-4,17 \pm 0,23$ e $-3,85 \pm 0,25$ $kJ\ mol^{-1}$ para *Caryocar* spp.; *Manilkara* spp. e *Tabebuia* spp., respectivamente para o Cr(VI) e $-1,99 \pm 0,11$; $-3,20 \pm 0,21$ e $-2,27 \pm 0,11$ $kJ\ mol^{-1}$ para *Caryocar* spp.; *Manilkara* spp. e *Tabebuia* spp., respectivamente, para o Pb(II). Todas as interfaces sólido/líquido de adsorção foram conduzidas entalpicamente e entropicamente. Estas amostras de serragem foram usadas para remover o cromo de efluentes de curtume. A aplicação de *Caryocar* spp.; *Manilkara* spp. e *Tabebuia* spp. reduziram a quantidade de cromo de $2,11 \pm 0,18$ $mg\ L^{-1}$ para $1,15 \pm 0,10$; $0,29 \pm 0,02$ e $0,26 \pm 0,02$ $mg\ L^{-1}$, respectivamente. Estas amostras de serragem também foram aplicadas na remoção de Pb(II) de efluentes de indústrias de baterias, o qual apresentou concentrações de $2,66$ $mg\ L^{-1}$. As concentrações de Pb(II) nestes efluentes foram reduzidas para $2,49$; $0,45$ e $0,47$ $mg\ L^{-1}$ para aplicação de *Caryocar* spp.; *Manilkara* spp. e *Tabebuia* spp., respectivamente.

Abstract

(Brazilian) Sawdust samples of *Caryocar* spp.; *Manilkara* spp. and *Tabebuia* spp. have been used for Cr(VI) and Pb(II) adsorption from water at 25°C. The series of adsorption isotherms were adjusted to a modified Langmuir equation from data obtained by suspending the sawdust with K₂Cr₂O₇ or Pb(NO₃)₂ solutions, which gave the maximum number of moles adsorbed as 35.39 ± 2.61; 63.67 ± 8.35 and 168.57 ± 13.57 mg g⁻¹ for *Caryocar* spp.; *Manilkara* spp. and *Tabebuia* spp., respectively for Cr(VI) and 89.10 ± 8.28; 145.04 ± 12.43 and 95.31 ± 8.28 mg g⁻¹ for *Caryocar* spp.; *Manilkara* spp. and *Tabebuia* spp., respectively for Pb(II). Thermodynamic data of interactions were studied by the calorimetric titration of Cr(VI) and Pb(II) in aqueous solution. Gibbs free energies were negative for all systems and the adsorption interactions presented the following exothermic enthalpic values: -3.62 ± 0.22, -4.17 ± 0.23 and -3.85 ± 0.25 kJ mol⁻¹ for *Caryocar* spp.; *Manilkara* spp. and *Tabebuia* spp., respectively for Cr(VI) and -1.99 ± 0.11; -3.20 ± 0.21 and -2.27 ± 0.11 kJ mol⁻¹ for *Caryocar* spp.; *Manilkara* spp. and *Tabebuia* spp., respectively, for Pb(II). All liquid/solid interface adsorptions were enthalpically and entropically driven. These sawdust samples were also used to remove chromium from tannery wastewater. The application of *Caryocar* spp.; *Manilkara* spp. and *Tabebuia* spp. reduced the amount of chromium from 2.11 ± 0.18 mg L⁻¹ to 1.15 ± 0.10; 0.29 ± 0.02 and 0.26 ± 0.02 mg L⁻¹, respectively. These sawdust samples were also applied to remove Pb(II) from wastewater of a battery industry, which presented Pb(II) concentration of 2.66 mg L⁻¹. Pb(II) concentration in this wastewater was reduced to 2.49; 0.45 and 0.47 mg L⁻¹ by application of *Caryocar* spp.; *Manilkara* spp. and *Tabebuia* spp., respectively.

Sumário

Índice de tabelas.....	vii
Índice de figuras.....	viii
1 Introdução.....	1
1.1 A água.....	1
1.1.1 O impacto ambiental causado pela poluição das águas.....	3
1.1.2 O tratamento da água.....	4
1.1.3 Principais poluentes aquáticos.....	6
1.2 O cromo.....	10
1.3 O chumbo.....	13
1.4 Remoção de metais da água.....	15
2 Objetivos.....	19
3 Experimentos.....	20
3.1 Reagentes.....	20
3.2 Efeito do pH na adsorção.....	20
3.3 Adsorção de íons metálicos	21
3.4 Titulações calorimétricas	21
3.5 Tratamento de efluentes.....	22
4 Resultados.....	24
4.1 Isotermas de adsorção.....	24
4.2 Efeito do pH na adsorção do Cr(VI) e do Pb(II) pelas serragens das madeiras de Pequiá, Maçaranduba e Ipê.....	25
4.3 Isotermas de adsorção do Cr(VI) e do Pb(II) pelas serragens das madeiras de Pequiá, Maçaranduba e Ipê.....	27
4.4 Estudo termodinâmico das interações na interface sólido/líquido...31	
4.5 Remoção de Cr(VI) e Pb(II) de efluentes industriais.....	38
5 Conclusão.....	43
Referências Bibliográficas.....	44

Índice de Tabelas

Tab.1 Distribuição percentual da massa de água no planeta.....	1
Tab.2 Entalpia e Entropia para o equilíbrio do Cr(VI) a 25 °C.....	11
Tab.3 Entalpia e Entropia do equilíbrio de hidrólise de Pb ²⁺	15
Tab.4 O número máximo de mols adsorvido, N _s , a constante de equilíbrio, K, e os dados termodinâmicos, ΔH, ΔG e ΔS, para a adsorção de Cr(VI) e Pb(II) em <i>Caryocar</i> spp.; <i>Manilkara</i> spp. e <i>Tabebuia</i> spp. a uma temperatura de 298.15 ± 0.02 K.....	33,34 e 41
Tab.5 Quantidade de elementos inorgânicos em efluentes de curtumes antes e depois do tratamento com serragem adsorvente de <i>Caryocar</i> spp., <i>Manilkara</i> spp. e <i>Tabebuia</i> spp.....	44
Tab.6 Quantidade de elementos inorgânicos em efluentes de indústrias de bateria antes e depois do tratamento com serragem adsorvente de <i>Caryocar</i> spp., <i>Manilkara</i> spp. e <i>Tabebuia</i> spp.....	45

Índice de Figuras

Fig.1 Distribuição da água doce superficial no mundo.....	2
Fig.2 Correlação entre o desenvolvimento do organismo e a concentração do metal. a) Comportamento do metal essencial, b) Comportamento do metal não essencial.....	8
Fig.3 Especificação química dos metais pesados.....	9
Fig.4 Diagrama Eh–pH para o Cromo.....	12
Fig.5. Diagrama de especificação para o Cromo (VI).....	13
Fig.6 Distribuição dos produtos de hidrólise (x,y) para $I=1m$ e $25\text{ }^{\circ}C$ para o Pb(II).....	16
Fig.7 Imagens da árvore de Pequiá e do seu tronco.....	18
Fig.8 Imagens da árvore de Maçaranduba e do seu tronco.....	19
Fig.9 Imagens da árvore de Ipê e do seu tronco.....	20
Fig.10 Representação do calorímetro (A), e detalhes do dewar (B).....	24
Fig. 11 Efeito do pH na adsorção de Cr(VI) pelas serragens das madeiras de <i>Tabebuia</i> spp. (A), <i>Manilkara</i> spp. (B) e <i>Caryocar</i> spp. (C).....	28
Fig. 12 Efeito do pH na adsorção de Pb(II) pelas serragens das madeiras <i>Caryocar</i> spp. (A), <i>Manilkara</i> spp. (B) e <i>Tabebuia</i> spp. (C).....	29
Fig. 13 Isotermas de adsorção de soluções aquosas de $K_2Cr_2O_7$ para serragem de Pequiá (<i>Caryocar</i> spp.) a $298 \pm 1\text{ K}$ (■), e a forma linearizada de isoterma de adsorção (o).....	30
Fig. 14 Isotermas de adsorção de soluções aquosas de $K_2Cr_2O_7$ para serragem de Maçaranduba (<i>Manilkara</i> spp.) a $298 \pm 1\text{ K}$ (■), e a forma linearizada de isoterma de adsorção (o).....	31

- Fig. 15** Isotermas de adsorção de soluções aquosas de $K_2Cr_2O_7$ para serragem de Ipê (*Tabebuia* spp.) a 298 ± 1 K(■), e a forma linearizada de isoterma de adsorção (o).....31
- Fig. 16** Isotermas de adsorção de soluções aquosas de $Pb(NO_3)_2$ para serragem de Pequiá (*Caryocar* spp.) a 298 ± 1 K(■), e a forma linearizada de isoterma de adsorção (o).....32
- Fig. 17** Isotermas de adsorção de soluções aquosas de $Pb(NO_3)_2$ para serragem de Maçaranduba (*Manilkara* spp.) a 298 ± 1 K(■), e a forma linearizada de isoterma de adsorção (o).....32
- Fig. 18** Isotermas de adsorção de soluções aquosas de $Pb(NO_3)_2$ para serragem de Ipê (*Tabebuia* spp.) a 298 ± 1 K(■), e a forma linearizada de isoterma de adsorção (o).....33
- Fig.19** Titulação calorimétrica de uma suspensão de 0,050 g de amostras de serragem de *Caryocar* spp. (A), *Manilkara* spp. (B) e *Tabebuia* spp (C) em 50 mL de água com $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de solução de $K_2Cr_2O_7$ a $298,15 \pm 0.02$ K. Os pontos experimentais nas curvas representam a soma do calor produzido, $\Sigma_r Q$ para *Caryocar* spp. (A'), *Manilkara* spp. (B') e *Tabebuia* spp (C') considerando respectivamente a titulação e a diluição de Cr(VI) e valores de $\Sigma_{dil} Q$ (Dil.).....36
- Fig.20** Titulação calorimétrica de uma suspensão de 0,050 g de amostras de serragem de *Caryocar* spp. (A), *Manilkara* spp. (B) e *Tabebuia* spp (C) em 50 mL de água com $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de solução de $Pb(NO_3)_2$ a $298,15 \pm 0.02$ K. Os pontos experimentais nas curvas representam a soma do calor produzido, $\Sigma_r Q$ para *Caryocar* spp. (A'), *Manilkara* spp. (B') e *Tabebuia* spp (C') considerando respectivamente a titulação e a diluição de Pb(II) e valores de $\Sigma_{dil} Q$ (Dil.).....36
- Fig.21** Isoterma para integral de entalpia de adsorção de Cr(VI) adsorvido em superfície de serragem de *Caryocar* spp. obtida a partir da titulação calorimétrica (■) e a forma linear desta isoterma (o) a 298.15 K.....38

Fig.22 Isoterma para integral de entalpia de adsorção de Cr(VI) adsorvido em superfície de serragem de *Manilkara* spp. obtida a partir da titulação calorimétrica (■) e a forma linear desta isoterma (o) a 298.15 K.....38

Fig.23 Isoterma para integral de entalpia de adsorção de Cr(VI) adsorvido em superfície de serragem de *Tabebuia* spp. obtida a partir da titulação calorimétrica (■) e a forma linear desta isoterma (o) a 298.15 K.....39

Fig.24 Isoterma para integral de entalpia de adsorção de Pb(II) adsorvido em superfície de serragem de *Caryocar* spp. obtida a partir da titulação calorimétrica (■) e a forma linear desta isoterma (o) a 298.15 K.....39

Fig.25 Isoterma para integral de entalpia de adsorção de Pb(II) adsorvido em superfície de serragem de *Manilkara* spp. obtida a partir da titulação calorimétrica (■) e a forma linear desta isoterma (o) a 298.15 K.....40

Fig.26 Isoterma para integral de entalpia de adsorção de Pb(II) adsorvido em superfície de serragem de *Tabebuia* spp. obtida a partir da titulação calorimétrica (■) e a forma linear desta isoterma (o) a 298.15 K.....40

1. Introdução

Meio ambiente é uma daquelas expressões que, embora bastante conhecidas, não costumam ser definidas com clareza. Neste caso a clareza não é mero preciosismo. Em se tratando de um assunto que vem conquistando cada vez mais espaço e prestígio no mundo moderno, é urgente que todos possam perceber a ordem de grandeza em que se situa hoje a questão ambiental e, talvez surpreendidos, nos darmos conta de como isso nos alcança de forma profunda e visceral.¹

1.1 A Água

A água encontra-se disponível sob várias formas e é uma das substâncias mais comuns existentes na natureza, cobrindo cerca de 70 % da superfície do planeta. É encontrada principalmente na fase líquida, constituindo um recurso natural renovável por meio do ciclo hidrológico.

Estima-se que a massa de água total existente no planeta seja aproximadamente igual a 265.400 trilhões de toneladas², distribuídas conforme apresentado na tabela 1.

Tabela 1. Distribuição percentual da massa de água no planeta².

Localização	Área (10 ⁶ Km ²)	Volume (10 ⁶ Km ³)	Porcentagem da água total (%)	Porcentagem da água doce (%)
Oceanos	361,3	1338	96,5	
Água subterrânea	134,8	23,4	1,7	
Doce	10,53	0,76	0,055	
Umidade do solo	0,016	0,0012	0,05	
Calotas Polares	16,2	24,1	1,74	68,9
Geleiras	0,22	0,041	0,003	0,12
Lagos	2,06	0,176	0,013	0,26
Doce	1,24	0,091	0,007	
Salgado	0,82	0,085	0,006	
Pântanos	2,7	0,011	0,0008	0,03
Rios	14,88	0,002	0,0002	0,006
Biomassa	0,001	0,0001	0,003	
Vapor na atmosfera	0,013	0,001	0,04	
Total de água doce	35	2,53	100	
Total	510,0	1.386	100	

O Brasil é, reconhecidamente, donatário de um dos patrimônios hídricos mais importantes do planeta. A vazão média anual dos rios em seu território é de cerca de 180 mil m^3s^{-1} . Este valor corresponde a aproximadamente 12 % da disponibilidade mundial de recursos hídricos (Figura 1), que é de 1,5 milhões de m^3s^{-1} . Se forem levadas em conta as vazões oriundas em território estrangeiro e que ingressam no país (Amazônia – 86,321 mil m^3s^{-1} ; Uruguai – 878 m^3s^{-1} e Paraguai 595 m^3s^{-1}), a vazão média total atinge valores da ordem de 267 mil m^3s^{-1} (18% da disponibilidade mundial).³

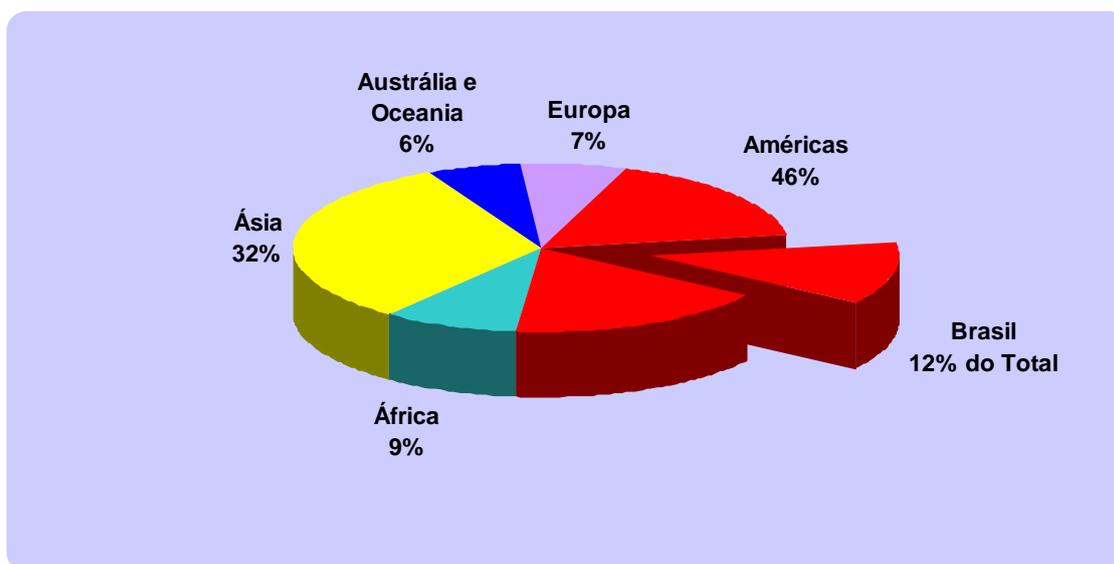


Figura 1 Distribuição da água doce superficial no mundo.

A quantidade mínima de água necessária para a vida de um ser humano varia, por dia, conforme o seu padrão de vida e os seus hábitos tradicionais. Fatores como: aumento da população mundial, a poluição, o consumo excessivo e o alto grau de desperdício contribuem para reduzir ainda mais a disponibilidade de água para uso humano. A população triplicou durante o século XX; no mesmo período, o volume de água utilizado aumentou aproximadamente 9 vezes. Tendo noção desta problemática, a Organização Mundial de Saúde (OMS) realizou uma avaliação em 2003 e considerou que são necessários 50 litros de água para um indivíduo suprir suas necessidades básicas diárias: 5 litros para ingestão direta, 20 para higiene e saneamento, 15 para banho e 10 para preparação de alimentos.^{3,6}

No que se refere à captação de água e lançamento de esgotos, dados da ONU indicam que, para cada 1000 litros de água utilizados pelos seres humanos, resultam 10000 litros de água poluída. No Brasil, a principal contaminação dos recursos hídricos continentais e costeiros é decorrente por esgoto doméstico, embora seja difundida a crença de que os efluentes industriais são os grandes responsáveis por tal poluição. Os números do nosso país revelam que mais de 90% dos esgotos domésticos e cerca de 70% dos efluentes industriais são lançados diretamente nos corpos d'água sem qualquer tipo de tratamento.^{3,6}

A água, sendo um ótimo solvente, carrega em seus cursos vários solutos, uns essenciais à vida, outros letais e muitas vezes substâncias que em pequenas quantidades são essenciais à vida humana, mas em grandes doses tornam-se letais (“todas substâncias são venenosas, não existe nenhuma que seja veneno. As quantidades podem diferenciar um remédio de um veneno.” - Paracelsus, 1493-1541). A capacidade da água de dissolver inúmeras substâncias químicas, sendo o principal solvente conhecido, torna-a uma fonte de vida. Porém, quando as águas recebem dejetos industriais e residenciais, elas se tornam um veículo de doenças.

Os esgotos de indústrias liberam grandes quantidades de produtos químicos que podem condenar a água das bacias que recebam seus dejetos³. A purificação natural por si só é incapaz de retirar todos os contaminantes lançados diariamente aos mananciais. Somente a instalação de sistemas de tratamento de esgotos modernos permitirão a retenção das substâncias químicas nocivas à saúde humana, aos peixes e à flora aquática.

1.1.1 O impacto ambiental causado pela poluição das águas

Em 1968 o então Conselho da Europa preocupado com os problemas de deterioração da qualidade da água, proclamou a Carta da Água, cujos princípios básicos podem ser resumidos.⁴

- (i) Os recursos hídricos não são inesgotáveis, sendo necessário preservá-los, controlá-los e, se possível, aumentá-los.

- (ii) A água é um patrimônio comum, cujo valor deve ser reconhecido por todos.
- (iii) Cada um tem o dever de economizar e de utilizá-la com cuidado.
- (iv) Deteriorar a qualidade da água é prejudicar a vida do homem e dos outros seres vivos que dela dependem.

Em todo o mundo, aproximadamente 1 bilhão de pessoas não possuem acesso à água potável e cerca de 2,4 bilhões convivem com estruturas de saneamento inadequadas. Como resultado dessas condições precárias de saneamento e acesso a água de qualidade, mais de 3 milhões de pessoas a cada ano, a maioria crianças, morrem de doenças de veiculação hídrica, ou seja, aquelas que têm sua transmissão relacionada com a água. Atualmente, gastam-se cerca de 80 bilhões de dólares por ano em saneamento domiciliar, tratamento de efluentes domésticos, lixo industrial, dentre outras atividades.³⁻⁶

Tais estatísticas refletem os imensos obstáculos de origem educacional, cultural, política, financeira, dentre outras, que o Brasil enfrenta sobre o saneamento básico. Como consequência, os sistemas de coleta, tratamento e distribuição de água do País, parte importante deles antigos e com sérios problemas de manutenção, acumulam perdas que variam entre 40 a 60% do total de água tratada e os corpos d'água das regiões mais densamente povoadas encontram-se praticamente "mortos", sem capacidade de depurarem efluentes.^{3,6}

O desenvolvimento econômico e a melhoria nos padrões de vida da sociedade levam ao aumento na utilização de novos materiais. Assim, produtos químicos desempenham importantes funções em setores como agricultura, indústria, doméstico, têxteis, transporte e saúde. Eles têm contribuído significativamente para a melhoria do padrão de vida em todo o mundo. Entretanto, sua utilização está associada à contínua liberação de substâncias de ocorrência natural e manufaturadas. Estima-se que cerca de 90 a 100 mil compostos químicos estejam em uso diariamente. A produção, distribuição, utilização e disposição desses compostos levam inevitavelmente à presença deles no ambiente, de maneira localizada ou difundida⁶.

Diante deste cenário, tem crescido a busca por novas tecnologias aplicáveis ao tratamento de efluentes e industriais, que sejam inovadoras, menos onerosas e que priorizam a componente ambiental.

1.1.2 O tratamento da água

As propriedades da água de atuar como solvente é de grande importância para a vida, já que ela carrega compostos essenciais à vida vegetal e animal, sendo uma das principais fontes de alimentação. Mas estas mesmas propriedades podem tornar a água um veículo de doenças, porque ela recebe uma grande quantidade de substâncias nocivas à vida em seus cursos.

A preocupação inicial com a qualidade da água foi dada à água de consumo. Os primeiros registros de tratamento de água no mundo foram evidenciados na antiga civilização egípcia. Eles usavam decantadores para retirar o excesso de material particulado responsável pelo aspecto turvo da água. O crescimento populacional e industrial gerou uma grande quantidade de substâncias lançadas aos rios e oceanos. A preocupação com a destruição da flora, da fauna e do aspecto paisagístico dos sistemas aquáticos foi responsável pelo surgimento das estações de tratamento de esgotos que nos dias atuais são essenciais para a manutenção da vida nos rios.

Na realidade brasileira, o tratamento da água de consumo ocorre por quase toda a extensão do país, porém poucas cidades possuem estações de tratamento de esgotos. O descaso é evidenciado na ausência de medidas de controle dos esgotos industriais e as estações de tratamento implantadas que em sua grande maioria são ultrapassadas, já que não conseguem eliminar uma série de substâncias e retiram precariamente outros compostos tóxicos.¹⁴

A preocupação com a qualidade da água não se trata apenas de um aspecto paisagístico ou da morte dos rios, mas de um futuro em que não exista mais água para o consumo que em longo prazo poderá afetar toda uma geração.

A garantia da qualidade baseada em sistemas de tratamento de água, bem projetados e com análises laboratoriais de controle é esperança de vida para milhões de pessoas.

1.1.3 Principais poluentes aquáticos

Poluentes orgânicos biodegradáveis:

A matéria orgânica biodegradável lançada na água será degradada pelos organismos decompositores presentes no meio aquático. Existem duas maneiras desses compostos, constituídos principalmente por proteínas, carboidratos e gorduras, serem degradados:

- Se houver oxigênio (decomposição aeróbia)
- Se não houver oxigênio (decomposição anaeróbia)

Portanto, a presença de matéria orgânica biodegradável no meio aquático pode causar a destruição da fauna ictiológica e de outras espécies aeróbias em razão de consumo do oxigênio dissolvido pelos microorganismos decompositores.²

Poluentes orgânicos recalcitrantes ou refratários:

Muitos compostos orgânicos não são biodegradáveis ou sua taxa de biodegradação é muito lenta. Tais compostos também recebem a denominação de recalcitrantes ou refratários. O impacto introduzido por compostos orgânicos desse tipo está associado à sua toxicidade, e não ao consumo de oxigênio utilizado para sua decomposição.

Alguns desses compostos encontram-se no meio aquático em concentrações que não são perigosas ou tóxicas. No entanto, em consequência do fenômeno da bioacumulação, sua concentração no tecido dos organismos vivos pode ser relativamente alta, caso eles não possuam mecanismos metabólicos que eliminem tais compostos após sua ingestão. São exemplos de compostos desta natureza, os defensivos agrícolas, alguns detergentes sintéticos e o petróleo.²

Organismos patogênicos:

Embora se saiba há muito tempo que a água pode ser responsável pela transmissão de um grande número de doenças, é ainda enorme o número de pessoas por elas afetadas, principalmente nas regiões menos desenvolvidas, onde o saneamento básico é precário ou mesmo inexistente. Estas doenças podem causar incapacitação temporária ou mesmo a morte, sendo responsáveis por boa parte das ocupações de leitos hospitalares e pela diminuição da qualidade de vida destas pessoas.

As classes de organismos patogênicos mais comuns e algumas doenças transmitidas pela água contaminada e pelo esgoto ao homem são:

- *Bactérias*: responsáveis pela transmissão de doenças, como a leptospirose, a febre tifóide, a cólera etc;
- *Vírus*: responsáveis pela transmissão de doenças, como a hepatite infecciosa e a poliomielite;
- *Protozoários*: responsáveis pela transmissão de doenças, como a amebíase e a giardíase; e
- *Helminhos*: responsáveis pela transmissão de doenças, como a esquistossomose e a ascaridíase.²

Metais:

Uma grande quantidade de íons metálicos é essencial ao bom funcionamento dos organismos. Muitos metais têm importância fundamental reconhecida no ser humano, como o sódio, cálcio, potássio, manganês, ferro, cobalto, molibdênio, cobre e zinco. O cobre e zinco, por exemplo, compõem o sistema doador de elétrons nos complexos enzimáticos.

Os metais podem ser solubilizados pela água e podem gerar danos à saúde em função da quantidade ingerida, devido a sua toxicidade, ou de seus potenciais carcinogênicos, mutagênicos ou teratogênicos². A introdução de metais no organismo humano através da cadeia alimentar pode causar inúmeras doenças, já que apresentam efeito cumulativo, podendo causar a morte.¹⁵

A ingestão excessiva desses metais essenciais é considerada tóxica, quando ultrapassa os níveis de concentração normais aos seres vivos. Estudos relativos à toxicidade dos metais pesados indicam que as situações de carência levam à deficiência deste metal no organismo. A suplementação adequada resulta em ótimas condições para o organismo, já o excesso resultaria em efeitos tóxicos e até mesmo à morte. A grande preocupação com os metais é devida às grandes quantidades lançadas diariamente aos mananciais por residências e principalmente por indústrias. O desenvolvimento de técnicas de remoção eficaz de metais dos esgotos é uma batalha ainda a ser vencida.

A presença de alguns metais em água, em baixas concentrações pode ser benéfica para animais e plantas, porém em concentrações mais elevadas, esses metais podem tornar-se venenosos aos organismos vivos via cadeia alimentar ¹⁶.(figura 2).

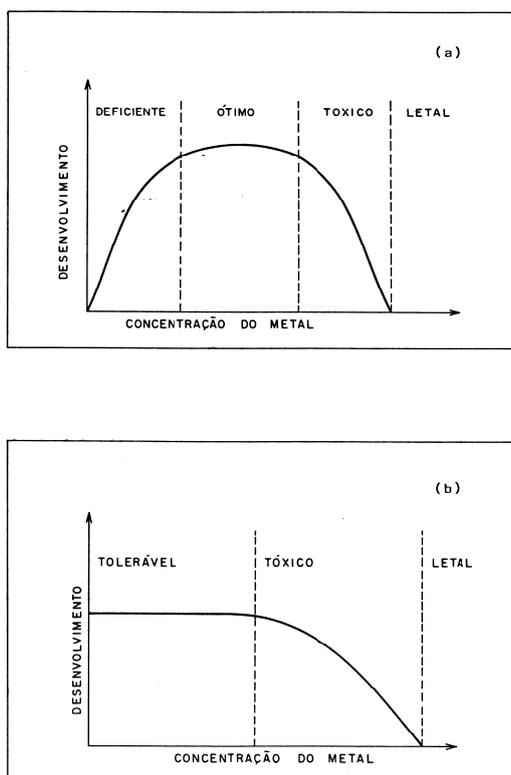


Figura 2 - Correlação entre o desenvolvimento do organismo e a concentração do metal. a) Comportamento do metal essencial. b) Comportamento do metal não essencial. ^{17,18}

Os metais pesados representam um grupo de poluentes que requer um tratamento especial, pois não são degradados biologicamente nem quimicamente. Ao contrário, são acumulados e podem-se tornar mais nocivos quando reagem com alguns componentes do solo ou de sedimentos.¹⁹

A mobilidade dos metais pesados poluentes depende de uma maior ou menor rede de complexidade das interações existentes entre uma reação química heterogênea e aquosa, assim como, dos fenômenos de coagulação e floculação da partícula. Hidrólises e complexação dissolvida tendem a aumentar a solubilidade dos metais pesados enquanto precipitação e adsorção vão atrasar a disponibilidade e o transporte de metais (Figura 3). A distribuição de um metal entre estas várias possibilidades de espécies é o resultado de uma série de reações químicas heterogêneas e dissolvidas.⁷

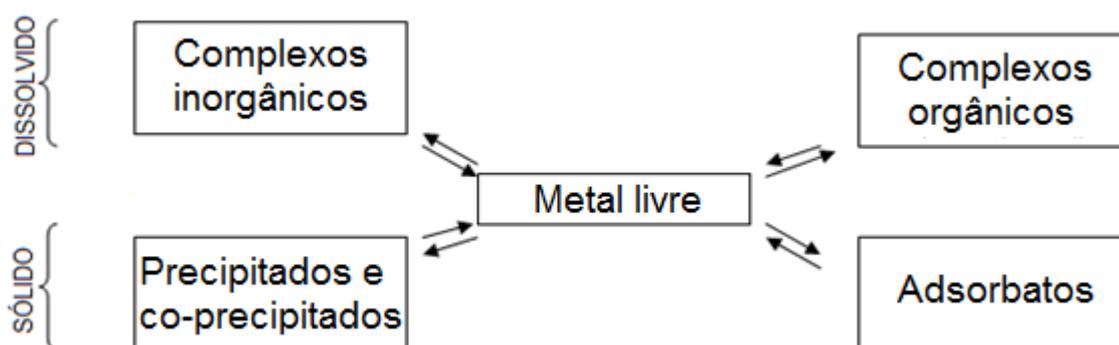


Figura 3. Especiação química dos metais pesados

Metais pesados apresentam alta toxicidade e risco para o meio ambiente e para os seres humanos através da contaminação da água e dos alimentos²⁵⁻²⁷. O desenvolvimento de processos ambientalmente corretos para diminuição de resíduos e efluentes tóxicos vem aumentando devido à pressão da população e das autoridades governamentais sobre as indústrias químicas.²⁸

O crescimento exponencial das atividades industriais e o aumento do uso de inúmeros produtos químicos nas indústrias têm aumentado a poluição ambiental, principalmente nos ecossistemas aquáticos.²⁹⁻³¹

A contaminação de águas brutas com metais tóxicos tem se tornado uma das maiores preocupações para os pesquisadores na área ambiental nos

últimos anos devido à água ter um papel fundamental para os seres humanos e o meio ambiente.³²⁻³⁴

Contaminantes inorgânicos como o arsênio, cádmio, cromo, chumbo e mercúrio não são biodegradáveis e causam doenças e desordens por acumulação em organismos vivos.³⁵⁻³⁷

Entre os íons destes metais tóxicos, o chumbo e o cromo devem ser destacados, devido a presença do Pb(II) e Cr(VI) que são altamente tóxicos, e causam vários problemas a saúde humana como distúrbios renais, hepatite, encefalopatia, anemia, insuficiência pulmonar, lesões nos ossos, hipertensão bem como câncer.^{35,36,38}

A ocorrência do cromo em meio aquático se dá nos estados de oxidação trivalente Cr(III) e hexavalente Cr(VI). Entretanto, o Cr(VI) apresenta significativa toxicidade em níveis mais elevados que nos outros estados de oxidação.³⁹ Este estado de valência tóxico está presente na água na forma de cromato, e principalmente, na forma de dicromato. Neste sentido, a remoção de Cr(VI) da água é de extrema importância na proteção do meio ambiente e da humanidade.

O cromo tem sido introduzido em águas naturais através de vários processos industriais como, por exemplo, a eletroplatação, pintura, processamento do metal, produção de aço, escoamento agrícola, e principalmente através da tintura.⁴⁷⁻⁴⁹

No que diz respeito ao chumbo, as indústrias de pigmentos, mineração, fundição, vidro e principalmente baterias têm gerado altas concentrações de chumbo na água.^{49,50}

Os tratamentos usados para remover estes metais tóxicos de efluentes industriais baseados em resinas de troca iônica, precipitação química e eletroflotação são muito caros.^{35,36,52}

1.2. O Cromo

O cromo ocorre nos estados de oxidação +2, +3 e +6 em água. O estado bivalente é instável com respeito à evolução do hidrogênio, a forma trivalente

tem larga estabilidade, e a forma hexavalente ocorre sob forte condição de oxidação⁸.

O cromo (VI) é hidrolisado extensivamente na água, dando apenas espécies aniônicas ou neutras. As espécies, bem estabelecidas por dados extensivos, são HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Existem algumas evidências da formação de H_2CrO_4 em concentrações relativamente ácidas. Estas espécies de cromo (VI) exibem um intenso espectro de transferência de carga, nos quais estão as bases da maioria dos estudos de equilíbrio. Todos os equilíbrios ocorrem rapidamente, com $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dominante em soluções ácidas em concentrações de Cr(VI) acima de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e CrO_4^{2-} dominante em soluções básicas; H_2CrO_4 é um ácido extremamente forte conforme mostra a tabela 2.⁸

Tabela 2. Entalpia e Entropia para o equilíbrio do Cr(VI) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ⁸

REAÇÕES	MEIO	$\Delta\text{H}(\text{kcal/mol})$	$\Delta\text{S}(\text{cal mol}^{-1}\text{K}^{-1})$
$\text{H}_2\text{CrO}_{4(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCrO}_4^-$	1M (Li)ClO ₄	-8,5	-27,6
$\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$	0	$0,7 \pm 0,4$	-27 ^a
	3M (Na)ClO ₄	$-1,1 \pm 0,1$	-30,6
$2\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	0	$-4,7 \pm 0,3$	-8,8 ^a
	0	$-4,7 \pm 0,5$	-8,8 ^a
	3M (Na)ClO ₄	$-4,8 \pm 0,2$	-6,2

^a Calculado a partir de valores estimados da constante de equilíbrio

Compostos com Cr(VI) são muito mais tóxicos que com Cr(III) devido a sua alta solubilidade e mobilidade em água. Por outro lado, o cromo trivalente é insolúvel e desta forma imóvel nas condições ambientes. As formas mais solúveis, móveis e tóxicas do cromo hexavalente no solo são cromato e dicromato. A forma hexavalente é rapidamente reduzida a cromo trivalente sob condições aeróbicas¹¹. O Cromo tem propriedades benéficas e prejudiciais aos seres humanos. O cromo(III) é um elemento traço essencial no metabolismo do mamífero. Além da insulina, ele é responsável pela redução dos níveis de glicose no sangue, e é usado para controlar certos casos de diabetes.¹⁰

Ele também tem sido utilizado para reduzir níveis de colesterol através da diminuição da concentração de lipoproteínas (más) de baixa densidade LDL no sangue. O Cr(III) é encontrado em uma variedade de alimentos como levedura de cerveja, fígado, queijo, todos os pães de grão, cereais e brócolis. O cromo é clamado por ajudar no desenvolvimento muscular. De fato, suplementos dietéticos contendo picolinato de cromo (sua forma mais solúvel) são muito conhecidos com construtores do corpo. Em contraposição, o Cr(VI) é tóxico em todas as suas rotas de exposição.¹⁰

O potencial de redução em função do pH (Fig.4) apresenta dados do equilíbrio e indica os diferentes estados de oxidação e formas químicas que existem de acordo com as faixas especificadas pelo diagrama.¹⁰

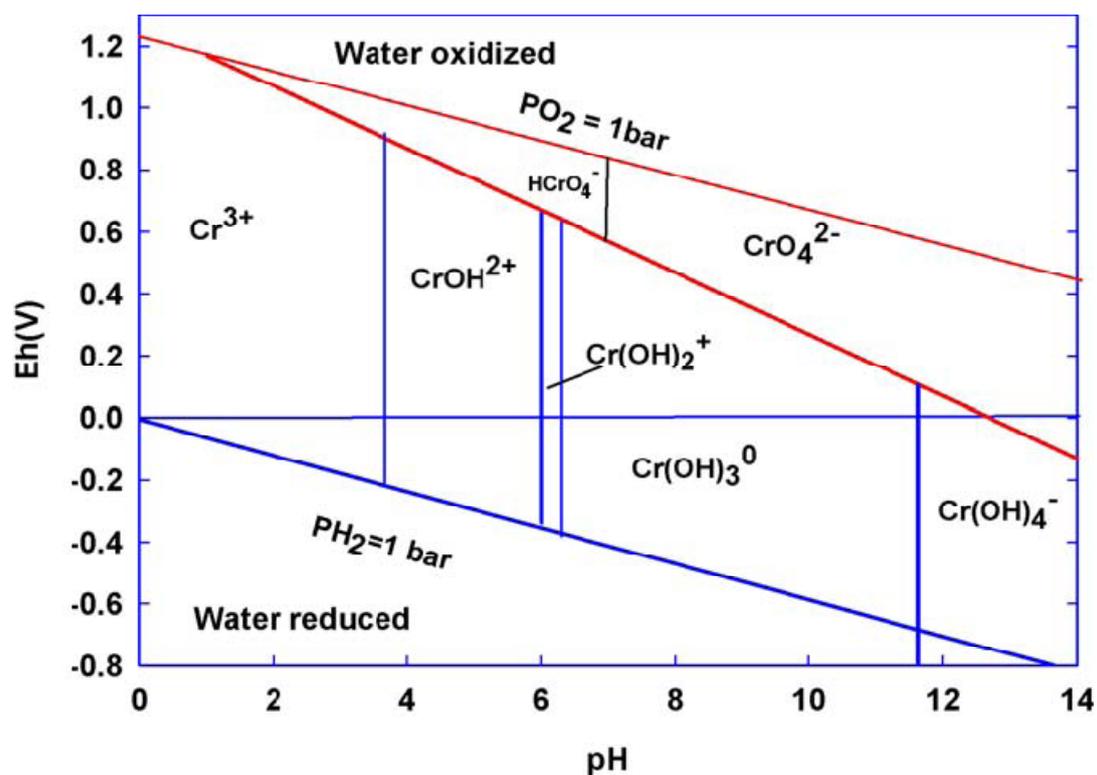


Fig. 4. Diagrama Eh-pH para o Cromo.

A elevação do pH intensifica a hidrólização do cromo, diminuindo a sua solubilidade pela formação de macro-moléculas, resultantes da união dos íons Cr(III) por meio de grupos de hidroxilas.

Cr(III) é o estado de oxidação mais termodinamicamente estável sob condições redutoras (Fig.4). Cr(VI) pode permanecer estável por períodos significativos de tempo. Cr(III) predomina em $\text{pH} < 3,0$. Em $\text{pH} > 3,5$ a hidrólise de Cr(III) em água produz espécies trivalentes de hidróxi-cromos [CrOH^{2+} , Cr(OH)_2^+ , Cr(OH)_3 e Cr(OH)_4^-]. O Cr(OH)_3 é a única espécie sólida que existe como um precipitado amorfo.¹⁰

O cromo hexavalente existe primeiramente como sais de ácido crômico (H_2CrO_4), íon hidrogeno-cromato (HCrO_4^-) e cromato (CrO_4^{2-}), dependendo do pH. H_2CrO_4 predomina em valores de pH menores que 1,0, HCrO_4^- em pHs entre 1,0 e 6,0 e CrO_4^{2-} em pHs acima de 6,0 (Fig.5)¹⁰. O íon dicromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ um dímero do HCrO_4^- menos uma molécula de água, se forma quando a concentração de cromo excede aproximadamente 1g/L.

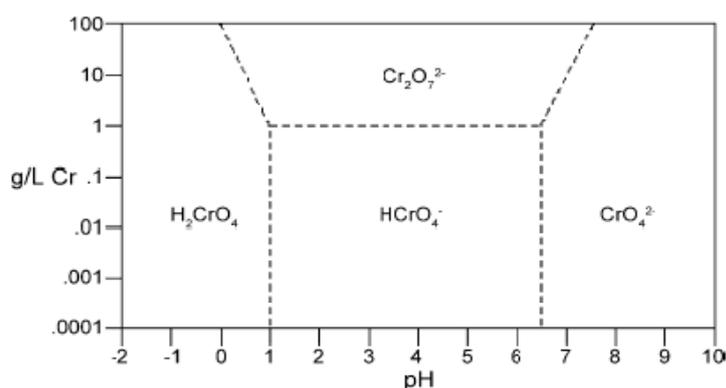


Fig.5. Diagrama de especiação para o Cromo (VI), *Fonte:* Dionex.

Exposição aguda ao Cr(VI) causa náusea, diarreia, danos ao fígado e rins, dermatites, hemorragia interna e problemas respiratórios.¹³ A inalação pode causar intoxicação aguda, irritação e úlcera do septo nasal e sensibilidade respiratória (asma).¹²⁻¹³ A ingestão pode afetar as funções do fígado e rins. Contato com a pele pode resultar em envenenamento sistêmico, ou ainda severas queimaduras, e interferências na cicatrização de cortes e feridas. Se não for tratado de imediato, isto pode se tornar uma úlcera e várias dermatites alérgicas crônicas. Exposição aos olhos pode causar danos permanentes. Compostos de Cromo são largamente usados em processos de cromação, pontas metálicas em fitas magnéticas, pigmentos, curtimento de

couro, proteção de madeira, manufatura de produtos químicos, fabricação de latão, equipamentos elétrico-eletrônicos, catálises etc. Contaminantes oriundos de esgoto industrial rico em íons de metais pesados produzem uma importante questão ambiental.¹⁰

1.3 O Chumbo

Os estados de oxidação 0, +2 e +4 são encontrados para ocorrência de chumbo naturalmente. O mais comum e um dos com comportamento de hidrólise mais complexo é o Pb^{2+} . Pb_3O_4 e PbO_2 existem em ambientes altamente oxidantes. É conhecido que o PbO_2 é altamente insolúvel e que os plumbatos são formados em soluções fortemente básicas. Com os dados de energia livre tabulados por Garrels e Christ (1965) a concentração de Pb^{4+} no equilíbrio com PbO_2 em ácido 1 mol/L deveria ser 10^{-8} M. No entanto, o diagrama de fases construído por Stumm e Morgan (1970) mostra que PbO_2 produzirá Pb^{2+} e O_2 abaixo em pH neutro,



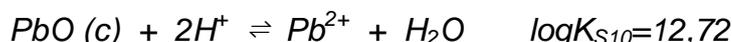
E que as regiões de estabilidade de PbO_2 e Pb_3O_4 são muito estreitas.

O PbO ocorre em duas formas cristalinas: litúrgica (vermelha), forma estável, e massicota (amarela). Existe ainda a forma hidratada, primeiramente reportada por Pleissner (1907), a qual ele determinou a composição $2PbO \cdot H_2O$. No entanto, mais recentemente Todd e Parry (1964) determinaram a composição $2,5PbO \cdot H_2O$. As solubilidades destas substâncias foram determinadas por Randall e Spencer (1928) e por Garret et al. (1939).⁸ Autores mais recentes fizeram medidas em concentrações básicas que se estenderam até 10^{-3} mol/L, e nossos cálculos mostraram que a formação de polímero é esperada nos níveis de chumbo (II) observados. Eles observaram um mínimo na solubilidade do PbO mas não discutiram o pequeno aumento na solubilidade nas concentrações básicas mais baixas. A ocorrência de espécies poliméricas

não interfere, no entanto, com suas avaliações de quociente de equilíbrio para a seguinte reação envolvendo o PbO vermelho:



Desde que estes valores são obtidos a partir da extrapolação das medidas em concentrações altamente básicas. A constante de solubilidade, K_{S10} , a mais corretamente calculada a partir dos dados de energia livre das compilações NBS (NBS 1968) para o PbO vermelho a 25 °C:



A tabela 3 mostra os valores de entalpia e entropia para a hidrólise do Pb^{2+} .

Tabela 3. Entalpia e Entropia do equilíbrio de hidrólise de Pb^{2+} em 3M $NaClO_4$ a 25 °C ($x Pb^{2+} + y H_2O \rightleftharpoons Pb_x(OH)_y^{(2x-y)+} + y H^+$)

x,y	ΔH_{xy} (kcal/mol)	ΔS_{xy} (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)
4,4	20,07 ± 0,12	-20,8 ± 0,8
6,8	49,44 ± 0,08	-27,0 ± 3,1
3,4	26,5 ± 0,8	-15,8 ± 3,8

O comportamento de hidrólise do íon Pb^{2+} tem sido objeto de extensivo trabalho envolvendo um grande número de técnicas físicas e químicas. Este íon é um modelo no qual a identificação das espécies para a maioria das informações é bem consistente. Existem sete espécies $PbOH^+$, $Pb(OH)_2$, $Pb(OH)_3^-$, Pb_2OH^{3+} , $Pb_3(OH)_4^{2+}$, $Pb_4(OH)_4^{4+}$, $Pb_6(OH)_8^{4+}$, PbO vermelho (incluindo o Pb^{2+} não complexado) que existe sob um largo espectro⁸. Suas distribuições são representadas na figura 6.

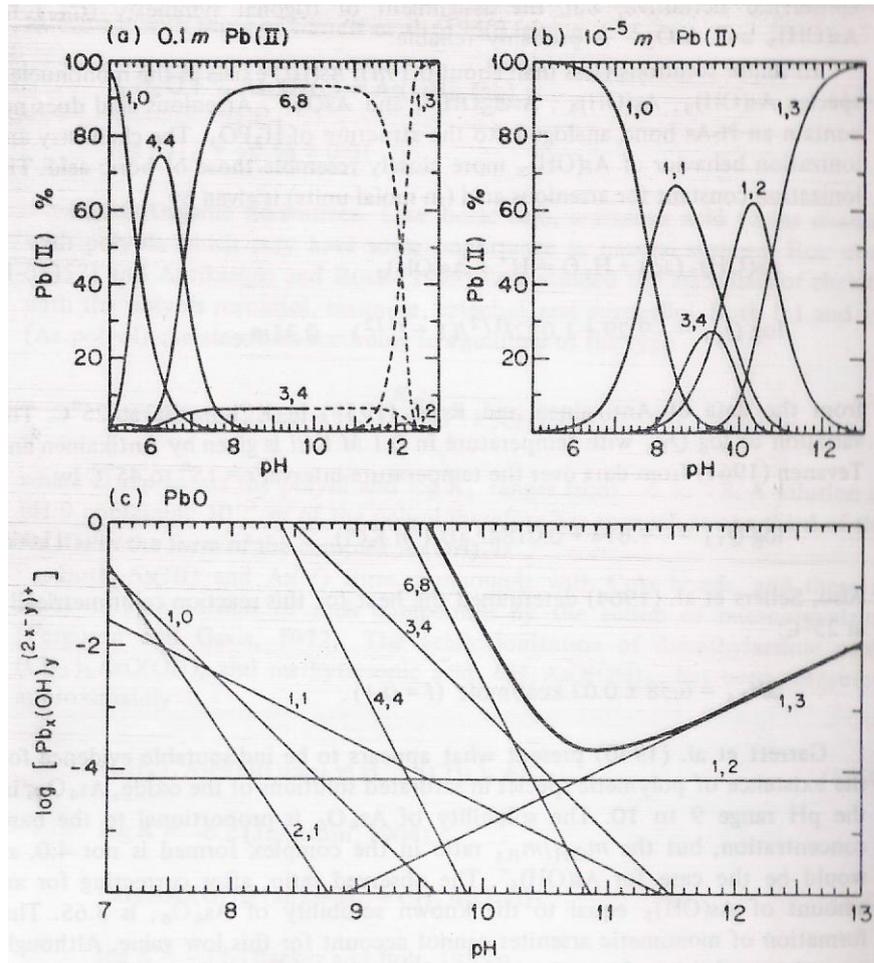


Figura 6 Distribuição dos produtos de hidrólise (x,y) para $l=1m$ e $25^{\circ}C$ em (a) $0,1M$ Pb(II), (b) $10^{-5} M$ Pb(II), e (c) soluções saturadas com PbO. As curvas tracejadas em a e b denotam regiões supersaturadas com respeito ao PbO; a curva pesada em c é a concentração total de Pb(II).⁸

1.4. Remoção de metais da água

Atualmente, os contaminantes inorgânicos, metais, são retirados por precipitação química com $Al(OH)_3$, $CaCO_3$ ou $FeCl_3$. Esses coagulantes formam uma grande quantidade de resíduos. Os resíduos formados são retirados e armazenados, o que requer alto custo de manutenção, incentivando a procura de novos métodos de descontaminação.²⁰

A aplicação de materiais de baixo custo, como sub-produtos de indústrias de móveis, para remoção de contaminantes da água é um dos caminhos para se desenvolver o tratamento de baixo custo para efluentes tóxicos.^{53,54}

A troca de adsorventes alternativos com materiais de baixo custo para substituir adsorventes caros tem se intensificado nos últimos anos. Neste sentido, baixo custo e disponibilidade, materiais naturais tem sido propostos como a quitosana, argilas, ou certos produtos residuais de operações industriais como carvão e óxidos assim como serragem residual.⁴⁶

Vários subprodutos de industriais de móveis e da construção civil, como a serragem, têm baixo ou nenhum valor econômico, e na qual tem sido descartado em grandes quantidades durante anos. Neste sentido, a serragem pode ser usada, como adsorvente para limpar água de contaminantes inorgânicos.^{47,48} Dentre os materiais de baixo custo usados para a remoção de metais tóxicos de efluentes, foram selecionadas as serragens de Ipê, Maçaranduba e Pequiá.

Pequiá (Caryocar spp)

O Pequiá que é da família das Caryocaraceae, é conhecido no Brasil com diversos nomes tais como: amêndoa-de-espinho, grão-de-cavalo, pequiá, pequiá-vermelho e pequiarana. Está árvore ocorre na Amazônia e em algumas regiões do Nordeste brasileiro. Ela é uma madeira pesada com uma densidade de 0,93 g/cm³, porosa, fibras revessas, de alta resistência natural ao ataque de organismos xilófagos. Esta árvore apresenta cerne marrom-pálido-acizentado a marrom-muito-pálido, distinto do alburno branco a amarelo-pálido. A cor do alburno pode ser alterada para cinza-acastanhado-clara, devido ao ataque de fungos. Anéis de crescimento pouco distintos, grã revessa, textura média, brilho ausente e cheiro imperceptível. Ela apresenta a altura de 20-45 m, com tronco de 90-180 cm de diâmetro, com folhas longa-pecioladas, compostas, com folíolos pubescentes na parte superior e glandulosos na inferior, de 6-12 cm de comprimento.

Ela é utilizada principalmente em construções externas, forro, dormentes, postes, estacas, mourões, cruzetas, vigas, caibros, tábuas para assoalhos, construção naval, cavernames e conveses, quilhas, bem como em carrocerias de caminhão. Imagens da árvore de Pequiá e de seu tronco estão representadas na Figura 7.⁵⁴



Figura 7. Imagens da árvore de Pequiá (*Caryocar spp*) e do seu tronco

Maçaranduba (Manilkara spp)

A maçaranduba é da família das Sapotaceae, sendo conhecida no Brasil com diversos nomes tais como: aparaiú, maparajuba-da-várzea, maçaranduba-de-leite, maçarandubinha, maparajuba, paraju e parajuba. Esta árvore ocorre na Amazônia e no estado do Maranhão. A Maçaranduba apresenta a densidade básica igual a $0,83 \text{ g/cm}^3$ e tem como características cerne vermelho-claro, quando recém-cortado, tornando-se vermelho a marron-avermelhado-escuro, distinto do alburno rosado a marron-pálido. Anéis de crescimento distintos, grã direita, textura fina, brilho ausente e cheiro imperceptível. Ela é utilizada principalmente na construção civil e naval, cais

para embarcações, torneados, chapas, instrumentos musicais, assoalhos, carrocerias para caminhões e outros. Imagens da árvore de maçaranduba e de seu tronco são representadas na Figura 8.⁵⁴⁻⁵⁵



Figura 8. Imagens da árvore de Maçaranduba (*Manilkara spp*) e do seu tronco

Ipê (Tabebuia spp)

O ipê é da família das Bignoniaceae, sendo conhecida no Brasil com diversos nomes tais como: ipê-amarelo, ipê-do-cerrado, ipeúva, pau-d'arco, pau`arco-amarelo, peúva, bethabara e lapacho. É encontrado desde a Amazônia, percorrendo todo Nordeste e Centro-Oeste até o Estado de São Paulo. O ipê é uma madeira pesada (densidade 1,08 g/cm³), duríssima, difícil de serrar, ricas em cristais de lapachol, infinitamente durável sob quaisquer condições. A sua madeira tem cerne oliva-amarronzado-escuro ou oliva-escuro, geralmente uniforme, às vezes com reflexos esverdeados devido a presença de substância lapachol; distinto do alburno amarelo-pálido. Grã reversa, textura média, brilho moderado ou ausente, dependendo da espécie, cheiro característico e gosto indistinto. A sua árvore apresenta altura de 8-10

m, com tronco de 60-80 cm de diâmetro. Folhas compostas 5-folioladas (eventualmente 4); folíolos glabros ou pubescentes, de 6-17 cm de comprimento por 3-7 cm de largura. O Ipê é utilizado principalmente em construções internas, instrumentos musicais, marcenaria, construção civil e naval, dormentes, faqueados decorativos, móveis de luxo, objetos tor-neados, ebanisteria, tacos de assoalhos, cabos de talheres, portas, molduras de janelas e outros. Imagens da árvore de ipê e de seu tronco são representadas na Figura 9.⁵⁴



Figura 9. Imagens da árvore de Ipê (*Tabebuia spp*) e do seu tronco

2. Objetivos

O objetivo desta dissertação é a aplicação das serragens das madeiras Pequiá (*Caryocar* spp.), *Maçaranduba* (*Manilkara* spp.) e Ipê (*Tabebuia* spp.) na adsorção dos metais tóxicos Cr(VI) e Pb(II). Assim como, um entendimento das propriedades termoquímicas das interações de adsorção na interface sólido/líquido, e a aplicação destes materiais na remoção de contaminantes em efluentes de curtumes e de indústrias de baterias.

Neste contexto, têm-se como objetivos específicos:

- i) Determinar o efeito do pH nas soluções de Cr(VI) e Pb(II) contendo serragens de Pequiá (*Caryocar* spp.), *Maçaranduba* (*Manilkara* spp.) e Ipê (*Tabebuia* spp.)
- ii) Obter as isotermas de adsorção do Cr(VI) e Pb(II) nas serragens de Pequiá (*Caryocar* spp.), *Maçaranduba* (*Manilkara* spp.); e Ipê (*Tabebuia* spp.).
- iii) Determinar a entalpia, entropia e energia livre de Gibbs dos processos de adsorção.
- iv) Determinar as quantidades de metais em efluentes de curtume e indústrias de baterias.
- v) Aplicar as serragens das madeiras Pequiá (*Caryocar* spp.), *Maçaranduba* (*Manilkara* spp.) e Ipê (*Tabebuia* spp.) na remoção de Cr(VI) de efluentes de curtume.
- vi) Aplicar as serragens das madeiras Pequiá (*Caryocar* spp.), *Maçaranduba* (*Manilkara* spp.) e Ipê (*Tabebuia* spp.) na remoção de Pb(II) de efluentes de indústria de baterias automotivas.

3. Experimentos

3.1. Reagentes

Amostras de serragem brasileira de Pequiá (*Caryocar* spp.), Maçaranduba (*Manilkara* spp.) e Ipê (*Tabebuia* spp.) foram obtidas do Rancho da Cabocla Sawmill Ltda na cidade de Santarém-PA. As serragens adsorventes foram granuladas e peneiradas com tamanhos médios menores que 2,5 mm de acordo com método ASTM D4749⁴⁰.

Dicromato de potássio $K_2Cr_2O_7$ (Vetec), ácido clorídrico HCl (Vetec), hidróxido de Sódio NaOH (Vetec) e $Pb(NO_3)_2$ (Vetec) foram utilizados nos experimentos sem nenhuma purificação.

Amostras de efluentes de curtume foram coletados em um curtume da região metropolitana de Porto Alegre-RS, o qual foi coletado em frascos de vidro, e armazenados no refrigerador a temperatura de 4 °C.

A amostra de efluentes foi coletada em uma indústria de baterias localizadas no distrito federal, Brasil. As amostras de efluentes foram coletadas em garrafas de vidro e armazenadas no refrigerador a temperatura de 4°C.

3.2. Efeito do pH na adsorção

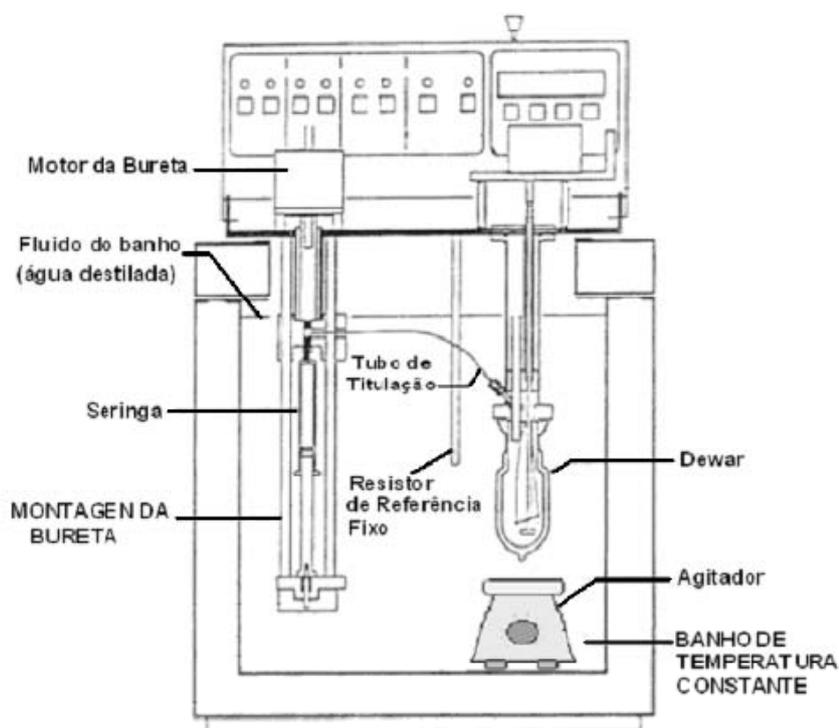
O melhor valor de pH foi determinado da seguinte forma: 50,0 mg de serragem das madeiras Pequiá (*Caryocar* spp.), Maçaranduba (*Manilkara* spp.) e Ipê (*Tabebuia* spp.) foram suspensas em 50,0 mL de solução aquosa de $K_2Cr_2O_7$ ou de $Pb(NO_3)_2$ com pH variando de 1 a 12 controlados por tampões Clark/Lubs. A quantidade de íon metálico adsorvido foi determinada pela diferença de concentração do íon metálico medida por espectrometria de absorção atômica usando um instrumento Buck modelo A-200 nas amostras aquosas antes e depois do tratamento com serragem. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

3.3. Adsorção de íons metálicos

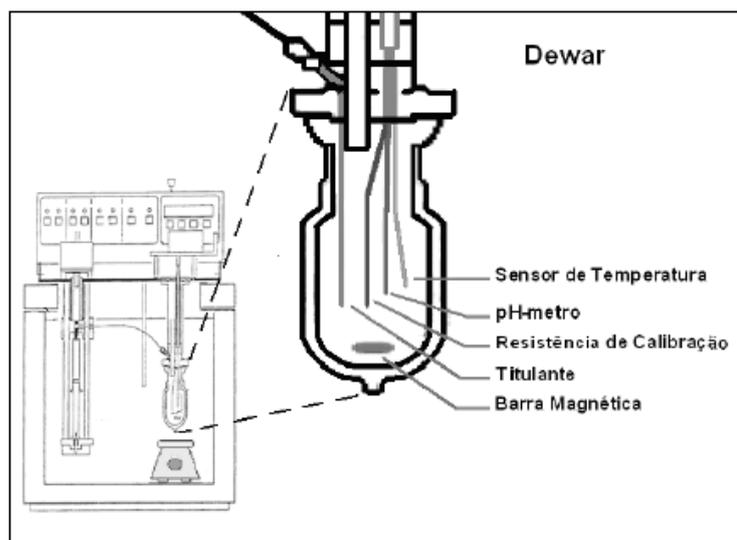
O processo de adsorção foi seguido de extração em solução aquosa de $K_2Cr_2O_7$ ou $Pb(NO_3)_2$ com pH controlado igual a 5 a temperatura de 298 ± 1 K. Para este processo uma série de amostras de 25,0 mg de serragem das madeiras Pequiá (*Caryocar* spp.), Maçaranduba (*Manilkara* spp.) e Ipê (*Tabebuia* spp.) foram suspensas em 50 mL de soluções aquosas de $K_2Cr_2O_7$ ou $Pb(NO_3)_2$ em diferentes concentrações, variando de zero a $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

3.4. Titulações calorimétricas

A adsorção de Cr(VI) por amostras de serragens das madeiras de Pequiá (*Caryocar* spp.), Maçaranduba (*Manilkara* spp.) e Ipê (*Tabebuia* spp.) foram seguidas calorimetricamente por titulação usando um calorímetro isoperibólico CSC modelo ISC 4300, cujos detalhes estão esquematizados na Figura 10.



A



B

Figura 10. Representação do calorímetro (A) e detalhes do dewar (B).

Em um experimento típico, 50,0 mg de serragem foi suspensa em 50,0 mL de água, equilibrados a temperatura de $25 \pm 0,02$ °C, e titulados com solução aquosa de $K_2Cr_2O_7$ ou de $Pb(NO_3)_2$ $0,50$ mol L^{-1} . As adições foram feitas automaticamente pelo aparelho em intervalos de 10 min.

O calor liberado/absorvido de adsorção em cada ponto da titulação foi obtido através da calibração elétrica do calorímetro onde, um sinal elétrico conhecido é gerado à resistência para o aquecimento da solução dentro do Dewar, com a variação da temperatura medida é calculada a energia equivalente do sistema em J °C $^{-1}$.

3.5. Tratamento de efluentes

Os metais contidos nos efluentes de indústrias de baterias foram determinados por um espectrômetro de emissão com plasma induzido acoplado ICP-OES Varian Liberty RL Série II.

A remoção de Cr(VI) de efluente de curtume foi realizada em pH=4,6 (pH do efluente de curtume) a 25 °C.

A remoção de metais de efluentes de indústrias de baterias foi realizada em pH=4,2 (pH dos efluentes das indústrias de bateria) a temperatura de 25 °C.

Durante o tratamento de efluentes com amostras de serragem, 100 mL de efluentes de curtume foram arrastados mecanicamente com 5 g de amostras de serragem durante 24 h a 25 °C. A solução foi decantada, e a parte limpa foi coletada e analisada. A quantidade de Cr(VI) no efluente de curtume antes e depois do tratamento com serragem foi quantificada por espectrometria de adsorção atômica usando um espectrômetro de emissão com plasma induzido acoplado ICP-OES Varian Liberty RL Série II.

Os metais contidos nos efluentes de indústrias de baterias foram determinados por espectrometria de emissão atômica acoplada com plasma induzido (ICP-OES) usando um espectrômetro Varian Liberty RL Série II. A remoção destes metais foi seguida de extração com pH=4,2 (pH dos efluentes das indústrias de bateria) a temperatura de 25 °C.

Durante o tratamento de efluentes com amostras de serragem das madeiras de Pequiá, Maçaranduba e Ipê, 100 mL de efluentes foram agitados magneticamente com 5 g de serragem durante 24 h a temperatura de 25 °C. As soluções foram decantadas e as quantidades de metais foram analisadas por ICP-OES.

No caso do efluente de indústria de bateria, o tratamento foi repetido por mais uma vez para a diminuição dos níveis de Pb(II) de acordo com os limites padrões brasileiros, mantendo-se as mesmas condições descritas acima e utilizando serragem nova no procedimento de agitação com o efluente.

4. Resultados

4.1. Isotermas de adsorção

Todos os dados obtidos neste trabalho foram ajustados a isoterma de Langmuir modificada, a qual assume que todos os sítios de adsorção são equivalentes e a superfície é uniforme. A adsorção é limitada a uma monocamada e a capacidade de uma molécula ser adsorvida em um determinado sítio não depende da ocupação dos sítios vizinhos.

O processo de adsorção em soluções diluídas, sob temperatura e pressão constante⁹, pode ser descrita como:



sendo que A_{sol} é o soluto em solução, B_{ads} corresponde ao solvente adsorvido, A_{ads} corresponde ao soluto adsorvido e B_{sol} é referente ao solvente na solução.⁹

Para um determinado sistema, N_1 e N_2 são as frações molares do solvente e do soluto na solução, respectivamente. No processo de adsorção N_{s1} e N_{s2} são as frações molares do solvente e soluto na superfície do adsorvente.⁹ Desta forma, a constante de equilíbrio K para a adsorção pode ser descrita:

$$k = \frac{N_{s2} \cdot N_1}{N_{s1} \cdot N_2} \quad (2)$$

Considerando que $N_{s1} + N_{s2} = 1$, a equação pode ser rearranjada da seguinte forma:

$$\frac{N_{s2}}{1 - N_{s2}} = k \frac{N_2}{N_1} \quad (3)$$

Como N_{s2} corresponde a N_f/N_s (N_f é a quantidade em moles do soluto adsorvido e N_s é o número de sítios de adsorção), que equivale a capacidade

máxima de adsorção para a formação de uma monocamada de adsorbato. A equação 2 pode ser reescrita em termos de atividade do solvente e do soluto, sendo a_1 a atividade do solvente e a_2 a atividade do soluto.⁹ Porém, para uma solução diluída considera-se a_1 constante, assim, a equação pode ser reescrita em termos de $b=k/a_1$:

$$N_f = \frac{N_s \cdot b \cdot a_2}{1 + b \cdot a_2} \quad (4)$$

A atividade a_2 pode ser substituída por C_s que corresponde a concentração do soluto em equilíbrio.⁹

Assim a equação 4 pode ser escrita como:

$$N_f = \frac{N_s \cdot b \cdot C_s}{1 + b \cdot C_s} \quad (5)$$

Desenvolvendo a equação, obtém-se a forma linearizada da isoterma de Langmuir:

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{1}{N_s \cdot K} + \frac{C_s}{N_s} \quad (6)$$

Em que N_f é a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorbente (mol g^{-1}), C_s corresponde à concentração de soluto em equilíbrio (mol L^{-1}), N_s é a capacidade máxima de adsorbato por grama de adsorbente (mol g^{-1}) e K é a constante de equilíbrio.⁹

Em baixas concentrações deve-se esperar uma proporcionalidade de N_f e C_s . Porém, à medida que C_s aumenta, N_f tende a um valor constante, pois nessa situação os sítios de adsorção encontram-se saturados com o adsorbato.

4.2. Efeito do pH na adsorção do Cr(VI) e do Pb(II) pelas serragens das madeiras de Pequiá, Maçaranduba e Ipê

A capacidade das serragens das madeiras de Pequiá, Maçaranduba e Ipê de remoção dos metais Cr(VI) e Pb(II) da água foi acompanhada pelas isotermas de adsorção. Em condições de equilíbrio, os processos de troca ocorridos na interface sólido/líquido podem ser caracterizados pelo número de mols adsorvido (N_f) por grama de material sólido.

Este valor foi calculado pelo número de moles inicial de cátions (n_i) e estes em condições de equilíbrio (n_s) para uma dada massa (m) de adsorvente em gramas⁴¹⁻⁴⁵, através da aplicação da equação 7:

$$N_f = \frac{n_i - n_s}{m} \quad (7)$$

O efeito dos valores de pH na adsorção de Cr(VI) e do Pb(II) pelas amostras de serragem das madeiras Pequiá, Maçaranduba e Ipê foi obtido e estão apresentados nas Figuras 11 e 12.

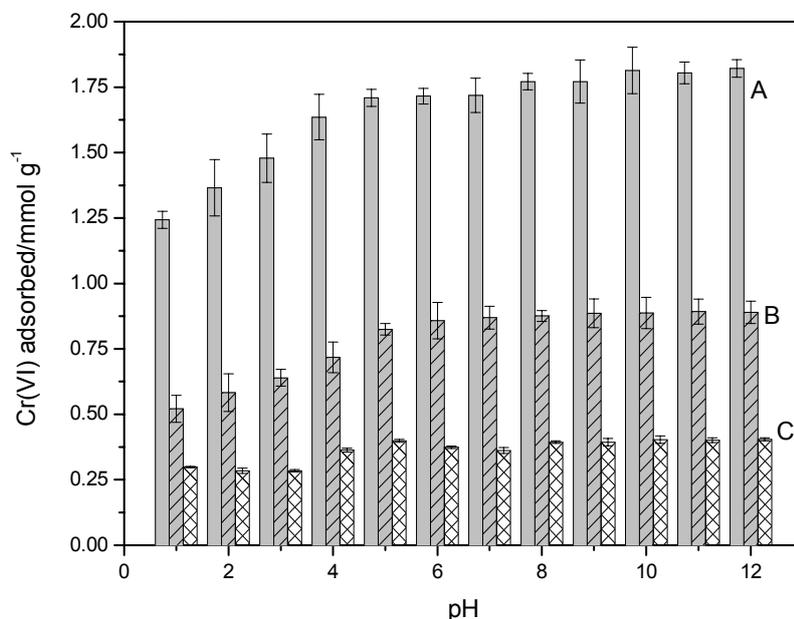


Fig. 11. Efeito do pH na adsorção de Cr(VI) pelas serragens das madeiras de *Tabebuia* spp. (A), *Manilkara* spp. (B) e *Caryocar* spp. (C).

A Figura 11 mostra claramente que o Ipê adsorve muito mais Cr(VI) que a Maçaranduba, a qual adsorveu muito mais que o Pequiá em qualquer faixa de pH. Também pode ser observado que a adsorção de Cr(VI) aumenta com o aumento de pH, tornando-se constante a partir de pH 5.

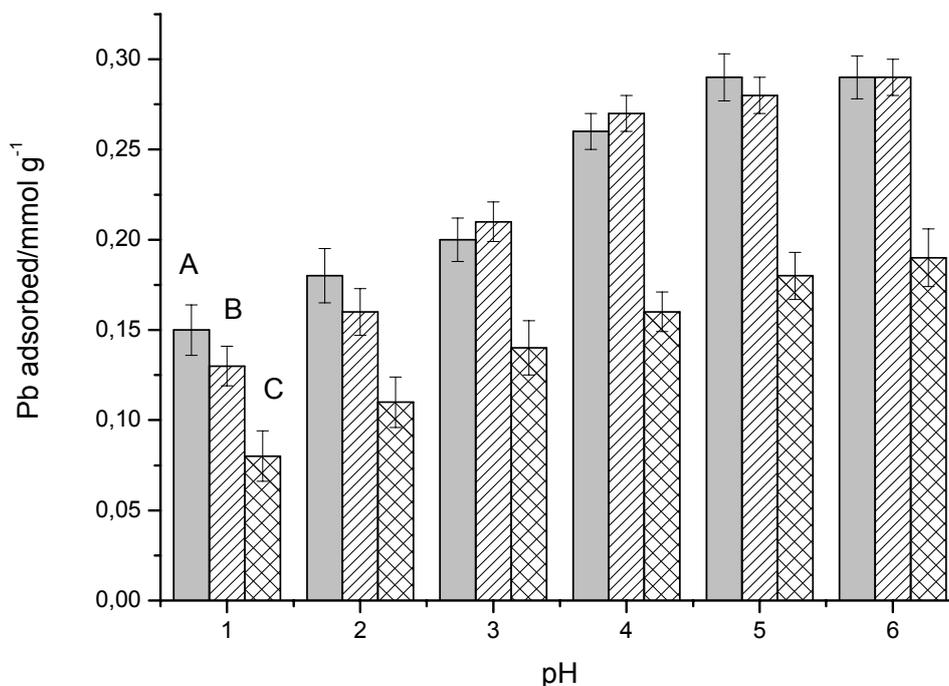


Fig. 12. Efeito do pH na adsorção de Pb(II) pelas serragens das madeiras de *Tabebuia* spp. (A), *Manilkara* spp. (B) e *Caryocar* spp. (C).

A Fig.12 mostra que a adsorção do Pb(II) aumenta com o aumento de pH. Também pode ser observado que o Ipê e a Maçaranduba apresentam praticamente a mesma capacidade adsorptiva em todos os valores de pH, enquanto o Pequiá adsorve menos Pb(II) que as outras madeiras em qualquer faixa de pH.

4.3. Isotermas de Adsorção do Cr(VI) e do Pb(II) pelas serragens das madeiras de Pequiá, Maçaranduba e Ipê.

O perfil obtido pelas isotermas de adsorção de Cr(VI) e Pb(II) representadas pelo número de moles adsorvidos (N_f), versus o número de

moles no equilíbrio por volume de solução (C_s) nas diferentes madeiras estão apresentados nas Figuras 13 a 18.

Todos os processos adsorptivos foram ajustados ao modelo de Langmuir modificado conforme a equação 6.

As Figuras 13 a 15 mostram a adsorção do Cr(VI) nas serragens de Pequiá, Maçaranduba e Ipê, e as respectivas linearizações através da aplicação a isoterma de Langmuir. Estes gráficos mostram claramente que o Pequiá adsorve Cr(VI) muito menos que a Maçaranduba, a qual adsorve muito menos que o Ipê. Os gráficos de 16 a 18 mostram que Pequiá adsorve menos Pb(II) que a Maçaranduba e o Ipê, os quais apresentam um comportamento de adsorção similar para o Pb(II).

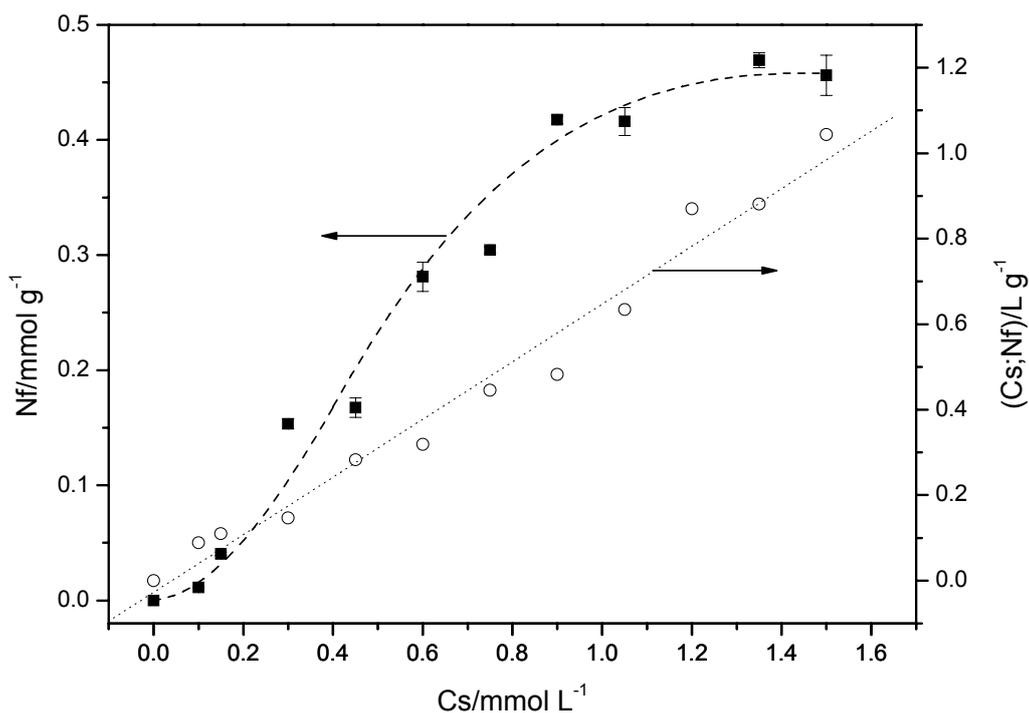


Fig. 13 Isothermas de adsorção de soluções aquosas de $K_2Cr_2O_7$ para serragem de Pequiá (*Caryocar* spp.) a 298 ± 1 K(■), e a forma linearizada de isoterma de adsorção (o).

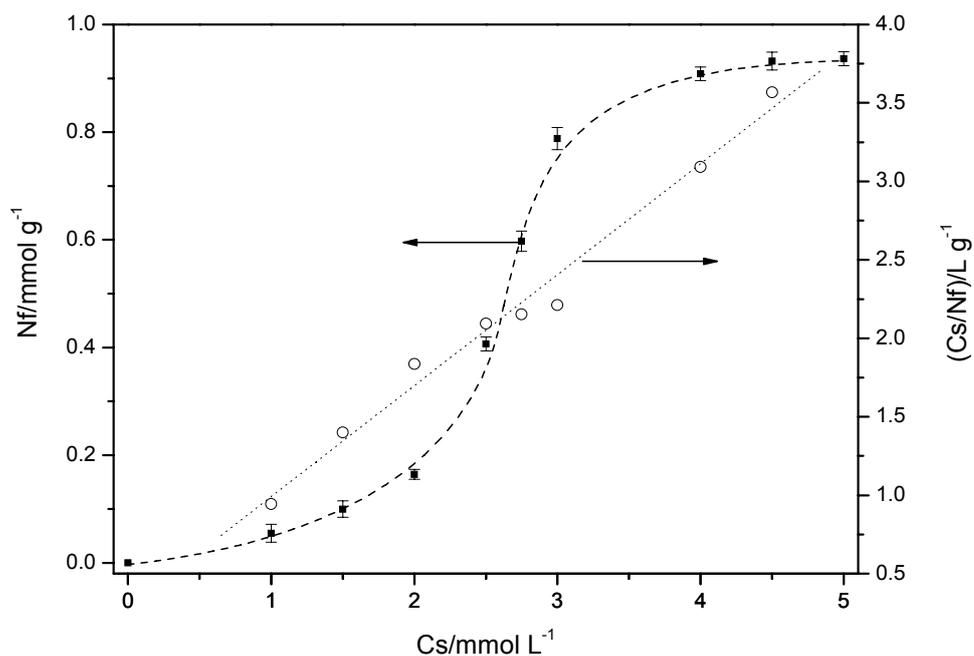


Fig. 14 Isothermas de adsorção de soluções aquosas de $K_2Cr_2O_7$ para serragem de Maçaranduba (*Manilkara* spp.) a 298 ± 1 K(■), e a forma linearizada de isoterma de adsorção (o).

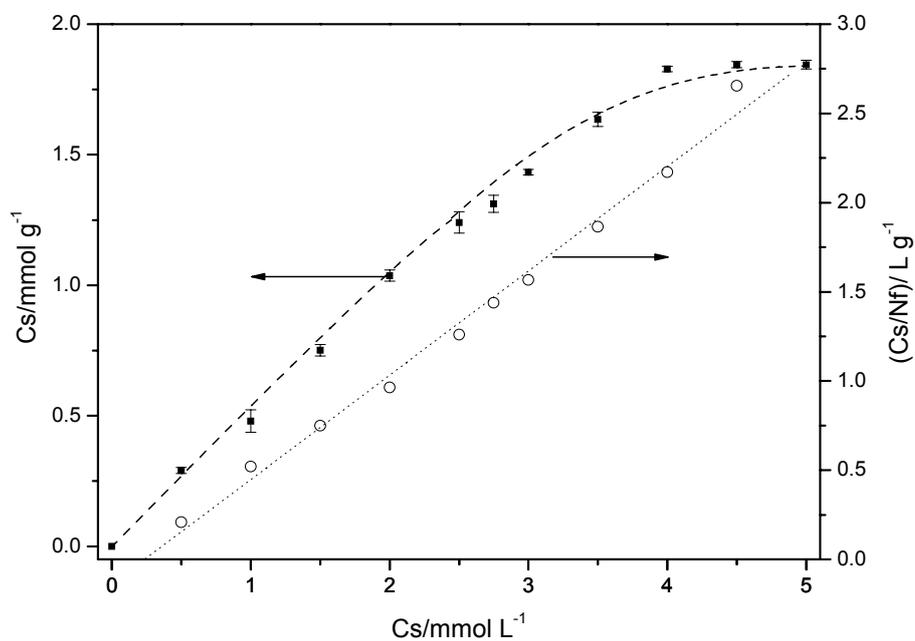


Fig. 15 Isothermas de adsorção de soluções aquosas de $K_2Cr_2O_7$ para serragem de Ipê (*Tabebuia* spp.) a 298 ± 1 K(■), e a forma linearizada de isoterma de adsorção (o).

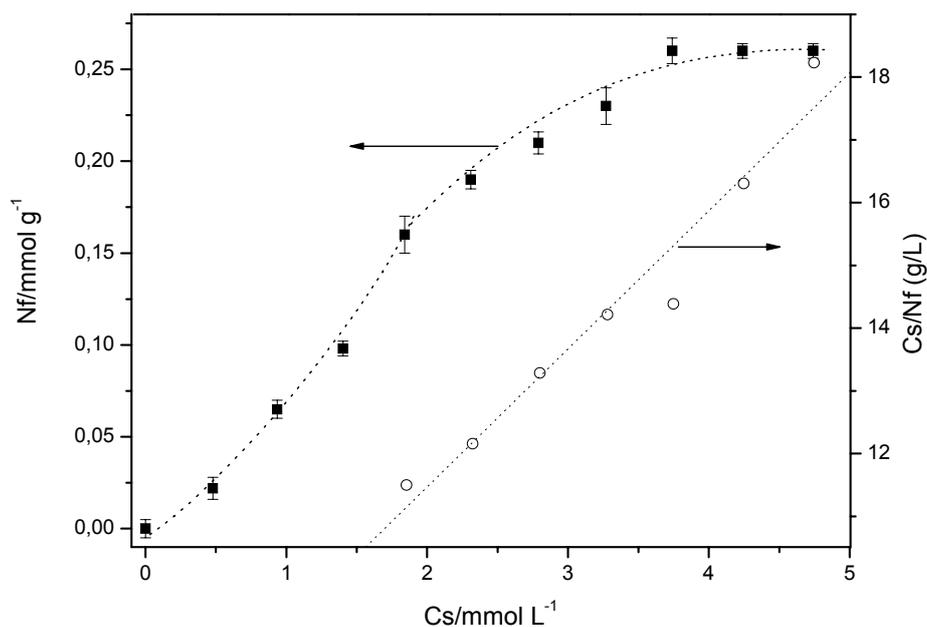


Fig. 16 Isothermas de adsorção de soluções aquosas de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ para serragem de Pequiá (*Caryocar* spp.) a 298 ± 1 K(■), e a forma linearizada de isoterma de adsorção (○).

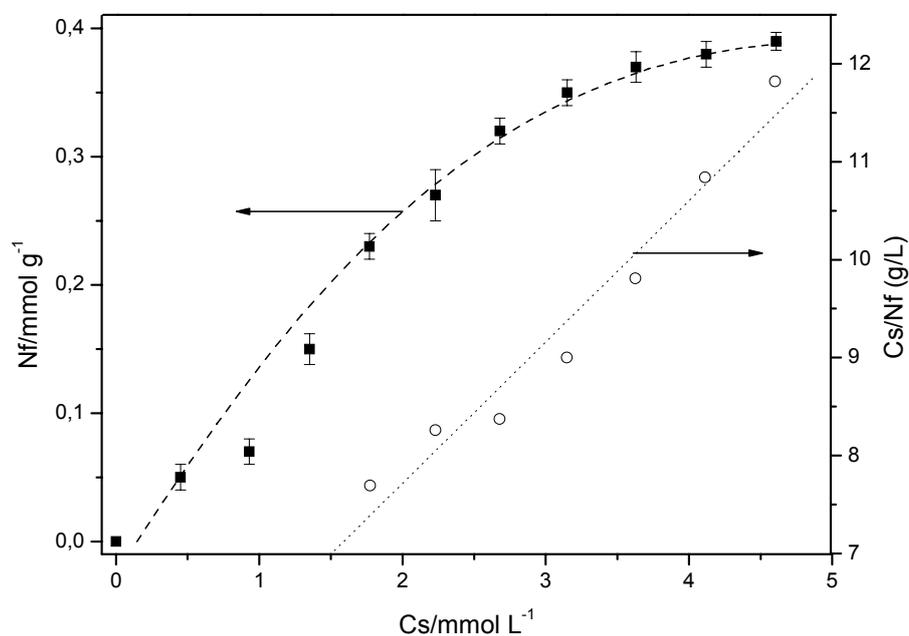


Fig. 17 Isothermas de adsorção de soluções aquosas de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ para serragem de Maçaranduba (*Manilkara* spp.) a 298 ± 1 K(■), e a forma linearizada de isoterma de adsorção (○).

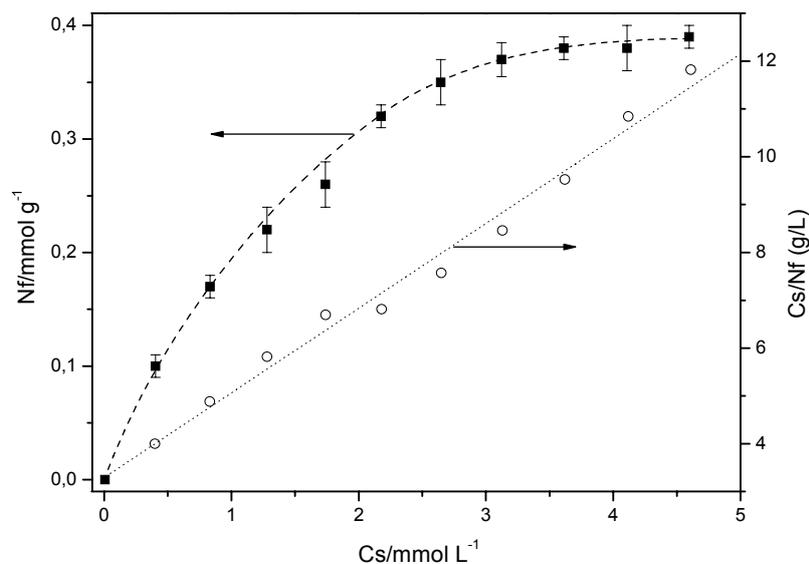


Fig. 18 Isothermas de adsorção de soluções aquosas de $Pb(NO_3)_2$ para serragem de Ipê (*Tabebuia* spp.) a 298 ± 1 K(■), e a forma linearizada de isoterma de adsorção (o).

Outro detalhe que deve ser observado é que as madeiras tem muito menos afinidade pelo Pb(II) do que pelo Cr(VI), visto que estas serragens adsorveram muito mais Cr(VI) que Pb(II). Os dados obtidos nos ensaios de adsorção estão na Tabela 4.

Tabela 4. Número máximo de mols adsorvido, N_s , a constante de equilíbrio, K , e os dados termodinâmicos, ΔH , ΔG e ΔS , para a adsorção de Cr(VI) e de Pb(II) *Tabebuia* spp.; *Manilkara* spp.; e *Caryocar* spp. a uma temperatura de 298.15 ± 0.02 K

Cr(VI)	<i>Caryocar</i> spp.	<i>Manilkara</i> spp.	<i>Tabebuia</i> spp.
$N_s/\text{mmol g}^{-1}$	$0,68 \pm 0,05$	$1,22 \pm 0,16$	$3,23 \pm 0,26$
$N_s/\text{mg g}^{-1}$	$35,39 \pm 2,61$	$63,67 \pm 8,35$	$168,57 \pm 13,57$
K	$1,045 \pm 0,033$	$1,174 \pm 0,28$	$1,18 \pm 0,29$
$\Delta G/\text{kJ mol}^{-1}$	$-0,11 \pm 0,01$	$-0,40 \pm 0,01$	$-1,37 \pm 0,07$
$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$	$-3,62 \pm 0,22$	$-4,17 \pm 0,23$	$-3,85 \pm 0,25$
$\Delta S/\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	12 ± 1	13 ± 1	8 ± 1

Pb(II)

$N_S/\text{mmol g}^{-1}$	$0,43 \pm 0,04$	$0,70 \pm 0,06$	$0,56 \pm 0,04$
$N_S/\text{mg g}^{-1}$	$89,10 \pm 8,28$	$145,04 \pm 12,43$	$95,31 \pm 8,28$
K	323 ± 29	371 ± 33	539 ± 32
$\Delta G/\text{kJ mol}^{-1}$	$-14,32 \pm 1,28$	$-14,66 \pm 1,32$	$-15,59 \pm 0,94$
$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$	$-1,99 \pm 0,11$	$-3,20 \pm 0,21$	$-2,27 \pm 0,11$
$\Delta S/\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	14 ± 2	15 ± 2	16 ± 2

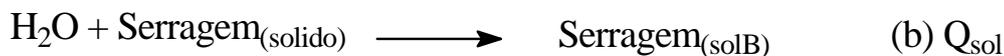
A partir da linearização a capacidade máxima de retenção (N_S) para cada interação serragem-cátion pode ser obtida. Desta forma, através da aplicação da equação de Langmuir modificada, os valores de N_S foram calculados a partir do coeficiente angular e K a partir do coeficiente linear da linha reta. A partir destes valores, foram calculadas a energia livre de Gibbs, ΔG , para todos os processos adsorptivos através da equação 8. Todos os resultados de ΔG foram negativos, mostrando que os processos de adsorção foram espontâneos conforme os dados apresentados na Tabela 4.

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (8)$$

Onde R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta em Kelvin.

4.4. Estudo termodinâmico das interações na interface sólido/líquido

Para se obter os dados termodinâmicos, foi necessária a montagem de um ciclo termodinâmico para determinar a entalpia da reação de adsorção dos metais nas serragens das madeiras Pequiá, Maçaranduba, Ipê.



Assim, foram realizadas três titulações calorimétricas distintas: uma para determinar o calor de diluição da solução contendo Cr(VI) ou Pb(II) (Q_{dil}), uma para determinar a entalpia de molhação da serragem (Q_{sol}), e uma titulação para determinar as interações dos metais com as serragens (Q_{tit}). Assim, o calor de adsorção foi determinado através da equação 9.

$$\Sigma Q_{\text{ads}} = \Sigma Q_{\text{tit}} + \Sigma Q_{\text{sol}} - \Sigma Q_{\text{dil}} \quad (9)$$

Como o calor de molhação (Q_{sol}) foi nulo para todas as serragens, então a equação foi resumida para a equação 10.

$$\Sigma Q_{\text{ads}} = \Sigma Q_{\text{tit}} - \Sigma Q_{\text{dil}} \quad (10)$$

Os valores de Q obtidos através da titulação termodinâmica para todas as interações existentes entre Cr(VI) ou Pb(II) e as amostras de serragem na interface sólido/líquido estão ilustrados nas Figuras 19 e 20. Pode ser observado nessas figuras que todas as interações apresentaram valores negativos, ou seja estas adsorções são processos exotérmicos.

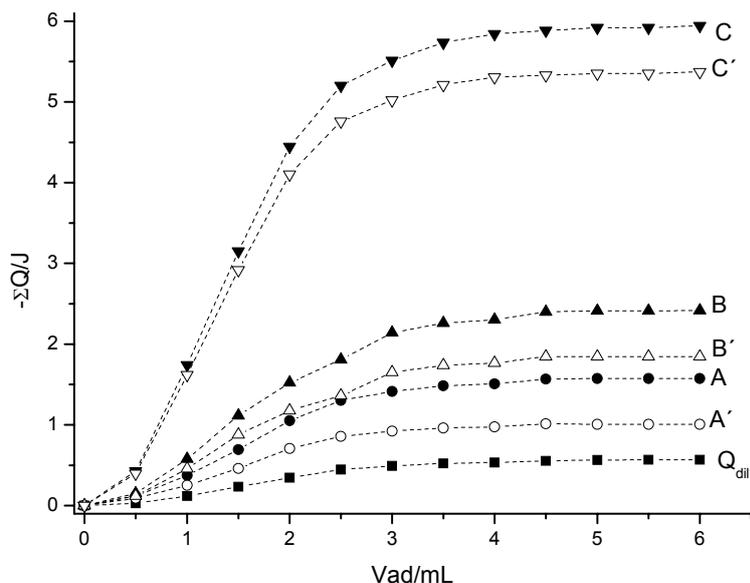


Fig.19 Titulação calorimétrica de uma suspensão de 0,050 g de amostras de serragem de *Caryocar* spp. (A), *Manilkara* spp. (B) e *Tabebuia* spp. (C) em 50 mL de água com 0,50 mol L⁻¹ de solução de K₂Cr₂O₇ a 298,15 ± 0.02 K. Os pontos experimentais nas curvas representam a soma do calor produzido, Σ_rQ para *Caryocar* spp. (A), *Manilkara* spp. (B') e *Tabebuia* spp. (C') considerando respectivamente a titulação e a diluição de Cr(VI) e valores de Σ_{dil}Q (Dil.).

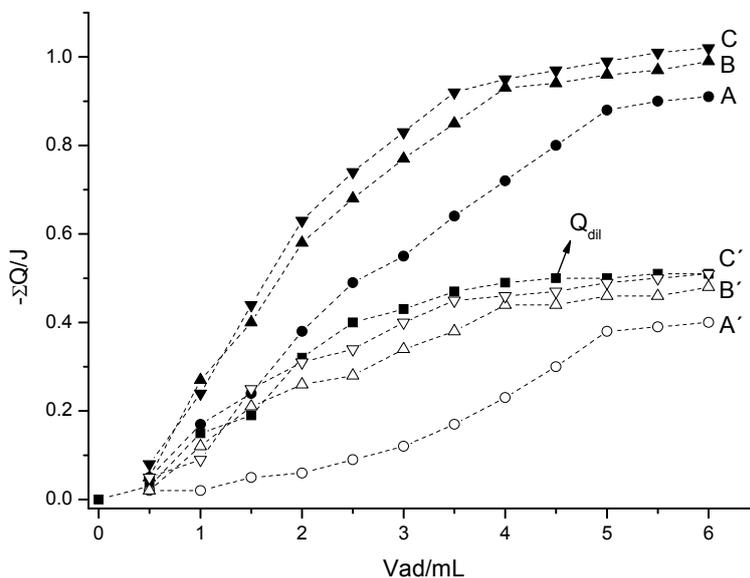


Fig.20 Titulação calorimétrica de uma suspensão de 0,050 g de amostras de serragem de *Caryocar* spp. (A), *Manilkara* spp. (B) e *Tabebuia* spp. (C) em 50 mL de água com 0,50 mol L⁻¹ de solução de Pb(NO₃)₂ a 298,15 ± 0.02 K. Os pontos experimentais nas curvas representam a soma do calor produzido, Σ_rQ para *Caryocar* spp. (A), *Manilkara* spp. (B') e *Tabebuia* spp. (C') considerando respectivamente a titulação e a diluição de Pb(II) e valores de Σ_{dil}Q (Dil.).

Os valores resultantes dos calores de adsorção foram ajustados a equação modificada de Langmuir para determinar a entalpia de adsorção da monocamada ($\Delta_{mono}H$), conforme a equação 11.

$$\frac{X}{\Sigma\Delta_R H} = \frac{1}{b-1} \Delta_{mono} H + \frac{X}{\Sigma\Delta_{mono} H} \quad (11)$$

Nesta equação, X é a fração molar total de Cr(VI) ou de Pb(II) na solução durante o processo de adsorção, o qual é obtido em cada ponto de adição do titulante.

Usando a equação modificada de Langmuir, que o comportamento mostrou ser um bom modelo ajustável para estes sistemas heterogêneos, b é a constante de proporcionalidade que também inclui a constante de equilíbrio, e $\Delta_R H$ é a integral de entalpia de adsorção em (kJ mol^{-1}) obtida a partir da produção dos calores de adsorção e a capacidade de adsorção máxima como representada pela equação 12.

$$\Sigma\Delta_R H = \frac{\Sigma Q_{ads}}{N_S} \quad (12)$$

Assim, os gráficos de entalpia da interação dos metais com as serragens das madeiras Pequiá, Maçaranduba e Ipê estão ilustrados nas Figuras de 21 a 26. Usando os coeficientes angulares dos gráficos $X/\Delta_R H$ versus X , foram determinados os valores entálpicos dos processos ($\Delta_{mono}H$). Os valores de entropia das interações foram obtidos a partir Equação 13. Todos os dados termodinâmicos estão listados na Tabela 4.

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (13)$$

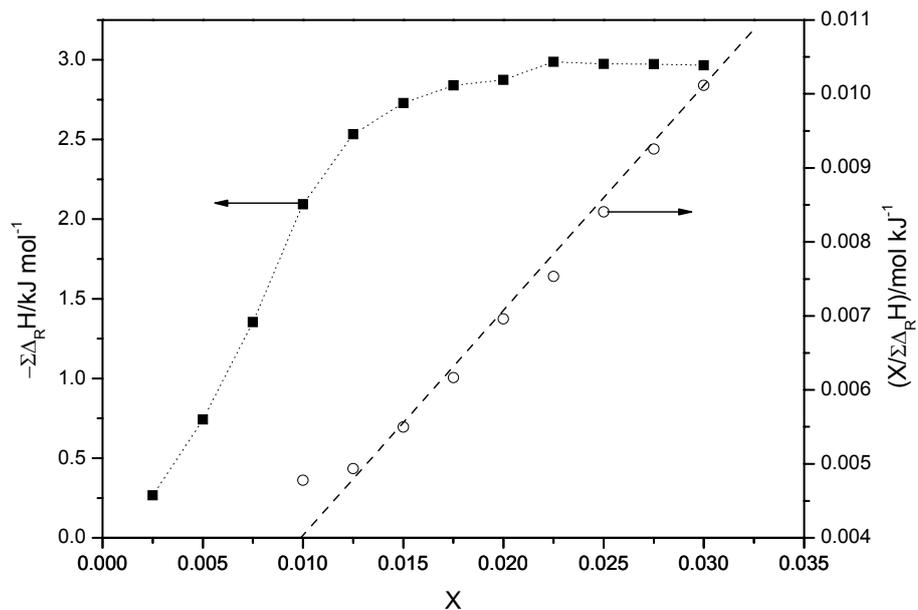


Fig.21 Isotherma para integral de entalpia de adsorção de Cr(VI) adsorvido em superfície de serragem de *Caryocar* spp. obtida a partir da titulação calorimétrica (■) e a forma linear desta isoterma (o) a 298,15 K.

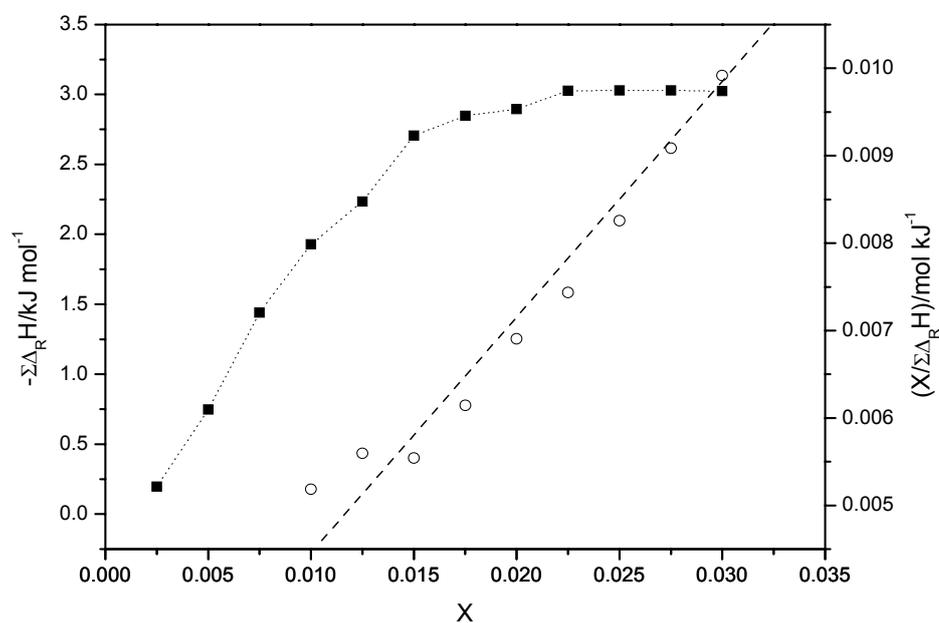


Fig.22 Isotherma para integral de entalpia de adsorção de Cr(VI) adsorvido em superfície de serragem de *Manilkara* spp. obtida a partir da titulação calorimétrica (■) e a forma linear desta isoterma (o) a 298,15 K.

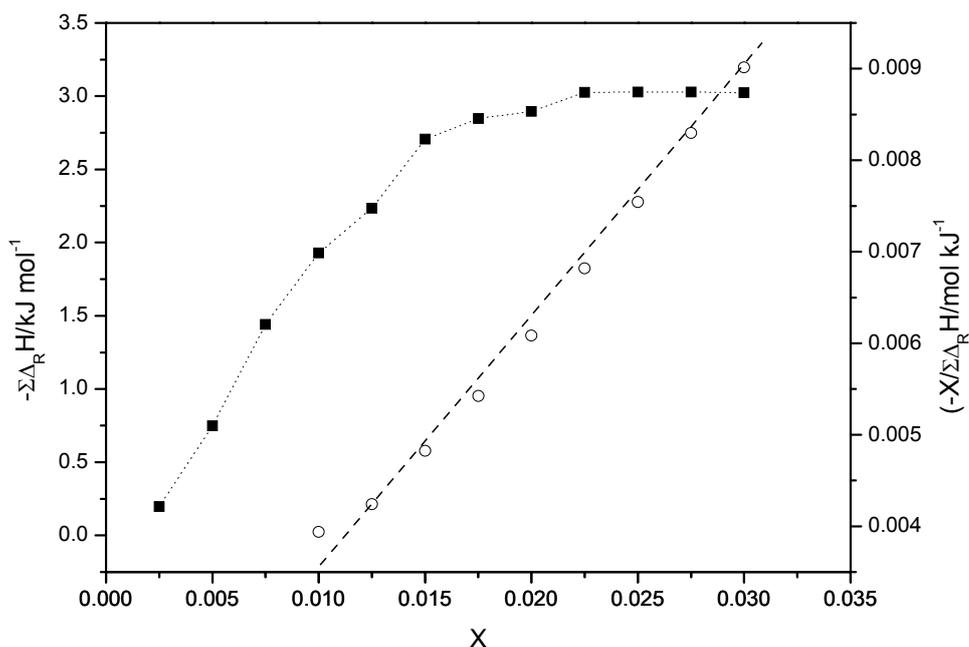


Fig.23 Isotherma para integral de entalpia de adsorção de Cr(VI) adsorvido em superfície de serragem de *Tabebuia* spp. obtida a partir da titulação calorimétrica (■) e a forma linear desta isoterma (o) a 298,15 K.

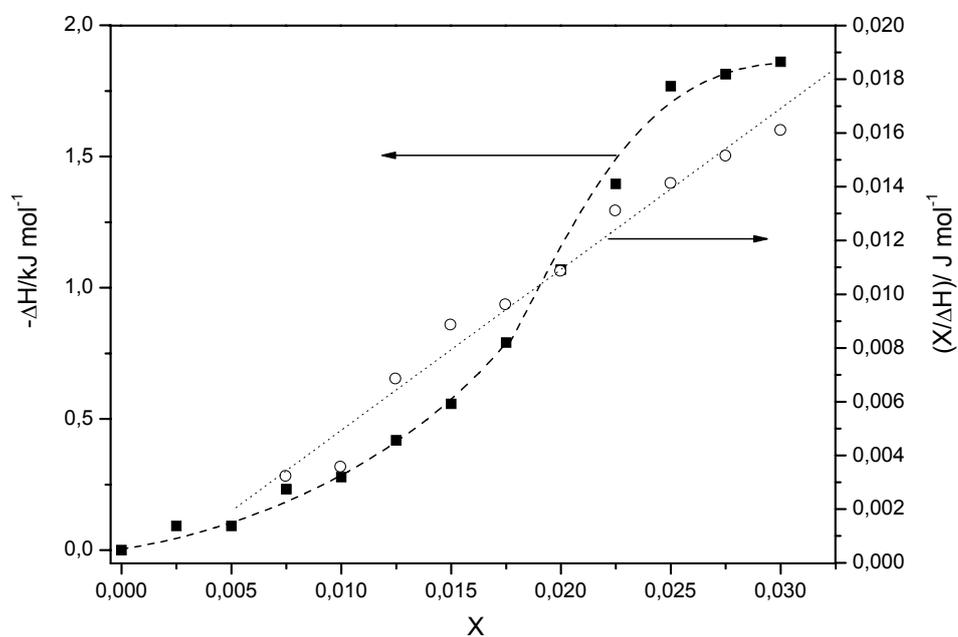


Fig.24 Isotherma para integral de entalpia de adsorção de Pb(II) adsorvido em superfície de serragem de *Caryocar* spp. obtida a partir da titulação calorimétrica (■) e a forma linear desta isoterma (o) a 298,15 K.

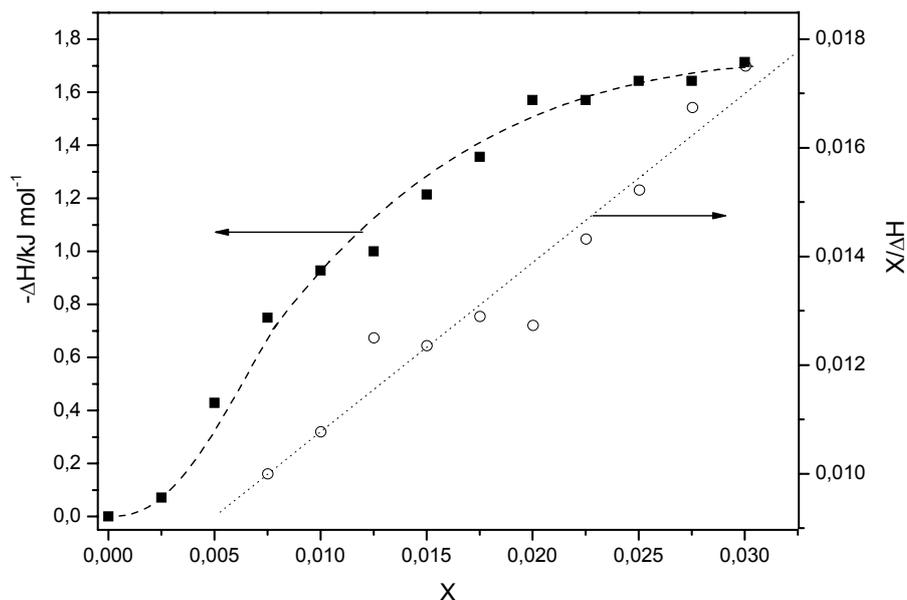


Fig.25 Isotherma para integral de entalpia de adsorção de Pb(II) adsorvido em superfície de serragem de *Manilkara* spp. obtida a partir da titulação calorimétrica (■) e a forma linear desta isoterma (o) a 298,15 K.

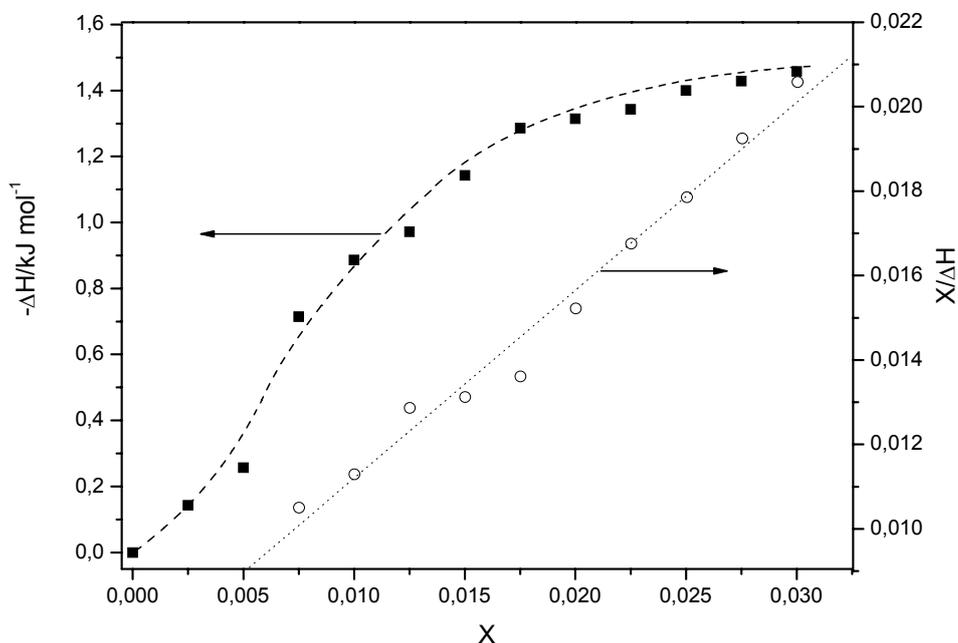


Fig.26 Isotherma para integral de entalpia de adsorção de Pb(II) adsorvido em superfície de serragem de *Tabebuia* spp. obtida a partir da titulação calorimétrica (■) e a forma linear desta isoterma (o) a 298,15 K.

Tabela 4. Número máximo de mols adsorvido, N_s , a constante de equilíbrio, K , e os dados termodinâmicos, ΔH , ΔG e ΔS , para a adsorção de Cr(VI) e de Pb(II) *Tabebuia* spp.; *Manilkara* spp.; e *Caryocar* spp. a uma temperatura de $298,15 \pm 0,02$ K

	<i>Caryocar</i> spp.	<i>Manilkara</i> spp.	<i>Tabebuia</i> spp.
Cr(VI)			
$N_s/\text{mmol g}^{-1}$	$0,68 \pm 0,05$	$1,22 \pm 0,16$	$3,23 \pm 0,26$
$N_s/\text{mg g}^{-1}$	$35,39 \pm 2,61$	$63,67 \pm 8,35$	$168,57 \pm 13,57$
K	$1,045 \pm 0,033$	$1,174 \pm 0,28$	$1,18 \pm 0,29$
$\Delta G/\text{kJ mol}^{-1}$	$-0,11 \pm 0,01$	$-0,40 \pm 0,01$	$-1,37 \pm 0,07$
$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$	$-3,62 \pm 0,22$	$-4,17 \pm 0,23$	$-3,85 \pm 0,25$
$\Delta S/\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	12 ± 1	13 ± 1	8 ± 1
Pb(II)			
$N_s/\text{mmol g}^{-1}$	$0,43 \pm 0,04$	$0,70 \pm 0,06$	$0,56 \pm 0,04$
$N_s/\text{mg g}^{-1}$	$89,10 \pm 8,28$	$145,04 \pm 12,43$	$95,31 \pm 8,28$
K	323 ± 29	371 ± 33	539 ± 32
$\Delta G/\text{kJ mol}^{-1}$	$-14,32 \pm 1,28$	$-14,66 \pm 1,32$	$-15,59 \pm 0,94$
$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$	$-1,99 \pm 0,11$	$-3,20 \pm 0,21$	$-2,27 \pm 0,11$
$\Delta S/\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	14 ± 2	15 ± 2	16 ± 2

Os resultados termodinâmicos mostraram que todos os processos foram espontâneos ($\Delta G < 0$). Todos processos adsortivos foram exotérmicos ($\Delta H < 0$) e também foram endoergônicos ($\Delta S > 0$). Assim, estes processos adsortivos foram entalpicamente e entropicamente favoráveis.

4.5. Remoção de Cr(VI) e Pb(II) de efluentes industriais

O principal contaminante descartado nos curtumes é o Cr(VI) e nas indústrias de baterias é o Pb(II). As quantidades dos elementos inorgânicos dos efluentes do curtume e da indústria de baterias foram determinadas e estão

listados nas Tabelas 5 e 6. Os limites de descarga padrões estabelecidos pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) para o cromo total e de chumbo total descarregado em efluentes é de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$. No entanto, foi quantificado $2,11 \text{ mg L}^{-1}$ de Cromo no efluente de curtume e $2,66 \text{ mg L}^{-1}$ de chumbo no efluente da indústria de baterias. Tais valores estão muito acima dos limites determinados pelo CONAMA⁵³. Assim, as serragens de Ipê, Maçaranduba e Pequiá foram aplicadas na diminuição dos níveis desses contaminantes. As concentrações de compostos inorgânicos presente em efluentes de curtume e de indústrias de baterias, e suas concentrações após o tratamento com as serragens estão listados nas Tabelas 5 e 6.

O tratamento dos efluentes de curtume por amostras de serragem reduziram a quantidade de cromo total de $2,11 \text{ mg L}^{-1}$ para $1,15 \text{ mg L}^{-1}$, $0,29 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,26 \text{ mg L}^{-1}$ utilizando *Pequiá*, *Maçaranduba* e *Ipê*, respectivamente.

Este fato sugere que a *Maçaranduba* e o *Ipê* apresentam alto potencial para remover cromo de efluentes. Já o *Pequiá* conseguiu adsorver uma boa quantidade de cromo, mas não foi eficiente para alcançar níveis aceitáveis deste contaminante inorgânico.

O tratamento do efluente de indústrias de baterias com amostras de serragem reduziu a quantidade de chumbo de $2,66 \text{ mg L}^{-1}$ para $2,59$; $1,17$ e $1,24 \text{ mg L}^{-1}$ através da aplicação de *Pequiá*, *Maçaranduba* e *Ipê*, respectivamente.

Entretanto, estas quantidades estão acima dos limites estabelecidos no Brasil. Com o objetivo de remover este contaminante inorgânico tóxico, este efluente foi tratado mais uma vez com um grupo novo de serragens.

Após estes tratamentos, a concentração de chumbo atingiu os valores de $2,49$; $0,45$ e $0,47 \text{ mg L}^{-1}$ na aplicação de *Pequiá*, *Maçaranduba* e *Ipê*, respectivamente.

Estes dados sugerem que *Maçaranduba* e o *Ipê* podem ser usados para remover o chumbo de efluentes, enquanto o tratamento com *Pequiá* não se mostrou eficiente.

A remoção destes contaminantes de efluentes é de suma importância para aprimorar a qualidade dos ecossistemas aquosos.

A grande vantagem da utilização dessas serragens na remoção de contaminantes de água, é que elas são facilmente separadas do efluente e não precisam ser armazenadas, visto que elas podem ser reutilizadas na produção de móveis, bem como pozolanas em cimento e tijolos.

Tabela 5 Quantidade de elementos inorgânicos em efluentes de curtume antes e depois do tratamento com serragem adsorvente de *Caryocar* spp, *Manilkara* spp e *Tabebuia* spp.

Elemento	Efluente (mg L ⁻¹)	Pequiá (mg L ⁻¹)	Maçaranduba (mg L ⁻¹)	Ipê (mg L ⁻¹)
Ag	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Al	2,78605	0,23	N.D.	N.D.
As	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Au	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
B	2,78605	2,05183	1,95327	1,26242
Ba	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Be	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Bi	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Ca	60,71	60,75	62,47	62,31
Cd	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Co	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Cr	2,11	1,15	0,29	0,26
Cu	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Fe	0,77323	N.D.	N.D.	N.D.
Ga	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Hg	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
La	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Li	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Mg	29,61	29,92	29,63	29,66
Mn	1,63467	1,6997	N.D.	0,37659
Mo	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Na	3220,34	104,604	141,829	62,8545
Nb	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Ni	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Pb	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Pd	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Sb	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Sc	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Se	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Si	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Sn	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Sr	2,2344	1,47534	0,82205	0,76433
Ta	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Te	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Ti	0,46211	0,40732	0,38667	0,40932
Tl	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
V	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
W	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Y	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Zn	5,1459	1,46836	N.D.	N.D.
Zr	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

Tabela 6 Quantidade de elementos inorgânicos em efluentes de indústrias de bateria antes e depois do tratamento com serragem adsorvente de *Caryocar* spp, *Manilkara* spp e *Tabebuia* spp

Elemento	Efluente (mg L⁻¹)	Pequiá (mg L⁻¹)	Maçaranduba (mg L⁻¹)	Ipê (mg L⁻¹)
Ag	0,03849	N.D.	N.D.	N.D.
Al	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
As	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Au	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
B	0,12624	0,140134	0,133427	0,134456
Ba	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Be	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Bi	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Ca	67,5	62,17	60,71	51,88
Cd	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Co	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Cr	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Cu	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Fe	N.D.	N.D.	N.D.	0,17526
Ga	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Hg	0,1146	0,102413	0,102599	0,095539
La	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Li	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Mg	29,924	29,918	29,904	29,86
Mn	0,02841	0,58163	0,56304	0,28791
Mo	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Na	62,8545	79,4717	116,745	100,37
Nb	0,28913	0,27446	0,21403	0,24006
Ni	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Pb	2,66446	T1 – 2,58832 T2 – 2,4911	T1 – 1,17239 T2 – 0,44773	T1 – 1,24865 T2 – 0,47325
Pd	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Sb	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Sc	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Se	N.D.	0,22136	N.D.	N.D.
Si	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Sn	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Sr	0,217157	0,208286	0,2036667	0,197146
Ta	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Te	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Ti	0,66248	0,39801	0,38031	0,37576
Tl	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
V	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
W	0,39541	N.D.	N.D.	N.D.
Y	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Zn	1,05586	1,05557	0,549	0,67455
Zr	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

5. Conclusão

O Ipê mostrou melhor capacidade adsortiva que a Maçaranduba que mostrou melhor capacidade adsortiva que o Pequiá em qualquer faixa de pH, tanto nas amostras contendo Cr(VI) como nas amostras contendo Pb(II). Ficou identificado que a adsorção de Cr(VI) e Pb(II) aumenta com o aumento de pH sendo que os valores se tornam praticamente constante a partir do pH 5 para as amostras contendo Cr(VI).

Amostras de serragem de madeiras brasileiras: Ipê (*Tabebuia* spp.), Maçaranduba (*Manilkara* spp.) e Pequiá (*Caryocar* spp.) apresentam uma eficiente habilidade na absorção de Cr(VI) de efluentes. Os dados de adsorção mostraram que $168,57 \pm 13,57$; $63,67 \pm 8,35$; e $35,39 \pm 2,61$ mg de Cr(VI) foram adsorvidos por grama de Ipê (*Tabebuia* spp.), Maçaranduba (*Manilkara* spp.) e Pequiá (*Caryocar* spp.), respectivamente. Os dados de adsorção mostraram que $95,31 \pm 8,28$; $145,04 \pm 12,43$; e $89,10 \pm 8,28$ mg de Pb(II) foram adsorvidos por grama de Ipê (*Tabebuia* spp.), Maçaranduba (*Manilkara* spp.) e Pequiá (*Caryocar* spp.), respectivamente. Amostras de serragem de madeiras da Amazônia: Ipê (*Tabebuia* spp.) e Maçaranduba (*Manilkara* spp.) apresentaram uma habilidade eficiente na adsorção de Pb(II) de efluentes de indústrias de bateria, ao passo que o Pequiá (*Caryocar* spp.) não se mostrou eficiente na remoção de Pb(II). Dados termodinâmicos para os processos de adsorção mostraram que todas as interações foram espontâneas, exotérmicas e apresentaram um aumento na entropia desfavorável, então todas as interações foram direcionadas entalpicamente e entropicamente. O tratamento de efluentes de curtume mostrou que todas as amostras de serragem são capazes de remover cromo da solução. Tratamentos usando amostras de serragem de *Tabebuia* spp. e *Manilkara* spp. mostraram alta eficiência na remoção de cromo total de efluentes de curtume, desta forma estas serragens residuais podem ser usadas para purificar efluentes destes contaminantes inorgânicos com perfeição.

Sem dúvida, estas amostras residuais de serragem de madeira da Amazônia podem ser usadas para purificar os contaminantes inorgânicos de

efluentes com grande eficiência com a grande vantagem que estes materiais não precisam ser armazenados e podem ser aplicados na indústria de móveis e na construção civil.

Referências Bibliográficas

1. Trigueiro, A.; *Meio Ambiente no século 21*, Ed. Sextante **2003**, 13.
2. Braga, B.; Hespanhol, I.; Conejo, J.G.L.; Mierzwa, J.C.; de Barros, M.T.L.; Spencer, M.; Porto, M.; Nucci, N.; Juliano, N.; Eiger, S.; *Introdução a ENGENHARIA AMBIENTAL O desafio do desenvolvimento sustentável*. 2ª Ed, 73, **2005**.
3. Agência Nacional de Águas, Geo Brasil - Recursos Hídricos; Centro de Informação, Documentação Ambiental e Editoração; **2007**. Brasil.
4. Ministério do meio ambiente; Plano nacional de recursos hídricos – documento de introdução; Centro de informação, documentação ambiental e editoração; Brasil, **2003**.
5. <<http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3>>.pdf, acessada em junho de 2007.
6. Rocha, J. C.; Rosa, A. H.; Cardoso, A. A.; *Introdução à Química Ambiental*; Bookman, Porto Alegre, **2004**.
7. Salomons, W.; Förstner, U.; Mader, P.; *Heavy Metals, Problems and Solutions*; Springer-Germany; **1995**.
8. Baes Jr., C.F.; Mesmer, R.E.; *The Hydrolysis of Cations*, Wiley-Interscience, **1976**.
9. Adamson, A.W.; *Physical Chemistry of Surface*, 5th, Wiley, New York, **1990**.
10. Mohana, D.; Pittman Jr., C.U.; *J.Hazard.Mater.* **2006**, B137, 762-811.
11. Irwin, R.J.; Mouwerik, M.V.N.; Stevens, L.; Seese, M.D.; Basham, W.; *Environmental Contaminants Encyclopedia Chromium(VI) (Hexavalent Chromium)*. **1971**.
12. Mohan, D.; Singh, K.P.; Singh. V.K.; *Ind.Eng.Chem.Res.* **2005**, 44, 1027-1042.
13. Mohan, D.; Singh, K.P.; Singh. V.K.; *J.Hazard Mater.* **2006**, 135, 280-295.
14. Moreira, J.C.; *The Sci. Tot. Environ.* **1996**.188, 61-71.
15. Rocha, J.C.; Burba, P.; *Talanta* **1997**.44, 69-74.
16. Padua, H.B.; *Indicadores Ambientais*, Sorocaba, Liberarte, **1997**.
17. Moore, J.W.; Ramamoorthy, S.; *Heavy Metals in Natural Waters*, New York, Springer Verlag, **1984**.

18. Chapman, P.M.; Allen, H.E.; *Environ. Sci. Technol.* **1996**.30, 448-452.
19. Jordão, C.P.; *Quim.Nova*, **1993**.16, 517-520.
20. Clifford, P.; *Environ. Sci. Technol.* **1986**. 20, 1072-1080.
21. Stumm, W.; *Chemistry of the Solid-Water Interface*, John Wiley, **1992**.
22. Cavalcante, J.R.; L.C.; Tese submetida a concurso público para professor, UFC, Fortaleza **1998**.
23. Ruthven, D.M.; *Principles of adsorption and adsorption processes*, John wiley & sons, New York, **1984**.
24. Ruthven, D.M.; *Encyclopedia of separation technology – volume 1*, John Wiley & Sons, New York, **1997**.
25. Prado, A.G.S.; Miranda, B.S.; Zara, L.F.; *J. Hazard. Mater.* **2005**. 120, 243–247.
26. Deydier, E.; Guilet, R.; Sharrock, P.; *J. Hazard. Mater.* **2003**. 101, 55–64.
27. Roldan, P.S.; Alcantara, I.L.; Castro, G.R.; Rocha, J.C.; Padilha, C.C.F.; Padilha, P.M.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**. 375, 574–577.
28. Prado, A.G.S.; *Quim. Nova*, **2003**. 26, 738-744.
29. Torres, J.D.; Faria, E.A.; Prado, A.G.S.; *J Hazard Mat*, **2006**. B129, 239–243.
30. Amit, B.; Ashwani, K.; Byong-Hun, J.; Ju-Myon, P.; *Sci Technol* **2007**. 42, 1255-1266.
31. Evangelista, S.M.; DeOliveira, E.; Castro, G.R.; Zara, L.F.; Prado, A.G.S.; *Surf Sci*, **2007**. 601, 2194–2202.
32. Prado, A.G.S.; Miranda, B.S.; Zara, L.F.; *J Hazard Mat*, **2005**. B120, 243–247.
33. Aydın, H.; Bulut, Y.; Yerlikaya, C.; *J Envir Manag*, **2008**. 87, 37–45.
34. Sales, J.A.A.; Faria, F.P.; Prado, A.G.S.; Airoldi, C.; *Polyhed*, **2004**. 23, 719–725.
35. Bulut, Y.; Baysal, Z.; *J Environ Manag*, **2006**. 78, 107–113.
36. Rao, K.S.; Dash, P.K.; Sarangi, D.; Chaudhury, G.R.; Misra, V.N.; *J Chem Tech Biotech*, **2005**. 80, 892–898.
37. Macchi, G.; Pagano, M.; Santori, M.; Tiravanti, G.; *Water Res*, **1993**. 27, 1511-1518.

38. Khalid, N.; Ali, S.; Iqbal, A.; Pervez, S.; *Separ Scien Technol*, **2007**. 42, 203–222.
39. Prado, A.G.S.; Faria, E.A.; Souza De, J.R.; Torres, J.D.; *J. Mol. Catal.* **2005**. A 237 115-119.
40. American Society for Testing and Materials, ASTM, D4749-87(1994) e1, Standard test method for performing the sieve analysis of coal and designating coal size, ASTM Publications, PA, **1994**.
41. Prado, A.G.S.; Torres, J.D.; Faria, E.A.; Dias, S.C.L.; *J. Colloid Interf. Sci.* **2004**. 277, 43-47.
42. Prado, A.G.S.; Miranda, B.S.; Jacintho, G.V.M.; *Surf. Sci.* **2003**. 542, 276-282.
43. Prado, A.G.S.; De Oliveira, E.; *J. Colloid Interf. Sci.* **2005**. 291, 53-58.
44. Cestari, A.R.; Vieira, E.F.S.; Mattos, C.R.S.; *J. Chem. Thermodynamics* **2006**. 38, 1092–1099.
45. Vieira, E.F.S.; Cestari, A.R.; Santos, E.B.; Rezende, C.X.; *J. Colloid Interf. Sci.* **2006**. 298, 74-78.
46. Babel, S.; Kurniawan, T.A.; *J. Hazard. Mater.* **2003**. 97, 219–243.
47. Ansari, R.; Fahim, N. K.; *React. Func. Polym.* **2007**. 67, 367–374.
48. Karthikeyan, T.; Rajgopal, S.; Miranda, L.R.; *J. Hazard. Mater.* **2005**. 124, 192–199.
49. Garg, U.K.; Kaur, M.P.; Garg, V.K.; Sud, D.; *J. Hazard. Mater.* **2007**. 140, 60–68.
50. Noeline, B.F.; Manohar, D.M.; Anirudhan, T.S.; *Separ Purif Technol.* **2005**. 45, 131–140.
51. Allan, C.V.S.; Jorge, C.M.; *Anal Bioanal Chem.* **2006**. 385,1538–1544.
52. Khalid, N.; Rahman, S.; Ahmad, S.; *Sep Sci Technol.* **2005**. 40, 2427-2443.
53. Conselho Nacional do Meio Ambiente–CONAMA, Resolução Número 357 **2005**. 7-21.
54. <<http://www.madguimaraes.com.br/>> acessada em julho de 2008.
55. Madeiras da Amazônia, características e utilização; Estação Experimental de Curuá-Una. IBDF-Brasília, **1988**, vol.II.