



12º Encontro Brasileiro sobre Adsorção
23 a 25 de abril de 2018 | Gramado - RS



Fotografia de Leonid Streltsev

MATERIAIS BIOSORVENTES E SEUS REQUISITOS DE CONFORMIDADES PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

F. A. Santos¹; C. L. C. Frankenberg²; M. J. R. Pires³

1-Escola Politécnica – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Avenida Ipiranga, 6681 – CEP: 90619-900 – Porto Alegre - RS – Brasil
Telefone: (51) 3353-4046 – Email: fer@pucri.br

2- Escola Politécnica – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Avenida Ipiranga, 6681 – CEP: 90619-900 – Porto Alegre - RS – Brasil
Telefone: (51) 3353-4046 – Email: claudio@pucri.br

3- Escola de Ciências – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Avenida Ipiranga, 6681 – CEP: 90619-900 – Porto Alegre - RS – Brasil
Telefone: (51) 3353-4305 – Email: mpires@pucri.br

RESUMO: Para o aproveitamento ideal da capacidade de um biosorvente em tratamento de efluentes é necessário conhecer as conformidades desejáveis para aplicação de forma eficiente e competitiva. Desta forma este trabalho avalia de maneira comparativa aos carvões ativadas comerciais os requisitos de conformidades para uso dos materiais biosorventes. Para execução do estudo foram elencadas dez características desejáveis como desempenho na remoção de cromo, validade, teor de umidade e cinzas, pH, solúveis em água, etc. Os resultados encontrados apontam que os biosorventes são competitivos frente ao carvão ativado na remoção do cromo, se mostram eficientes após armazenamento, possuem teores de umidade e cinzas compatíveis aos carvões testados. Em relação ao elevado valor de solúveis os biosorventes demonstram que esta não conformidade pode ser contornada com o processo de lavagem. Tal estudo demonstra que os biosorventes oriundos de resíduos florestais do pinus e do eucalipto estão disponíveis em quantidade, a baixo custo e necessitam de pouco preparo para seu uso.

PALAVRAS-CHAVE: biosorventes; conformidades; tratamento

ABSTRACT: For optimum use of the capacity of a biosorbent in effluent treatment it is necessary to know the desired conformities for efficient and competitive application. This work evaluates in a comparative way to commercial activated carbon the compliance requirements for the use of biosorbent materials. In order to carry out the study, ten desirable characteristics such as chromium removal performance, validity, moisture and ash content, pH, water solubility, etc. were selected. The results show that the biosorbents are competitive against activated carbon in the removal of chromium, are efficient after storage, have moisture content and ash compatible with the tested carbons. In relation to the high solubles value, the biosorbents demonstrate that this nonconformity can be overcome with the washing process. This study demonstrates that biosorbents from forest residues of pine and eucalyptus are available in quantity, at low cost and require little preparation for their use.

KEYWORDS: biosorbents; conformities; treatment

1. INTRODUÇÃO

No estudo dos materiais biosorventes a caracterização das propriedades físicas e químicas e a quantificação dos possíveis grupos superficiais



12º Encontro Brasileiro sobre Adsorção 23 a 25 de abril de 2018 | Gramado - RS



Fotografia de Leonid Streltsev

responsáveis pelo fenômeno de sorção são de grande importância (Tsai, 2006).

Um aspecto raramente abordado em estudos de biossorventes diz respeito às características desejáveis dos mesmos, principalmente no que concerne a disponibilidade, armazenamento e conformidades. Tais requisitos podem fornecer informações quanto ao desempenho geral da biossorção.

Para carvões ativados utilizados em adsorção, as normas NBR 14234 (1998), MB 3413 (1991), NBR 12073 (1991) e MB 15 (1940) da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) descrevem métodos de caracterização física e química. O método de Boehm (1994) padronizado por Goertzen (2010) e Oickle (2010) descreve o método de caracterização de grupos superficiais ácidos em carvões. Outros ensaios que fornecem características aos carvões e auxiliam na determinação de seu desempenho para uma determinada indicação de uso são área superficial, adsorção de azul de metileno e de iodo, umidade, cinzas, pH e teor de compostos solúveis em água.

Madeira (2003) realizou testes de caracterização física, química e textural em diversos carvões que estavam sendo desenvolvidos para uso como adsorvente de ferro em águas naturais. Os testes de caracterização serviram para determinar a conformidade dos carvões preparados e assim ter critérios de seleção do carvão mais adequado para a aplicação requerida.

Em relação aos biossorventes este tipo de avaliação das características desejáveis não é realizado, pois há grande carência em relação aos estudos de conformidades.

O primeiro aspecto que deve ser analisado é o inexpressivo valor comercial do biossorvente, seguido da origem regionalizada e ser oriundo de fontes renováveis. De acordo com Volesky (2003), o custo para tratamento de efluente industrial com biossorventes é de quatro a sete dólares por kg, enquanto que a troca iônica o custo é de trinta a cinquenta dólares por kg em função do alto custo das resinas trocadoras de íons.

A possibilidade de armazenamento é outro importante aspecto a ser estudado, pois os biossorventes constituem-se de origem biológica e por isso é facilmente degradável. O tempo de armazenagem deve atender no mínimo as entre safras, caso a produção do biossorvente seja sazonal.

A faixa de granulometria deve ser adequada de maneira a atender o melhor desempenho com o menor processamento possível de trituração e peneiramento.

Em relação ao teor de extraíveis é importante conhecer e quantificar o material extraível dos biossorventes quando em contato com um meio aquoso, seja este meio neutro, ácido ou básico. O material extraível pode apresentar propriedades reativas e ser útil em outros processos (Hsu et al, 2010). Porém, pode ocorrer a presença de compostos danosos que poderão influenciar negativamente na qualidade final do efluente tratado por biossorção, como por exemplo, cascas oriundas de lavouras com agrotóxicos.

Ainda em relação às características desejáveis, a alta eficiência para o tratamento de efluentes contendo íons metálicos é item desejável fundamental para a medida do desempenho de biossorventes.

Alguns pesquisadores têm destacado questões que devem ser consideradas quando se avalia a viabilidade de um biossorvente potencial para a remoção de metais ou de corantes de efluentes industriais (Volesky, 2003 e Park et al, 2010). Estes incluem características do efluente, características do biossorvente, o processo de biossorção em si, e os investimentos financeiros necessários.

Dentre os diversos materiais biossorventes reportados na literatura os resíduos florestais do eucalipto e pinus destacam-se em abundância por constituírem 93 % da área florestada no Brasil (Santos, 2013).

Neste contexto o objetivo deste trabalho é avaliar de maneira comparativa com carvão ativado os requisitos de conformidades para materiais biossorventes, oriundos de resíduos florestais, a serem utilizados em tratamento de efluentes industriais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais biossorventes utilizados no estudo são provenientes de resíduos florestais do pinus (*Pinus elliottii*) e do eucalipto (*Eucalyptus sp.*). Do eucalipto foi utilizada a casca do tronco e do pinus as pinhas. Foram submetidos à secagem na temperatura de 80°C por 24 h em estufa (Marca De Leo modelo MDH), triturados em um liquidificador industrial (Marca Visa modelo LO



12º Encontro Brasileiro sobre Adsorção 23 a 25 de abril de 2018 | Gramado - RS



Fotografia de Leonid Strelaev

4.0) e peneirados a fim de obter pó com tamanhos de partículas conhecidos. Após o preparo, o material foi estocado em frascos plásticos fechados e armazenado em local escuro, com temperatura ($23\pm 3^\circ\text{C}$) e umidade ($50\pm 10\%$) controladas.

Os equipamentos e métodos analíticos utilizados estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Equipamentos e métodos analíticos utilizados para avaliação dos requisitos de conformidade dos biossorbentes e dos carvões ativados comerciais.

Conformidade	Equipamento	Método analítico
Validade	-	Testes de desempenho após armazenamento em ambiente controlado e não controlado de temperatura e umidade
Tamanho de partículas	de Agitador eletromagnético com conjunto de peneiras de inox	Granulometria NBR 12075
Umidade cinzas	e Estufa De Leo MDH Mufla Lavoisier 440d	Gravimetria – 105°C e 550°C NBR 10664
pH	Medidor Novatécnica	Eletrometria ASTM D6851
Solúveis água	em Estufa De Leo MDH	Gravimetria – 105°C ASTM D5029
Adsorção iodo	de -	Titulometria NBR 12073
Adsorção azul de metileno	de Espectrofotômetro de Micronal B442	Método Colorimétrico Uso de λ de 645 nm para quantificação do corante azul de metileno Caminho ótico de 1 cm
Poder calorífico	SDT Q600 TA Instruments	T até 1000°C ; $20^\circ\text{C min}^{-1}$; atm oxidativa
UV 254nm	HP 8435 UV-VIS Spectroscopy System com lâmpadas de deutério e tungstênio	Uso de λ de 254 nm para quantificação de matéria orgânica Caminho ótico de 1 cm APHA – método 3910B

Os biossorbentes foram testados sob forma de pó não lavado e pó submetido à lavagem com água deionizada (pH 6). As lavagens foram feitas na dosagem de 10 g L^{-1} em ciclos de 5 h sob agitação orbital de 120 rpm em mesa agitadora (Marca Nova Ética modelo 109) à temperatura ambiente de $23\pm 3^\circ\text{C}$. O material foi filtrado em papel de filtro quantitativo, seguido por reposições de 200 mL de água para obtenção das 2º, 3º e 4º lavagens.

Os biossorbentes foram comparados frente ao carvão ativado utilizando-se testes de remoção de cromo trivalente. Os testes foram realizados com dosagem de 1 g L^{-1} dos sorventes onde 500

mL da solução de Cr(III) de 800 mg L^{-1} (preparada a partir do sal CrCl_3 , Merck, 99%) com pH ajustado para 5 foi colocada em contato a 120 rpm de agitação por até 32 h. Após o final do tempo de teste as soluções foram filtradas e analisadas em espectrômetro de absorção atômica (Marca Varian AAS 55) com chama de ar/acetileno (99,99% Air Products).

Para comparativo na avaliação dos requisitos de conformidade dos biossorbentes foram escolhidos os carvões ativados comerciais CVS – ativado com vapor (marca Synth p.a) que foi utilizado após trituração e peneiramento (100% com partículas $< 250\ \mu\text{m}$); o carvão CVB – ativado com vapor (Brascarbo CarboActiv V Plus; 99,73% com partículas $< 44\ \mu\text{m}$) e o carvão CQC – ativado com ácido fosfórico (Clarimex 061 CAE Plus; 88,40% com partículas $< 44\ \mu\text{m}$). Os carvões foram analisados como recebidos, sem processo de lavagem prévia.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os biossorbentes tiveram seu desempenho testado, de forma comparativa ao carvão ativado comercial, através da remoção do cromo trivalente em solução aquosa. A Tabela 2 apresenta os carregamentos máximos obtidos.

Tabela 2 – Carregamentos máximos obtidos do contato de soluções sintéticas de Cr(III) com os biossorbentes e o carvão ativado comercial (CVB).

Sorbentes	$q_{\text{máx}}$ (mg Cr(III) g^{-1})
Eucalipto	53
Pinus	102
CVB	80

Observa-se variação significativa no carregamento dos diferentes sorventes testados, sendo o pinus o de melhor desempenho (102 mg g^{-1}) na biossorção do Cr(III).

Os critérios de conformidade contemplam algumas características desejáveis para que os biossorbentes possam ser aplicados no tratamento de efluentes industriais. Esses critérios visam adequar a utilização dos biossorbentes de modo que apresentem o melhor desempenho possível, sem que



12º Encontro Brasileiro sobre Adsorção 23 a 25 de abril de 2018 | Gramado - RS



Fotografia de Leonid Strelaev

haja interferências negativas ou comprometimento da qualidade do efluente final tratado.

Alguns critérios são compatíveis com as características do carvão ativado comercial e foram utilizados como comparativo para os biossorbentes. A Tabela 3 reúne os resultados encontrados através dos ensaios e análises de caracterização dos biossorbentes deste estudo e os carvões ativados comerciais.

Para estabelecimento dos critérios de conformidade foram elencadas dez características desejáveis e estas comparadas com os carvões ativados comerciais utilizados neste estudo. A primeira característica trata-se da validade, que para os carvões é apresentada no rótulo do produto comercial e varia de três a cinco anos. Considerando que os biossorbentes coletados no início do estudo continuam apresentando o mesmo desempenho, é possível validá-los até o momento por três anos.

Em relação ao tamanho de partículas (granulometria) para carvões ativados é desejável que no mínimo 80 % seja menor que 44 μm . Os carvões em pó utilizados (CVB e CQC) atendem este critério. O carvão CVS granulado foi testado com 100 % do tamanho de partículas menor que 250 μm a fim de comparativo com os biossorbentes. Os testes comparativos, de remoção de cromo trivalente, entre o carvão CVB e os biossorbentes permitiram observar que os biossorbentes, mesmo em granulometria diferenciada, têm desempenho compatível ao carvão. Santos (2013) demonstrou que a granulometria influencia somente na cinética e não na capacidade de tratamento.

Para o teor de umidade em carvões ativados é desejável o máximo de 10 % e se verifica que os carvões comerciais CVB e CQC atendem este requisito. O carvão CVS e os biossorbentes apresentam valores pouco superiores de 10,85 % a 11,55 %. Nos biossorbentes lavados o teor de umidade, como esperado após este processo, aumenta e passa para a faixa de 60 %.

Para o teor de cinzas em carvões ativados, cujo limite é 10 % se verifica que apenas o eucalipto ultrapassa este limite, apresentando 17,31 %. Nos biossorbentes lavados o teor de cinzas diminui e passa para a faixa de 0,37 a 2,72 %. A diminuição acentuada do teor de cinzas indica a solubilização de compostos inorgânicos durante o processo de lavagem (Santos et al, 2016).

O pH, para carvões ativados, tem limite inferior e superior que é de 2,0 a 4,0. Observa-se que apenas o carvão CQC, ativado com ácido fosfórico, atende este requisito, com o valor de 2,60. Os carvões CVS e CVB, ativados com vapor, apresentam valores fora deste limite, sendo os resultados encontrados de 9,70 e 9,80, respectivamente. Os biossorbentes não lavados e lavados em meio neutro apresentam valores de pH mais próximos ao neutro, sendo de 4,94 para o eucalipto e 5,57 para o pinus.

Em relação ao teor de solúveis, que para carvões ativados, o limite de 4 %, se observa que todos os carvões, biossorbentes lavados em meio neutro e o pinus não lavado atendem este limite. O eucalipto não lavado ultrapassa este limite apresentando valor de 8,40. Estudos de Santos, 2013 e Santos et al., 2016 demonstram que esta não conformidade pode ser contornada com o processo de lavagem.

O teor de matéria orgânica, estimada por meio da absorção $UV_{254\text{nm}}$, concorda com os valores de solúveis em água. Os resultados apresentados demonstram que o eucalipto, por exemplo, após o processo de lavagem em meio neutro apresenta diminuição de $UV_{254\text{nm}}$ de 7,23 para 1,03, reduzindo em aproximadamente 85 % o teor de matéria orgânica.

Os testes de adsorção de iodo e azul de metileno são comumente utilizados para avaliar carvões. São testes de pouca complexidade e fornecem os resultados em poucas horas. O teste de iodo está relacionado com a capacidade de adsorção de moléculas de pequeno peso molecular, sendo utilizado como um índice representativo da quantidade de microporos presente na amostra. O teste do azul de metileno está relacionado à capacidade de adsorção em poros de maior abertura, sendo utilizado como um índice representativo da quantidade de mesoporos (Moreno et al., 2005 e Kuroda et al., 2005).

Em relação ao teste de iodo, observa-se que os três tipos de carvões atendem o limite mínimo de 850 $\text{mg I}_2 \text{ g}^{-1}$. Entre os biossorbentes testados nenhum atende este limite. Este resultado pode estar associado às limitações de acesso da molécula de iodo aos microporos dos biossorbentes, provavelmente em função da granulometria diferenciada entre carvões ativados e biossorbentes.



12º Encontro Brasileiro sobre Adsorção
23 a 25 de abril de 2018 | Gramado - RS



Tabela 3 – Comparativo de características e conformidades entre os materiais sorventes estudados.

<i>Sorventes</i>	<i>Validade (anos)</i>	<i>Tamanho de partículas (µm)</i>	<i>Umidade (%)</i>	<i>Cinzas (base seca) (%)</i>	<i>pH</i>	<i>Solúveis em água (%)</i>	<i>Adsorção de iodo (mg I₂ g⁻¹)</i>	<i>Adsorção de azul de metileno (g 100g⁻¹)</i>	<i>Poder calorífico (J g⁻¹)</i>	<i>Matéria orgânica UV 254nm^a (cm⁻¹)</i>
Eucalipto não lavado	3	100% < 250 µm	11,06	17,31	4,94	8,40	104	25,3	7.928	7,23
Pinus não lavado	3	100% < 250 µm	11,55	3,11	5,57	2,00	104	23,5	11.705	1,43
Eucalipto lavado	3	100% < 250 µm	64,34	0,37	5,00	0,77	46	14,3	NM	1,030
Pinus lavado	3	100% < 250 µm	63,02	2,72	5,07	0,51	16	11,7	NM	0,582
CVS	5	100% < 250 µm	10,85	9,47	9,70	0,94	900 - 1000	24,6	NA	0,021
CVB	3	99,73% < 44 µm	1,30	3,00	9,80	0,91	906,56	25,7	NA	0,012
CQC	3	88,40% < 44 µm	8,56	NM	2,60	3,41	880,41	28,66	NA	0,022
Limites para carvões ativados comerciais	-	Mínimo 80 % < 44 µm	Máximo 10%	Máximo 10%	2,0 a 4,0	Máximo 4%	Mínimo 850 (mg I ₂ g ⁻¹)	Mínimo 28,5 (g 100g ⁻¹)	-	-
Métodos	-	NBR 12075 granulometria	-	-	ASTM D6851	ASTM D5029	NBR 12073	-	-	-

NM – não medido; NA – não aplicável; ^a 10 g L⁻¹ – 4 ciclos de 5h de contato com água



12º Encontro Brasileiro sobre Adsorção 23 a 25 de abril de 2018 | Gramado - RS



Fotografia de Leonid Strelaev

Em relação ao teste de azul de metileno, observa-se que entre os carvões, somente o CQC atende o limite mínimo de $28,5 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$. Entre os biossorventes testados nenhum atende este limite. De acordo com Müller et al. (2009) a capacidade de adsorção não deve ser avaliada a partir de índices isolados, devem ser consideradas demais características do processo adsorptivo.

Não há limites para poder calorífico em carvões ativados, entretanto este parâmetro merece ser investigado quando há intenção de verificar o processo de incineração dos biossorventes após sua utilização no tratamento de efluentes. Para a madeira o poder calorífico é de 20.000 J g^{-1} (Vale et al., 2003).

4. CONCLUSÕES

Os resultados encontrados apontam que os biossorventes são competitivos frente ao carvão ativado na remoção do cromo, se mostram eficientes após armazenamento, possuem teores de umidade e cinzas compatíveis aos carvões testados. Em relação ao elevado valor de solúveis os biossorventes demonstram que esta não conformidade pode ser contornada com o processo de lavagem. Tal estudo demonstra que os biossorventes oriundos de resíduos florestais do pinus e do eucalipto estão disponíveis em quantidade, a baixo custo e necessitam de pouco preparo para seu uso.

5. REFERÊNCIAS

BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*. 32. 5. p. 759-769. 1994.

GOERTZEN, S. L. et al. Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination. *Carbon*. 48. p. 1252 – 1261. 2010.

HSU, L. C. et al. Cr(VI) removal on fungal biomass of *Neurospora crassa*: the importance of dissolved organic carbons derived from the biomass to Cr(VI) reduction. *Environmental Science Technology*. 44, p. 6202-6208. 2010.

KURODA, E. K. et al. Caracterização e escolha do tipo de carvão ativado a ser empregado no tratamento de águas contendo microcistinas. In:

23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2005.

MADEIRA, Vivian S. Desenvolvimento de um Carvão Adsorvente para Remoção de Íons Ferro em Águas Naturais. Florianópolis, 2003. 89p. Dissertação de Mestrado - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina.

MORENO, R. M. et al. Predição da porosidade e capacidade de adsorção em carvões ativados utilizando iodo e azul de metileno. In: *VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*. UNICAMP. 2005.

MULLER, C. C. et al. Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público. *Engenharia Sanitária e Ambiental*. 14. 1. Jan/mar. pg. 29-38. 2009.

OICKLE, A. M. et al. Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant. *Carbon*. 48. p. 3313 – 3322. 2010.

PARK, D et al. The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*. 15. p. 86-102. 2010.

SANTOS, FA (2013) Desempenho e conformidade de biossorventes produzidos a partir de resíduos florestais e sua aplicação no tratamento de cromo de efluente industrial de galvanoplastia. Tese, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

SANTOS, FA et al. Characterization and use of biosorbents prepared from forestry waste and their washed extracts to reduce/remove chromium. *Int. J Environ Sci Technol*. 13:327-338. 2016.

TSAI, W. T. et al. Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane. *Bioresource Technology*. 97. p. 488–493. 2006.

VALE, A. T. et al. Disponibilidade de energia na forma de calor da biomassa lenhosa de um cerrado sensu stricto da região de Brasília. In: *Encontro de Energia no Meio Rural*. 2003. Anais 3.

VOLESKY, B. Sorption and Biosorption. *Chemical Engineering*. McGill University. Montreal. 2003.