

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**ADSORÇÃO DE Cr (VI) NA INTERFACE ÁGUA-MINERAIS
SEDIMENTÁRIOS. EFEITO DAS CONDIÇÕES DE REAÇÃO
E MODELO DE ADSORÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito
parcial para obtenção do título de Mestre em Química

MAURÍCIA BEDDIN FRITZEN

Orientadora: Prof. Haidi D. Fiedler
Co-orientador: Prof. Mauro Laranjeira

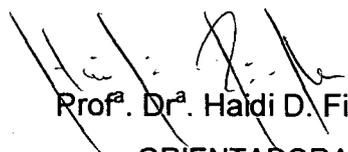
Florianópolis

2002

ADSORÇÃO DE Cr (VI) NA INTERFACE ÁGUA-MINERAIS SEDIMENTÁRIOS.
EFEITO DAS CONDIÇÕES DE REAÇÃO E MODELO DE ADSORÇÃO

Maurícia Beddin Fritzen

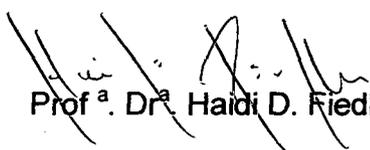
ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL
PELO ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA.

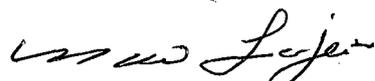

Prof. Dr.ª Haidi D. Fiedler
ORIENTADORA


Prof. Dr. Mauro Laranjeira
CO-ORIENTADOR


Prof. Dr. Valdir Soldi
COORDENADOR

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr.ª Haidi D. Fiedler


Prof. Dr. Mauro Laranjeira


Prof. Dr.ª Vilma Heinzen


Prof. Dr. Valfredo Tadeu de Fávère


Prof. Dr. Fernando Sant'Anna

Ao Alexandre, meu amor...Pelos bons momentos que vivemos juntos e pela maravilhosa eternidade que nos espera.

Aos meus pais, Lourdes e Artemio pelo exemplo de vida que são e pelo amor e apoio que sempre me deram.

Às minhas irmãs Lucélia e Carlise pelo amor que nos une e pela certeza de poder sempre contar com elas.

AGRADECIMENTOS

À professora Haidi pela amizade, dedicação e ensinamentos na orientação.

Ao professor Mauro Laranjeira pela co-orientação deste trabalho.

Ao professor Faruk Nome pelos ensinamentos transmitidos e pela cooperação no desenvolvimento deste trabalho.

Aos demais professores do Departamento de Química que contribuíram para a minha formação.

À banca examinadora por sua participação.

Aos funcionários da secretaria de Pós-graduação, sempre prestativos e alegres.

À todos os colegas e amigos do laboratório 210, pelo companheirismo, apoio e solidariedade.

Às amigas Marcela e Vivian pela amizade de todos estes anos.

Ao Instituto Euvaldo Lodi de Santa Catarina pela possibilidade da realização deste trabalho.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

À Deus.

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	vii
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	x
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	17
2.1 Objetivos Específicos.....	17
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	18
3.1 Solventes e reagentes utilizados.....	18
3.2 Limpeza da vidraria.....	18
3.3 Instrumentação.....	18
3.4 Análise dos adsorventes.....	19
3.5 Análise do Cr (VI).....	19
3.6 Obtenção da curva de calibração do método direto.....	21
3.7 Obtenção da curva de calibração do método colorimétrico.....	22
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24

4.1 Composição química dos adsorventes	24
4.2 Estudo da adsorção de Cr (VI) em alumina.....	26
4.2.1 Determinação do tempo de equilíbrio.....	26
4.2.2 Efeito da quantidade de alumina na adsorção de Cr (VI)	27
4.2.3 Isotermas de adsorção e o efeito do pH.....	28
4.3 Estudo de adsorção de Cr (VI) em sílica gel	30
4.3.1 Determinação do tempo de equilíbrio.....	30
4.3.2 Efeito da quantidade de sílica gel na adsorção de Cr (VI)	31
4.3.3 Isotermas de adsorção e o efeito do pH do Cr (VI) em sílica gel	32
4.4 Estudo de adsorção de Cr (VI) em caolinita.....	34
4.4.1 Determinação do tempo de equilíbrio.....	34
4.4.2 Efeito da quantidade de caolinita na adsorção de Cr (VI)	35
4.4.3 Isotermas de adsorção e o efeito do pH do Cr (VI) em caolinita	36
4.5 Estudo de adsorção de Cr (VI) em montmorillonita	38
4.5.1 Determinação do tempo de equilíbrio.....	38
4.5.2 Efeito da quantidade de montmorillonita na adsorção do Cr (VI)	39
4.5.3 Isotermas de adsorção e o efeito do pH do Cr (VI) em montmorillonita	40
5 CONCLUSÕES	42
6 PERSPECTIVAS.....	44
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Me	metal
nm	nanometro
μm	micrômetro
cm	centímetro
m	metro
μg	micrograma
mg	miligrama
g	grama
kg	kilograma
mL	mililitros
L	litro
min	minutos
h	hora
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Eh	potencial de oxi-redução
θ	quantidade de metal adsorvido na superfície do sólido
K	constante de equilíbrio
K_L	constante de Langmuir
B _{máx.}	capacidade de adsorção máxima
%	percentual
UV	ultravioleta
°C	graus Celcius
λ	comprimento de onda
n.d.	não detectado
M	molar
ppm	parte por milhão

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Representação esquemática da movimentação dos íons metálicos nas fases naturais do ambiente.....	2
Figura 2 – Representação esquemática da interface óxido metálico e solução aquosa, descrevendo as diferentes camadas e espécies iônicas.....	7
Figura 3 – Estrutura da caolinita e montmorillonita.....	9
Figura 4 - Comportamento do cromo no ambiente.....	10
Figura 5 – Esquema da metodologia utilizada para o estudo de adsorção de Cr (VI) em diferentes adsorventes.....	20
Figura 6 – Espectro de absorção eletrônica obtido de uma solução 1×10^{-4} M de $K_2Cr_2O_7$	21
Figura 7 – Curva de calibração do Cr (VI) para o método direto.....	22
Figura 8 – Curva de calibração do Cr (VI) para o método colorimétrico.....	23
Figura 9 – Tempo de equilíbrio na adsorção de Cr (VI) em alumina.....	26
Figura 10 – Efeito da quantidade de adsorvente na adsorção de Cr (VI) em alumina.....	27
Figura 11 – Isotermas de adsorção de Langmuir do Cr (VI) em alumina com diferentes valores de pH.....	28
Figura 12 – Tempo de equilíbrio na adsorção de Cr (VI) em sílica gel.....	30
Figura 13 – Efeito da quantidade de adsorvente na adsorção de Cr (VI) em sílica gel.....	31
Figura 14 – Isotermas de adsorção de Langmuir do Cr (VI) em sílica gel com pH = 1,0.....	33

Figura 15 – Tempo de equilíbrio na adsorção de Cr (VI) em caolinita.....	34
Figura 16 – Efeito da quantidade de adsorvente na adsorção de Cr (VI) em caolinita.....	35
Figura 17 – Isotermas de adsorção de Langmuir do Cr (VI) em caolinita com diferentes valores de pH.....	36
Figura 18 – Tempo de equilíbrio na adsorção de Cr (VI) em montmorillonita...	38
Figura 19 – Efeito da quantidade de adsorvente na adsorção de Cr (VI) em montmorillonita.....	39
Figura 20 – Isotermas de adsorção de Langmuir do Cr (VI) em montmorillonita com diferentes valores de pH.....	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características físico – químicas das águas em relação à aplicação dos tratamentos disponíveis.....	5
Tabela 2 – O ponto de carga zero (pzc) para algumas superfícies minerais.....	6
Tabela 3 – Composição química (% em massa) da alumina, sílica gel, caolinita e montmorillonita.....	24
Tabela 4 – Parâmetros das Isotermas de Langmuir calculados para remoção de Cr (VI) da solução com alumina.....	29
Tabela 5 – Parâmetros das Isotermas de Langmuir calculados para remoção de Cr (VI) da solução com caolinita.....	37
Tabela 6 – Parâmetros das Isotermas de Langmuir calculados para remoção de Cr (VI) da solução com montmorillonita.....	41

RESUMO

As isotermas de adsorção de Cr (VI) em argilas minerais como a caolinita e a montmorillonita, e em seus constituintes como a alumina e a sílica podem ser tratadas adequadamente com o modelo de Langmuir, mostrando um comportamento característico de adsorção em monocamada. Os dados experimentais revelam a importância da carga superficial e pH do meio em relação à eficiência dos adsorventes. A adsorção do Cr (VI) em alumina (ponto isoelétrico igual a 9,1) é favorecida em relação aos outros adsorventes. Segue em termos de eficiência a caolinita (ponto isoelétrico igual a 4,6), a montmorillonita (ponto isoelétrico igual a 2,5) e finalmente a sílica gel (ponto isoelétrico igual a 2,0). Em todos os casos, há uma adsorção predominante do íon bicromato (HCrO_4^-), sendo que para concentração maior que aproximadamente $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, existe adsorção simultânea de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Provavelmente os mecanismos de adsorção do íon dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) e do íon bicromato (HCrO_4^-) na superfície da alumina são diferentes, tratando-se de adsorções predominantemente eletrostáticas, já que aumentando a força iônica diminui a afinidade do Cr(VI) pela alumina. Para valores de pH maiores de que 6,0, há uma diminuição significativa da adsorção, a qual coincide com o equilíbrio de protonação do CrO_4^{2-} . Esta diminuição pode também ser influenciada pela carga na superfície da alumina, que naturalmente diminui com o aumento do valor de pH. De fato, um valor menor da densidade de carga na superfície deve diminuir o efeito eletrostático. Ainda, a maior carga no CrO_4^{2-} deve facilitar a hidratação do mesmo, fator que contribui com o decréscimo da afinidade. Comparando alumina, caolinita e montmorillonita observa-se uma diminuição da capacidade de adsorção máxima de Cr (VI) de 12,56 g/Kg para 6,31 g/Kg e 3,26 g/Kg respectivamente, a qual relaciona-se de forma aproximadamente linear com a diminuição na percentagem de alumina de 90,7% na alumina utilizada para 38,9 % na caolinita e 17,58 % na montmorillonita. Assim, é possível prever os valores das eficiências e capacidades máximas de adsorção das argilas estabelecendo uma combinação linear dos valores obtidos com os componentes básicos isolados.

ABSTRACT

The adsorption isotherms of Cr (VI) in clay minerals such as kaolinite and montmorillonite, and in their constituents such as aluminum and silica can be adequately treated with Langmuir's model, showing a behavior characteristic of single layer adsorption. The experimental data revealed the importance of the surface charge and pH of the environment in relation to the efficiency of the adsorbents. The adsorption of Cr (VI) onto aluminum (iso-electric point equals 9.1) is favored in relation to other adsorbents. The order, in terms of efficiency, is kaolinite (iso-electric point equals 4.6), montmorillonite (iso-electric point equals 2.5) and finally silica gel (iso-electric point equals 2.0). In all cases, there is adsorption predominantly of the bichromate ion (HCrO_4^-), and at concentrations greater than approximately $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, simultaneous adsorption of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ should occur. It is most probable that the mechanisms of adsorption of the dichromate ion ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) and of the bichromate ion (HCrO_4^-) at the surface of aluminum are different, and it is possible to be predominantly electrostatic adsorptions, since an increase in ionic strength diminishes the affinity between Cr (VI) and aluminum. For pH values more than 6.0, there is a significant decrease in adsorption, which coincides with the protonation equilibrium of CrO_4^{2-} . This decrease could also be influenced by the surface charge of aluminum, which naturally should decrease with an increase in pH. In fact, a lower value for the density of the charge at the surface should diminish the electrostatic effect. Furthermore, a greater charge in CrO_4^{2-} should facilitate its hydration, a factor which contributes to the diminishing affinity. On comparing aluminum, kaolinite and montmorillonite a decrease in the maximum adsorption capacity of Cr (VI) from 12.56 g/Kg to 6.31 g/Kg and 3.26 g/Kg respectively, can be observed, which is related in an approximately linear form with the decrease in the percentage of aluminum from 90.7 % in the aluminum utilized to 38.9 % in kaolinite and 17.58 % in montmorillonite. Therefore, it is possible to predict the values for the maximum adsorption efficiencies and capacities of the clays establishing a linear relationship between the obtained values and the basic isolated components.

1 INTRODUÇÃO

A interação de soluções aquosas com superfícies minerais é um dos mais importantes processos químicos que ocorrem na natureza. As reações da água com as superfícies sólidas possuem um papel fundamental em muitos processos naturais e tecnológicos que envolvem: i) dissolução de minerais; ii) reações de adsorção/dessorção (processos de sorção), e iii) precipitação. Estes processos podem afetar, por exemplo: 1) a composição e a qualidade das águas naturais; 2) a formação de solos; 3) a remoção de CO₂ da atmosfera; 4) a entrada e saída de nutrientes do meio aquático; 5) a mobilidade de íons de metais pesados entre outros contaminantes nos sistemas: atmosférico, aquático, solos e suas respectivas interfaces; e 6) o ciclo global dos elementos químicos, dos sistemas citados anteriormente (Eng *et al.*, 2000; Brown Jr., 2001). Ainda, as reações interfaciais entre superfícies sólidas e soluções aquosas são importantes: a) na preparação e desempenho de óxidos de metal-em-metal catalíticos; b) na corrosão metálica e em superfícies passivas; c) na limpeza de superfícies de semicondutores; e d) em tratamento de águas residuais urbanas e industriais (Brown Jr., 2001). No entanto, as interações químicas interfaciais de óxidos metálicos e soluções aquosas são extremamente complexas, e atualmente se sabe que no nível atômico fundamental ainda não foi alcançada uma clara compreensão de tais interações (Brown Jr. *et al.*, 1999).

Nos últimos anos, têm-se observado um considerável aumento no número, tipo e quantidade de contaminantes introduzidos no meio aquático. Entre estes contaminantes, os metais possuem destaque, devido principalmente, aos processos de bioacumulação, de biomagnificação e persistência neste meio, os quais representam perigo potencial para o homem (Stumm & Morgan, 1970; Manaham, 1994; Harrison & Mora, 1996).

Considerando especificamente a introdução de um metal no meio aquático, uma variedade dos processos acima descritos são promovidos, dentre eles destacam-se:

- i) associação com ligantes orgânicos e inorgânicos dissolvidos;

- ii) interação com material particulado por meio de adsorção física ou química;
- iii) reações de precipitação e/ou co-precipitação;
- iv) ingestão por organismos plantônicos.

Basicamente, estas são as rotas principais pelas quais os metais podem enriquecer os sedimentos e se acumularem (**Figura 1**), encontrando-se associados a diferentes partes da matriz sedimentária, ou adsorvidos em partículas superficiais, carbonatos, óxi-hidróxidos de ferro e manganês, enlaçados com a matéria orgânica, sulfetos, silicatos, etc. (Tessier e Campbell, 1987).

A adsorção de metais de soluções aquosas sobre vários solos ou constituintes dos solos possui um importante papel no transporte do metal em sistemas naturais, e, por esta razão muitos esforços tem sido feitos para modelar a adsorção de íons metálicos em superfícies de solos (Altin *et al.*, 1998). Os modelos de adsorção tratam do problema do equilíbrio de distribuição dos íons metálicos entre a solução aquosa e a fase sólida. O fenômeno de adsorção entre o íon metálico e a superfície sólida é função da concentração do íon metálico e especialmente do pH (Stumm e Morgan, 1970).

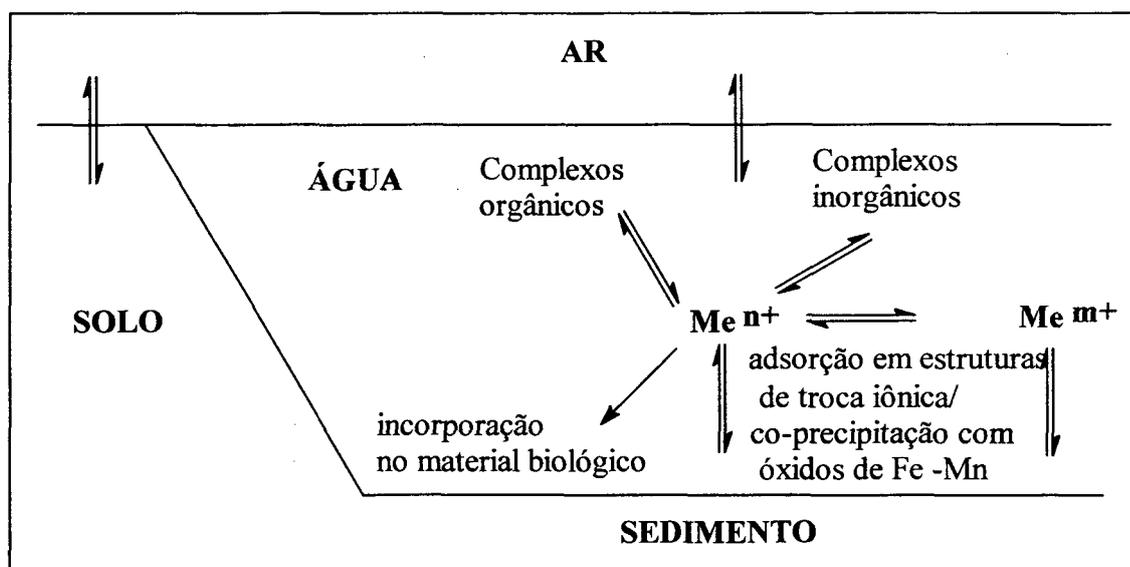


Figura 1 – Representação esquemática da movimentação dos íons metálicos nas fases naturais do ambiente.

Quando se tem como objetivo tratar efluentes líquidos, é muito importante conhecer as características físico-químicas dos mesmos para poder selecionar um tratamento apropriado. De forma semelhante aos fenômenos descritos acima, é possível utilizar ligantes orgânicos e inorgânicos; interações via adsorção física ou química; reações de precipitação e/ou co-precipitação; ou mecanismos bioquímicos para tratamento específico de águas residuais de diferentes naturezas (Stumm & Morgan, 1970; Manaham, 1994; Harrison & Mora, 1996). Em geral, para os casos em que o sólido que forma a fase dispersa possui o grau e tamanho de uma dispersão coloidal, os sistemas dispersos onde a fase dispersa é sólida e o meio de dispersão é líquido se denominam *soles*. Estes mesmos sistemas denominam-se *suspensões* para o caso de uma dispersão mais grossa e de sedimentação instável, sendo que as suspensões muito concentradas são chamadas de pastas (Schukin *et al.* 1988). Tendo por base as características físico-químicas do sistema sólido-líquido que está sendo tratado, que depende de parâmetros como concentração, tamanho de partícula e velocidade de deposição, conjuntamente com o tipo de poluente que se quer eliminar e as prováveis características das soluções em que eles se encontram, pode-se selecionar dentro dos tratamentos disponíveis aqueles que melhor se adequem ao caso.

A importância da interface sólido-solução em águas naturais começa, aparentemente, quando se considera o estado de subdivisão de sólidos tipicamente presentes em águas naturais. A fase dispersa no corpo das águas naturais consiste predominantemente de colóides inorgânicos, tais como argilas, óxidos metálicos, hidróxidos metálicos, carbonatos metálicos e matéria coloidal orgânica de origem detritica, bem como micro-organismos vivos (algas e bactérias).

A maioria das argilas minerais em suspensão têm dimensões menores do que 1-2 μm . A montmorillonita, p.ex. tem um diâmetro médio (de prato) de 0,002 – 0,2 μm e uma espessura (de prato) média de 2 – 20 μm . Muitas fases sólidas possuem “energia superficial específica” da ordem de milhões de ergs/m^2 e, portanto, para substâncias que possuem áreas superficiais da

ordem de algumas centenas de m^2/g , a energia superficial total será da ordem de 10^9 ergs/g (Stumm & Morgan, 1970).

Assim, as características físico-químicas dos sólidos dissolvidos ou em suspensão e das águas determinam os tipos de tratamentos que podem ser aplicados para eliminar os resíduos indesejados. Na **Tabela 1**, apresentada a seguir, é possível observar os critérios de seleção dos processos mais adequados para cada caso. Cabe lembrar que é importante entender as leis gerais de formação e destruição dos sistemas dispersos. Por exemplo, a capacidade de sintetizar estruturas dispersas com propriedades mecânicas especiais depende de um conhecimento aprofundado dos fenômenos que governam estes processos e das características dos sólidos envolvidos (Schukin *et al.* 1988).

A grande maioria dos processos observados em superfícies sólidas, formadas por óxidos de minerais, devem-se ao fato de que as mesmas adquirem uma carga elétrica superficial quando postos em contato com meio aquoso. Existem 3 caminhos principais pelos quais a carga superficial pode ser originada:

1. A carga pode ser originada por reações químicas na superfície, já que muitas superfícies de sólidos contêm grupos funcionais ionizáveis: - OH; - COOH, $-\text{OPO}_3\text{H}_2$. A carga das partículas dependem do grau de ionização (transferência de prótons) e conseqüentemente do pH do meio. Assim, a carga na superfície da sílica hidratada depende do comportamento ácido-base dos grupos silanol (-Si-OH) que se encontram na sua superfície;
2. A carga superficial pode ser causada por imperfeições latentes na superfície de sólidos e por "reposição isomorfa" dentro da imperfeição. Por exemplo, se em alguma formação do sólido SiO_2 tetraédrico, átomos de Si são substituídos por átomos de Al, se estabelece um sítio negativamente carregado;
3. Carga de superfície pode ser estabelecida por "adsorção iônica". De fato, é possível atrair seletivamente cátions ou ânions dependendo do pH e do ponto isoelétrico do sólido em questão, o qual é definido como o pH no qual a carga total é nula, pH_{PZC} , onde alguns exemplos são mostrados na **Tabela**

2. Assim para um pH abaixo do pH_{PZC} a carga será positiva e para um pH acima do pH_{PZC} a carga será negativa (Shaw, 1975; Hunter, 1981).

Tabela 1 – Características físico-químicas das águas em relação à aplicação dos tratamentos disponíveis.

Tamanho Partícula (μm)	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	10	10^2	10^3	10^4	10^5
Velocidade de Deposição (m/h)				2.10^{-7}	1.10^{-5}	3.10^{-3}	3.10^{-1}	2.10	6.10		
	Soluções Verdadeiras			Suspensão Coloidal			Partículas em Suspensão				
	Precipitação									Peneiração	
	Troca iônica									Sedimentação/ Floculação	
	Adsorção									Filtração	
	Nanofiltração									Filtração	
	Osmose Reversa									Coagulação Química	

Fonte: Adaptado de Ametller *et al.*, 1991.

Tabela 2 – O ponto de carga zero (pzc) para algumas superfícies minerais.

Mineral	pH_{pzc}
α - Al ₂ O ₃	9,1
α - Al(OH) ₃	5,0
γ - AlOOH	8,2
CuO	9,5
Fe ₃ O ₄	6,5
α - FeOOH	7,8
γ - Fe ₂ O ₃	6,7
Fe(OH) ₃ amorfo	8,5
MgO	12,4
δ - MnO ₂	2,8
β - MnO ₂	7,2
SiO ₂	2,0
ZrSiO ₄	5,0
Feldspato	2-2,4
Caolinita	4,6
Montmorillonita	2,5
Albita	2,0
Crisotila	> 12,0

Fonte: Stumm e Morgan, 1996.

O aparecimento desta carga elétrica é devido a um complexo balanço de processos de ionização da superfície, com adsorção e dissolução dos íons. Essa carga superficial influencia a distribuição no meio polar dos íons próximos a ela. Os íons de carga oposta (contra-íons), são atraídos pela superfície, e os de mesmo sinal (co-íons), são repelidos. Isto faz com que surja uma dupla camada elétrica, que se constitui da superfície carregada mais o meio polar, que são os contra e co-íons (**Figura 2**).

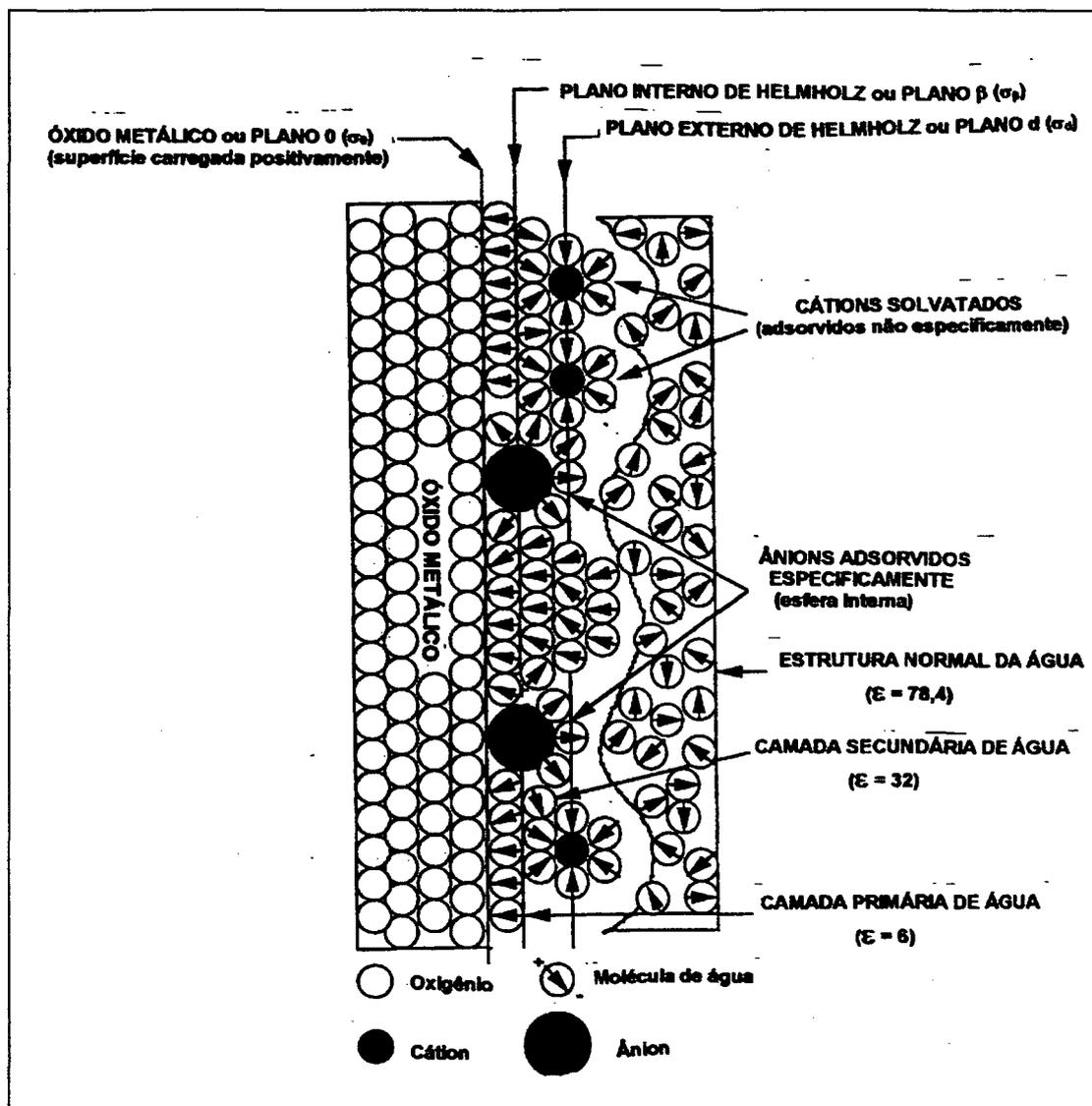


Figura 2 – Representação esquemática da interface óxido metálico e solução aquosa, descrevendo as diferentes camadas e espécies iônicas.

Fonte: Adamson, 1990; Brown Jr, 2001; Stumm e Morgan, 1996.

As superfícies em contato com um meio aquoso apresentam-se mais freqüentemente com carga negativa. Os cátions por serem mais hidratados encontram-se no meio aquoso, os ânions apresentam uma maior tendência em se adsorverem na superfície. Ainda, é necessário considerar a capacidade intrínseca que as diferentes superfícies possuem. Por exemplo, a capacidade de troca de íons além de estar relacionado com a natureza da superfície, depende da área superficial.

No presente trabalho optou-se por estudar os fenômenos de adsorção do Cr (VI) em diferentes componentes dos sedimentos como caolinita e montmorillonita que são argilas minerais, bem como em materiais como alumina e sílica. A importância do estudo destes materiais deve-se ao fato de que podem ser utilizados para modelar o comportamento do Cr (VI) adsorvido em caolinita e/ou montmorillonita. Como mostra a **Figura 3**, a caolinita é formada por uma camada tetraédrica de sílica ligada a uma camada octaédrica de alumina e a montmorillonita é formada por uma camada octaédrica de alumina entre duas camadas tetraédricas de sílica (Mason, 1971; Angove *et al.* 1997). Ainda, a literatura é bastante escassa no que se refere ao uso destas argilas minerais para a adsorção das espécies aniônicas de Cr (VI), fato surpreendente já que este tipo de estudo pode ser relacionado com o comportamento desta espécie metálica no meio ambiente, bem como, pode-se usar o conhecimento adquirido deste estudo de adsorção para remover o Cr (VI) de efluentes urbanos e industriais. De fato, estas argilas minerais podem ser utilizadas como adsorventes por possuírem alta seletividade com respeito aos metais e por serem materiais baratos e disponíveis no meio ambiente (Tarasevich e Klimova, 2001).

Portanto, trata-se da tentativa de utilizar adsorventes de baixo custo para remover Cr (VI) de soluções aquosas.

Lee *et al.* (1995) estudaram a habilidade do musgo natural em remover o Cr (VI) de soluções aquosas. A aplicação das isotermas de Langmuir neste sistema produziu uma capacidade de adsorção máxima de 7,1 g de Cr (VI) por kg de musgo natural. Namasivayam e Yamuna (1994) investigaram a possibilidade de utilizar resíduos de biogás para remover o Cr (VI) de soluções

aquosas e observaram que a capacidade de adsorção máxima foi de 5,87 g de Cr (VI) por kg de resíduos de biogás em um pH ótimo igual a 2,0. Cimino *et al.* (2000) utilizaram a casca de avelã, que é um material residual da agricultura, para adsorver o Cr (VI). Os resultados deste estudo mostraram que a capacidade de adsorção máxima foi de 17,7 g de Cr (VI) por kg de casca de avelã em um pH de solução igual a 2,0. Sharma e Forster (1994) também reportaram a utilização de materiais bioadsorventes para tratar águas residuais contendo Cr (VI). Os valores da capacidade de adsorção máxima foram de 39,7, 13,8 e 13,4 g / kg de Cr (VI) em serragem, sabugo de milho e bagaço de cana-de-açúcar, respectivamente.

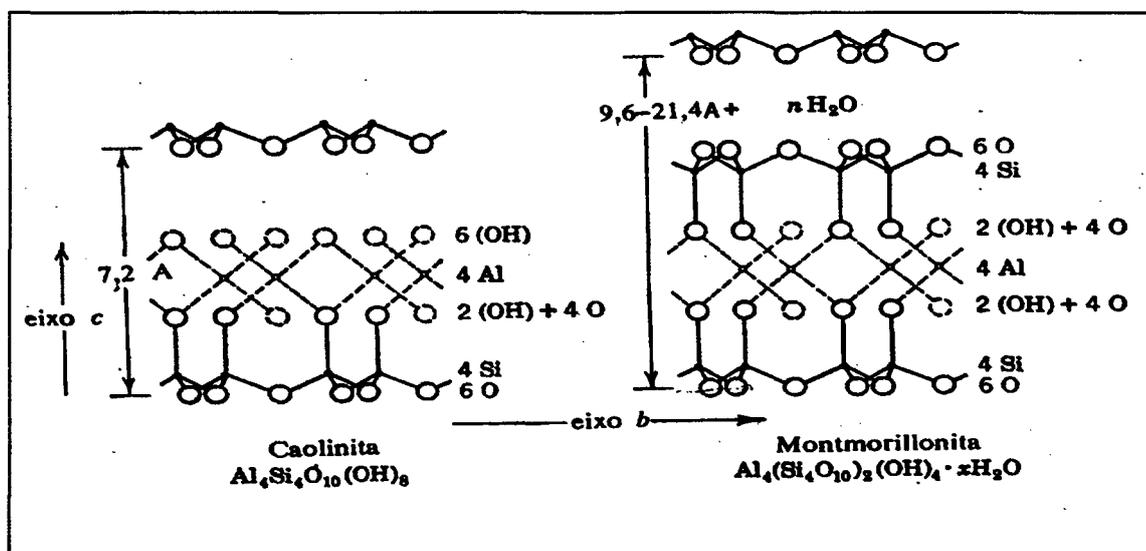


Figura 3 – Estrutura da caolinita e montmorillonita.

Fonte: Mason, 1971.

A importância do estudo de remoção das espécies de cromo, especialmente Cr (VI), de sistemas aquáticos deve-se ao seu comportamento no ambiente (Figura 4). As diferentes espécies de cromo são altamente solúveis e susceptíveis a várias reações na interface sólido-água como, por exemplo, processos redox e reações homogêneas e heterogêneas (Weckhuysen *et al.*, 1996).

O cromo ocorre em ambientes naturais como Cr (VI) e Cr (III), de forma antropogênica ou proveniente de uma fonte natural. Uma pequena quantidade de Cr (III) é conhecida por ser um nutriente essencial para humanos, bem como importante para o metabolismo da glicose (Felter e Dourson, 1997). Entretanto, Cr (VI) é um conhecido carcinogênico humano, que pela inalação pode provocar dermatite alérgica, perfuração no septo nasal e bronquites. Quando ingerido, pode-se ter sérias conseqüências na saúde, incluindo tumores, úlceras e alteração na cadeia do DNA (Brigatti *et al.*, 2000). Concentrações tóxicas de Cr (VI) são encontradas em efluentes industriais e em alguns ambientes geoquímicos. Como contaminante, o Cr (VI) pode ser encontrado em sedimentos (Shine *et al.*, 1995), efluentes de curtumes (Milacic e Stupar, 1995) e em água atmosférica (Seigneur e Constatinou, 1995).

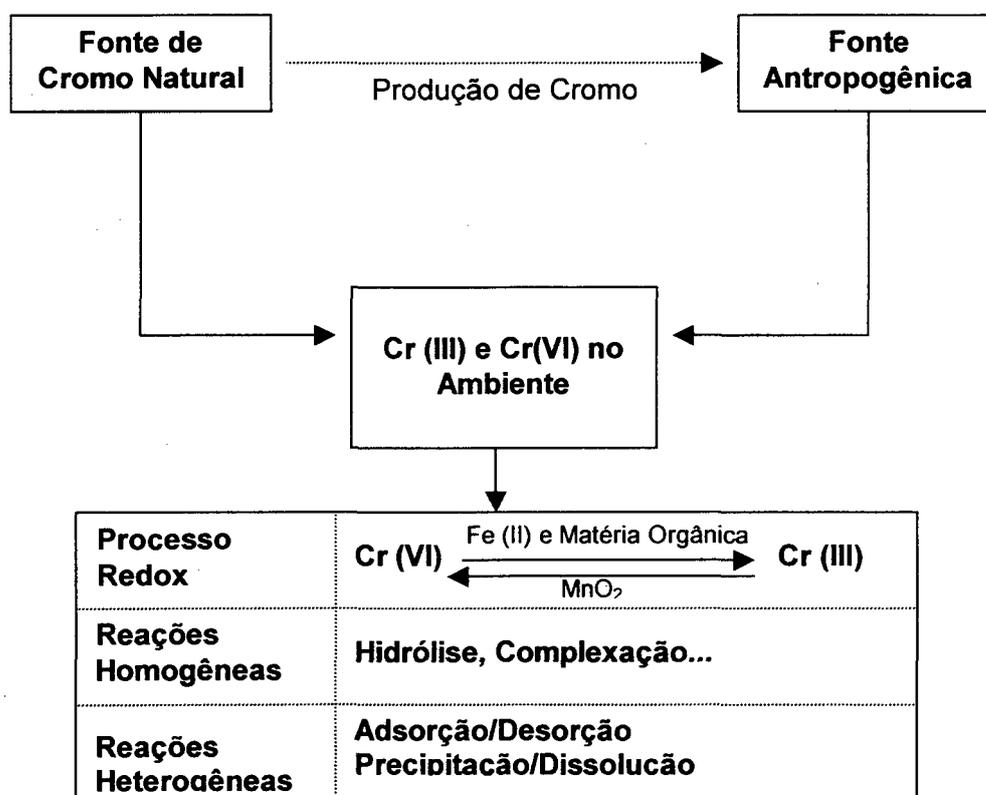
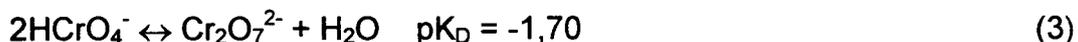
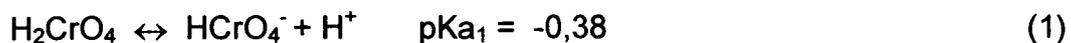


Figura 4 – Comportamento do cromo no ambiente.

Fonte: Weckhuysen *et al.*, 1996.

As principais espécies de Cr (VI) presentes em soluções aquosas são os íons bicromato (HCrO_4^-), cromato (CrO_4^{2-}) e dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), além de ácido crômico (H_2CrO_4), que existe em meio ácido concentrado (Sena *et al*, 2001). Os equilíbrios químicos que descrevem a espécie Cr (VI) em soluções são:



Baes e Mesmer (1976), considerando estas equações, indicam que as concentrações relativas das diferentes espécies de Cr (VI) dependem da concentração total de Cr (VI) e da acidez da solução. Segundo Sena *et al*. (2001) é possível propor algumas linhas gerais para a existência e predominância das espécies de Cr (VI). O ácido crômico só deve existir em soluções de pH abaixo de 0; HCrO_4^- predomina na faixa de pH entre 1 e 6 e, acima de uma certa concentração deste íon (em torno de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), deve coexistir com $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; em valores de pH acima de 8, deve existir somente CrO_4^{2-} .

Cabe informar que, muitas indústrias que sabem da possível presença de Cr (VI) em seus efluentes líquidos (por exemplo, cromatos que são adicionados nas águas das torres de resfriamento em algumas termoelétricas) (Tsalev & Zaprianov, 1983), possuem tratamentos convencionais de seus efluentes para reduzir o Cr (VI) para Cr (III), em níveis permitidos pela legislação.

No Brasil, segundo a Resolução do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), de 1986 que dita a legislação (Sistema de Gerenciamento de Recursos Hídricos, Brasil. Decreto-lei nº. 9433), as águas destinadas ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional, devem possuir os teores máximos de Cr (III) e Cr (VI) de 0,5 mg /L e 0,05 mg/L, respectivamente. Em geral, interpreta-se que sejam concentrações nas formas dissolvidas e não nas formas totais das águas que estão sendo analisadas, porém existem muitas controvérsias com relação a esta interpretação.

No entanto, dependendo das cargas de entrada de tratamentos conhecidos como convencionais (p. ex. coagulação química e filtração, ver **Tabela 1**, após os mesmos, é possível que ainda existam Cr (VI), juntamente

com Cr (III), nos efluentes que são despejados no ambiente. Outro processamento que se destaca pelas elevadas concentrações iniciais de Cr (III) é o do couro, onde mesmo a presença deste elemento no efluente que será descartado no ambiente deve ser avaliada cuidadosamente, já que o Cr(III) pode ser tóxico em altas concentrações, e, quando lançado no ambiente natural poderá sofrer oxidação dependendo das condições de oxi-redução (Eh) presentes no sistema. Atualmente, com o aumento da busca, pelas indústrias, da certificação (registro da qualidade, p. ex. ISO 14000) de sistemas de gerenciamento ambiental, as mesmas buscam uma maior eficiência nos processos de tratamento de efluentes líquidos e, portanto, passam a ter que considerar a presença de Cr (VI) e Cr (III) em equilíbrio termodinâmico. Utilizando-se os métodos convencionais de tratamento existe a necessidade de aumentar a eficiência dos mesmos (Convigton, 1997), buscando alternativas mais sofisticadas para aumentar a qualidade dos efluentes, visando recuperar espécies metálicas em solução ou até reutilizar as águas no complexo industrial, tornando as empresas mais competitivas já que o tratamento, torna-se a longo prazo, um benefício para as indústrias.

Ainda, cabe salientar, que os diferentes fenômenos físico-químicos envolvidos neste tipo de estudo são característicos da química de colóides e superfícies. O conjunto de fenômenos descritos, exemplificados para espécies de cromo, constitui a base de muitos processos geológicos, que permitem racionalizar, por exemplo, a formação de sedimentos no meio aquático. Portanto, os conhecimentos adquiridos no presente estudo podem ser de utilidade na otimização de modelos de distribuição e/ou associação de metais em diferentes tipos de amostras ambientais (Solari *et al.* , 1989; Nome *et al.*, 2001).

A química de superfície na interface sólido-líquido é muito importante no estudo da química ambiental (Rabockai, 1979), principalmente quando se pretende utilizar o conhecimento da distribuição de diferentes formas de metais no meio aquático para prever a movimentação, quer seja no sentido de remoção ou de disponibilidade dos mesmos. Metais em soluções verdadeiras podem encontrar-se nas formas inorgânica ou orgânica, na qualidade de íons

livres, íons complexados, íons quelados, bases conjugadas, e outros. Quando não estão presentes na forma dissolvida, podem encontrar-se na qualidade de materiais de formas particuladas como por exemplo colóides das mais diversas composições que incluem óxidos e anidridos. Também, podem estar na forma de precipitados e/ou adsorvidos em diferentes superfícies sólidas (ver **Figura 1**). Neste sentido, a adsorção (física e/ou química) é considerada o principal mecanismo de associação de metais com os sólidos em suspensão no meio aquático, principalmente quando o objetivo é avaliar a eficiência do método utilizado empregando modelos de sedimentação-difusão (Choy & Reible, 1999). Ainda, esta escolha é importante para a compreensão da eventual ligação do Cr (VI) e Cr(III) em diferentes superfícies (Gadde & Laitinem, 1974; Schultz *et al.* 1987; Crawford *et al.* 1993; Tavani & Volzone, 1997; Altin *et al.* 1998;).

Recentemente, verificou-se a possibilidade de predizer, com um modelo baseado na isoterma de Langmuir, a distribuição de íons de metais nas diferentes frações de um sedimento a uma temperatura constante e para um grupo de determinadas condições experimentais (Solari *et al.*, 1989; Nome *et al.* 2001). Este modelo que avalia a quantidade de íon de metal associada a cada uma das fases geoquímicas do sedimento, foi baseado nos estudos de extrações seqüenciais dos sedimentos do rio Besós (Catalunia, Espanha) e do lago Flumendosa (Costa da Sardenha, Itália). Este conhecimento é importante em relação à disponibilidade dos íons de metais e sob o ponto de vista da avaliação do impacto ambiental que causam os elementos metálicos. Os sedimentos foram submetidos a um procedimento que divide a amostra em quatro frações diferentes:

Fração 1 Carbonatos	Fração 2 Óxidos de Fe e Mn	Fração 3 Matéria Orgânica	Fração 4 Residual
-------------------------------	--------------------------------------	-------------------------------------	-----------------------------

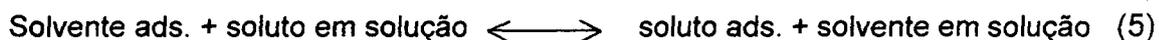
Estas quatro frações resultantes do procedimento de extrações seqüenciais possuem diferentes quantidades de íons de metais devido as diferentes afinidades do metal com cada uma das fases presentes. Assim, para um dado metal Me, a descrição quantitativa da divisão entre as diferentes fases

operacionalmente separadas, pode ser definida usando a equação de massa descrita abaixo:

$$Me_{total} = Me^1 + Me^2 + Me^3 + Me^4 \quad (4)$$

onde Me_{total} representa a quantidade total de íon de metal presente no sedimento e Me^1 , Me^2 , Me^3 e Me^4 as concentrações de íon de metal em cada uma das frações definidas na extração seqüencial, sendo que a distribuição de íons de metais entre as diferentes fases de uma matriz sedimentária é dada pela isoterma de Langmuir.

A isoterma segundo a equação de Langmuir foi o primeiro modelo proposto, e é a isoterma mais amplamente utilizada (Adamnson, 1990; Fávere, 1994). Ela se ajusta a uma grande variedade de dados de adsorção. Foi inicialmente aplicada para adsorção de gases sobre sólidos, mas também é usada para descrever adsorções de soluções diluídas. A adsorção na interface sólido-líquido é, em geral, similar àquela que ocorre na interface sólido-gás. De acordo com Langmuir é estabelecido um equilíbrio entre o soluto adsorvido e o soluto em solução (equação 5), e a constante de equilíbrio pode ser representada pela equação 6.



$$K = \frac{[\text{solute}_{ads.}] \cdot [\text{solvente}_{solução}]}{[\text{solvente}_{ads.}] \cdot [\text{solute}_{solução}]} \quad (6)$$

Assumindo ser a solução ideal, a concentração do solvente constante, e que as moléculas do soluto ocupem um único sítio sobre a superfície, e não estejam dissociadas, a forma final da equação de Langmuir em termos de área total da superfície ocupada é dada pela equação 7.

$$\theta = \frac{K \cdot c}{1 + K \cdot c} \quad (7)$$

Sendo K , a constante de equilíbrio e c , a concentração de equilíbrio do soluto. O símbolo θ , é a fração da superfície ocupada, que é expressa pela razão entre o número de sítios de adsorção ocupados e o número de sítios de adsorção disponíveis. Experimentalmente, θ é definido como:

$$\theta = \frac{Y}{B_{\text{máx.}}} \quad (8)$$

Onde:

Y = quantidade de soluto adsorvido na superfície do sólido expresso em mg de soluto por kg de material sólido;

$B_{\text{máx}}$ = máxima quantidade de soluto que pode ser adsorvida na superfície do sólido, expresso em mg de soluto por kg de material sólido.

Os parâmetros da isoterma de Langmuir ($B_{\text{máx.}}$ e K_L) são normalmente estimados transformando a equação 7 na sua forma linear. Porém, neste estudo, os parâmetros serão estimados utilizando a forma não linear da isoterma de Langmuir, representada pela equação 9, que pode ser obtida através da análise dos dados no programa Origin 5.0:

$$Y = B_{\text{max}} [Me] / (K_1 + [Me]) \quad (9)$$

Onde:

Y = quantidade de metal adsorvido na superfície do sólido expresso em mg de metal por kg de material sólido;

B_{max} = máxima quantidade de metal que pode ser adsorvida na superfície do sólido, expresso em mg de metal por kg de material sólido

$[Me]$ = concentração do íon de metal em equilíbrio com a fase fluida;

K_1 = constante de equilíbrio de adsorção, que é uma medida da afinidade do metal pela superfície de uma determinada fase (Benjamin & Leckie, 1980; Takamoto *et al.* 2001). A constante de Langmuir (K_L) é inversamente proporcional à constante de equilíbrio da equação na forma não linear (K_1).

O modelo da isoterma de Langmuir assume que a energia livre de adsorção é constante e prevê a adsorção em monocamada para superfícies contendo número finito de sítios de adsorção, assumindo que as moléculas do soluto somente interagem com sítios de adsorção. O significado destas suposições é que o máximo de adsorção ocorre para uma monocamada saturada de moléculas do soluto sobre a superfície do adsorvente (Adamson, 1990). Para baixas concentrações a superfície coberta é proporcional a concentração do metal, e para o caso de altas concentrações a superfície coberta tende a um valor máximo que corresponde à superfície máxima coberta com uma monocamada, e considera a constante K_1 como uma medida do enlace do metal na superfície (Benjamin e Leckie, 1980).

Para concentrações em níveis traço do metal ou para baixos valores de K_1 a isoterma torna-se uma relação linear, um resultado que concorda com estudos descritos por Nelson e colaboradores (1998), os quais mostram que as isotermas de adsorção de vários metais em sedimentos do lago Nakuru são lineares até concentrações na ordem de 60-80 microgramas por litro. Nestas condições, é fácil demonstrar que a relação entre dois valores de concentrações em duas fases do sedimento equivale à relação das constantes de Langmuir para as mesmas fases do sedimento (Fiedler *et al.* 1994, Martinez, 1998; Nome *et al.* 2001). Este é um resultado que não deve ser considerado inesperado, já que as concentrações na forma dissolvida de uma variedade de íons metálicos, especialmente metais-traço, são muito baixas (Salomons & Förstner, 1984; Nelson *et al.* 1998).

Além do modelo de Langmuir, podem ser utilizados outros modelos competitivos de adsorção, como por exemplo, os cinco casos diferentes de isotermas BET (Brunauer, Emmet e Teller); isoterma de Tempkin; isoterma de Freundlich; isoterma baseada na Teoria do Potencial de Polanyi ou Polarização de Bôer (Harrison & Mora, 1996). O modelo de Langmuir aplica-se amplamente por sua simplicidade e porque oferece uma boa descrição do comportamento experimental em algumas situações (Altin *et al.*, 1997).

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo geral o estudo da adsorção de íons de metais na interface água – minerais sedimentários. Foi selecionado como modelo o sistema Cr (VI) e uma série de óxidos metálicos como adsorventes, que permitem a adsorção das diferentes espécies químicas presentes na interface óxido metálico - solução aquosa. Em geral, pretende-se tratar alumino-silicatos que sejam de importância em sistemas importantes do ponto de vista de geoquímica, do meio ambiente e/ou da química e física dos solos. Para atingir este objetivo geral, estabeleceram-se os objetivos específicos abaixo descritos.

2.1 Objetivos Específicos

- ✓ Estudar as isotermas de adsorção de Langmuir para a espécie química de Cr (VI) em caolinita, montmorillonita, alumina e sílica gel, observando a influência do pH e cinética de adsorção sobre as isotermas de interesse;
- ✓ Otimizar a metodologia analítica para aplicá-la nos estudos de adsorção.

Cabe lembrar que, para o caso específico do tratamento de efluentes contaminados com as diferentes espécies químicas do Cr, estes conhecimentos servirão como subsídios básicos para qualquer modelo tecnológico proposto que utilize a adsorção como princípio de ação.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Solventes e reagentes utilizados

As soluções padrões foram preparadas com dicromato de potássio p.a. da Quimidrol em água deionizada obtida do Deionizador NANOpure modelo D4744 (sistema mili-Q, Millipore) com condutividade $10 \mu\Omega\text{cm}^{-1}$. Os outros reagentes utilizados foram: ácido clorídrico p.a. (Vetec), ácido acético p.a. (Nuclear), ácido nítrico concentrado p.a. (Carlo Erba), ácido sulfúrico p.a. (Grupo Química), ácido fosfórico p.a. (Grupo Química), hidróxido de sódio p.a. (Vetec), cloreto de potássio (Vetec), fosfato de potássio monobásico (Reagen), ácido succínico (Sigma), difenilcarbazida (Vetec). Os adsorventes utilizados neste estudo foram alumina (Merck), sílica gel (Sigma), caulinita (Caulim Indústria) e montmorillonita (Aldrich).

3.2 Limpeza da vidraria

O método utilizado para limpeza das vidrarias chama-se lavagem de arraste, e consiste primeiramente na lavagem da vidraria com uma forte corrente de água, deixando a água torneiral transbordar ao encher os recipientes de vidro. Enxágua-se no mínimo cinco vezes a vidraria com água da torneira e em seguida, enxágua-se com água destilada. A vidraria é imersa em ácido nítrico 25 % por 24 horas e após este tempo, enxágua-se novamente com água destilada e deionizada até retirar todo o ácido nítrico.

3.3 Instrumentação

O espectro de absorção eletrônica para encontrar o comprimento de onda adequado para as leituras de absorvância do Cr (VI) foi obtido pelo espectrofotômetro Hewlett Packard 8453. Para o caso específico do íon dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), este conhecimento foi utilizado para sua determinação analítica que no presente trabalho é chamado de método direto.

Para filtrar as soluções contendo os adsorventes foram utilizados os papéis de filtro Whatman 541 que retém até 2 μm .

O pHmetro da Hanna Instruments (pH 200) foi utilizado para o ajuste de pH das soluções. O banho maria Dubnoff da Nova Ética modelo 304 foi utilizado para agitação das soluções contendo os diferentes adsorventes à temperatura constante de 25 ° C.

A preparação das soluções contendo Cr (VI) foi realizada através de metodologias descritas na literatura (Standard Methods, 1998), utilizando para pesar o dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) e uma balança analítica da marca Chyo JL-180 .

As absorvâncias foram obtidas pelos espectrofotômetros Shimadzu UV-210 A ou Hewlett-Packard HP-8453.

3.4 Análise dos adsorventes

As análises da composição química dos adsorventes alumina, sílica gel, caolinita e montmorillonita foram realizadas pelo Centro de Tecnologia em Cerâmica, de Criciúma-SC. Os resultados destas análises foram utilizados no presente trabalho para melhor avaliação do fenômeno de adsorção de Cr (VI) em caolinita e montmorillonita, através do conhecimento do percentual exato dos constituintes alumina e sílica destas argilas (ver Tabela 3, p. 25)

3.5 Análise do Cr (VI)

A Figura 5 mostra esquematicamente o procedimento para o estudo de adsorção do Cr (VI) nos adsorventes alumina, sílica gel, caolinita e montmorillonita. Uma solução estoque de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) com concentração de $1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ foi preparada. A partir desta solução estoque, foram preparadas soluções de 25 mL de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) em diferentes concentrações e estas soluções foram colocadas em contato com os adsorventes em estudo. Para a adsorção de Cr (VI) em alumina, utilizou-se uma faixa de tampões variando o pH de 2,0 a 7,0; em sílica gel pH igual a 1,0;

em caolinita variou-se o pH de 1,0 a 4,0 e em montmorillonita variou-se o pH de 1,0 a 2,0. Foram considerados estes valores de pH, pois a superfície destes adsorventes deveria estar carregada positivamente (valores menores que o pH no ponto de carga zero, pH_{pzc}) para atrair as espécies aniônicas de Cr (VI). Após o ajuste de pH, as soluções foram levadas a um volume de até 30 mL e foram colocadas em um banho-maria Dubnoff a 25 °C até atingirem o tempo de equilíbrio. A próxima etapa foi a filtração destas soluções em papéis de filtro Whatman 541 que retém até 2 μm . O Cr (VI) remanescente em solução é determinado através da leitura direta em UV-Visível a 351 nm. Este método que no presente trabalho chama-se método direto consiste, simplesmente, na adição de uma pequena quantidade (5mL) de ácido clorídrico (HCl) 0,1 mol.L⁻¹ em alíquotas de 5 mL das soluções contendo Cr (VI) antes de se fazer as leituras no espectrofotômetro.

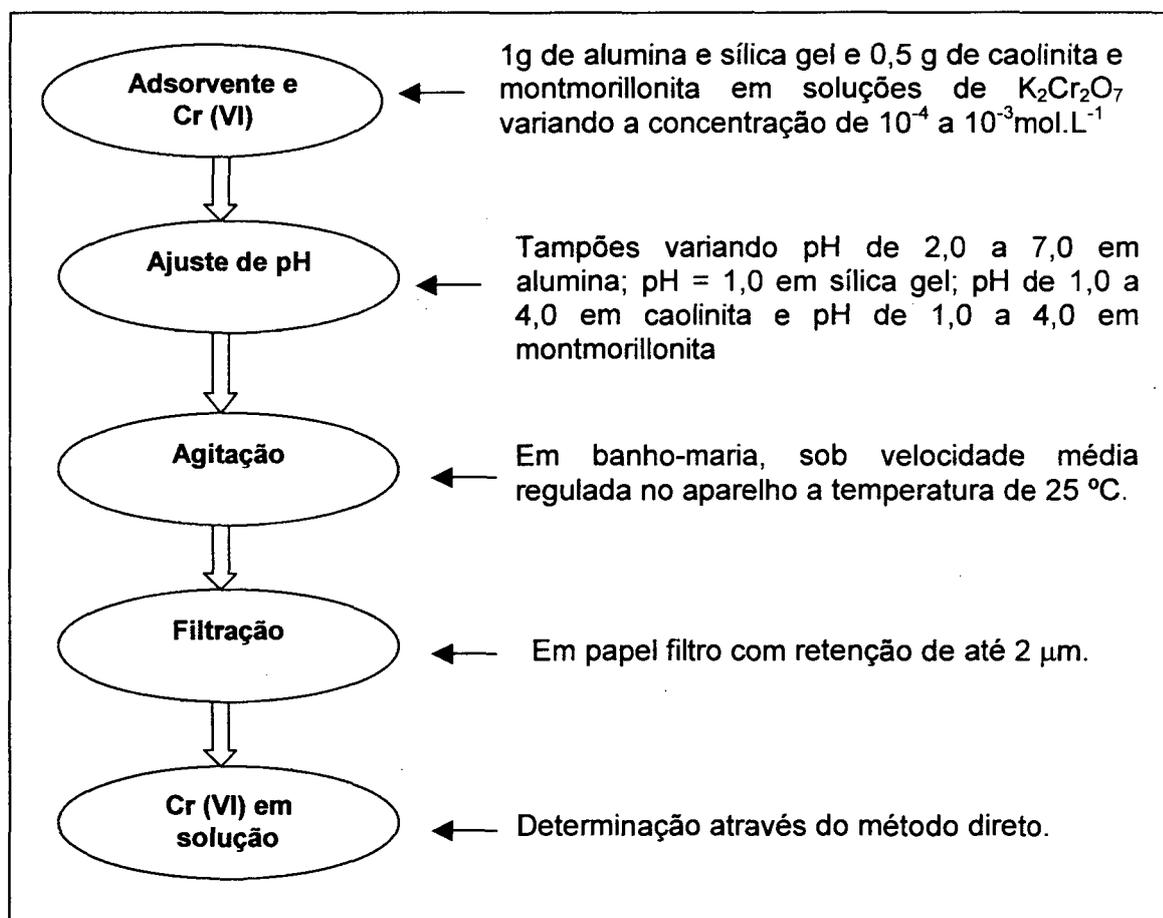


Figura 5 – Esquema da metodologia utilizada para o estudo de adsorção de Cr (VI) em diferentes adsorventes.

3.6 Obtenção da curva de calibração do método direto

O espectro de absorção eletrônica para encontrar o comprimento de onda adequado para as leituras de absorvância do íon dicromato é mostrado na **Figura 6**, e o espectro foi obtido usando um espectrofotômetro Hewlett Packard 8453. Como pode ser observado, o comprimento de onda (λ) adequado para leituras do íon dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) é de 351 nm. Deve-se deixar claro que este comprimento de onda será utilizado para o caso específico da análise do íon dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) através do método direto descrito anteriormente.

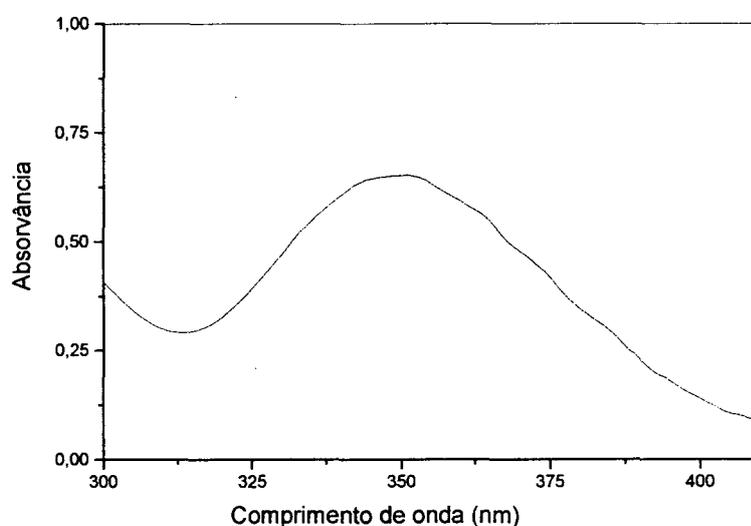


Figura 6 – Espectro de absorção eletrônica obtido de uma solução 1×10^{-4} mol.L⁻¹ de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Soluções de 25 mL de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) foram preparadas com as seguintes concentrações: 1×10^{-4} mol.L⁻¹, 2×10^{-4} mol.L⁻¹, 4×10^{-4} mol.L⁻¹, 6×10^{-4} mol.L⁻¹ e 8×10^{-4} mol.L⁻¹. Estas soluções foram tamponadas com acetato de sódio (CH_3COONa) em pH = 4,0, filtradas e uma alíquota de 5

mL foi adicionada à 5 mL de HCl 0,1 mol.L⁻¹. As leituras de absorvâncias foram feitas no espectrofotômetro Shimadzu UV 210-A, no comprimento de onda de 351 nm. A curva de calibração obtida pelo plote das absorvâncias versus concentrações é mostrada na **Figura 7**.

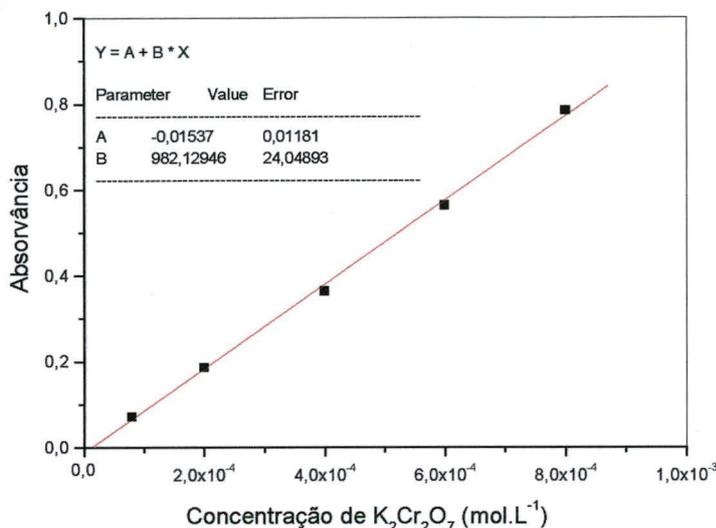


Figura 7 – Curva de calibração do K₂Cr₂O₇ para o método direto.

A curva de calibração obtida para o método direto foi utilizada para encontrar a concentração do Cr (VI) nos estudos de adsorção, pois trata-se de um método de análise simples e as soluções analisadas estão em uma faixa de concentração de 10⁻⁴ a 10⁻³ mol.L⁻¹.

3.7 Obtenção da curva de calibração do método colorimétrico

O método colorimétrico consiste na determinação do Cr (VI) através da reação com difenilcarbazida em solução ácida. Um complexo de coloração vermelho-violeta de composição desconhecida é produzido. A reação é muito sensível, a absorvidade molar (ϵ) baseada no cromo existente é aproximadamente 40000 L.g⁻¹.cm⁻¹ em 540 nm (Standard Methods, 1998).

Este método permite somente a determinação de Cr (VI). Entretanto, pode-se determinar o Cr total convertendo-o para Cr (VI) através da oxidação

com KMnO_4 . No presente estudo, o método colorimétrico serve para checar a precisão do método direto.

Para compensar a possibilidade de perdas do cromo durante operações analíticas, padrões de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) foram tratados com o mesmo procedimento da amostra. Soluções contendo 10 μg , 25 μg , 50 μg e 100 μg de Cr (VI) foram preparadas. Nestas soluções foram adicionados ácido fosfórico (H_3PO_4 85 %) e ácido sulfúrico (H_2SO_4 0,2 N) para ajustar as soluções em $\text{pH} = 1$. As soluções foram então avolumadas à 100 mL e adicionou-se 2 mL de difenilcarbazida para desenvolvimento da cor. As leituras de absorvâncias foram feitas no espectrofotômetro Shimadzu UV 210-A, no comprimento de onda de 540 nm.

A curva de calibração obtida está representada na **Figura 8**, onde se apresenta o gráfico dos valores de absorvância versus μg de Cr (VI) em 102 mL de solução final.

Este método de determinação de Cr (VI) pode ser aplicado para concentrações a níveis de ppm. Portanto as perdas de amostras podem ser mais consideráveis, uma vez que se está trabalhando com concentrações muito pequenas. Decidiu-se então, analisar o Cr (VI) através do método direto.

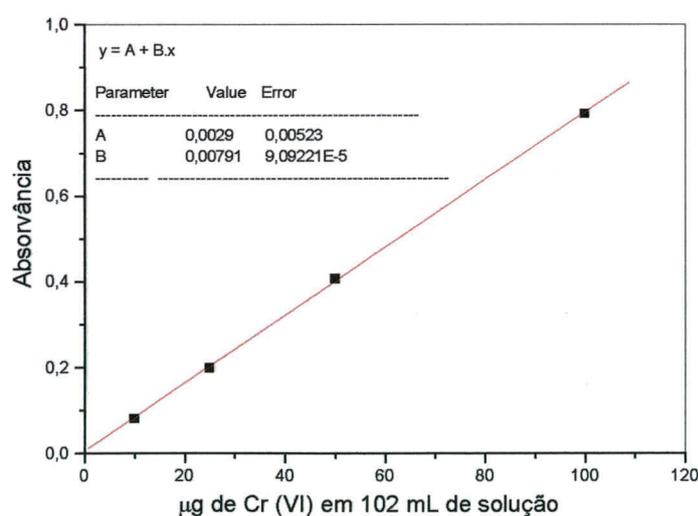


Figura 8 - Curva de calibração do Cr (VI) para o método colorimétrico.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Composição química dos adsorventes

A **Tabela 3** mostra a composição química dos adsorventes obtida através da análise por fluorescência de raio-X (Centro de Tecnologia em Cerâmica, de Criciúma-SC). Estes resultados são consistentes com aqueles esperados, de acordo com a literatura, para as argilas em estudo.

Tabela 3 - Composição química (% em massa) da alumina, sílica gel, caolinita e montmorillonita.

	Alumina	Sílica Gel	Caolinita	Montmorillonita
Compostos				
(% em massa)				
SiO₂	n.d.	99,66	46,31	53,21
Al₂O₃	90,70	0,02	38,90	17,58
Fe₂O₃	0,03	< 0,01	0,73	5,40
CaO	0,04	0,20	0,41	1,37
Na₂O	1,93	0,05	0,37	0,28
K₂O	0,05	0,01	1,42	1,38
MnO	n.d.	< 0,01	n.d.	0,05
TiO₂	n.d.	0,03	0,16	0,37
MgO	n.d.	0,02	0,22	2,53
P₂O₅	0,12	0,01	n.d.	0,17
Perda ao fogo	2,75	0,00	11,49	17,65

Em princípio, conhecendo-se o comportamento da adsorção em adsorventes como alumina e sílica gel, pretende-se prever o comportamento de Cr (VI) na caolinita (constituída na sua maioria de 46,31 % de sílica e 38,90 % de alumina) e na montmorillonita (constituída na sua maioria por 53,21 % de sílica e 17,58 % de alumina). O modelo pretende tratar diferentes tipos de

alumino-silicatos que seja de importância no meio ambiente e em sistemas geoquímicos e solos, para prever o comportamento do Cr (VI) nos diferentes adsorventes estudados.

Dentro deste contexto de estudo de distribuição de metais dentro da matriz sedimentária, os diferentes tipos de minerais genericamente chamados de argilas foram selecionados e merecem um destaque especial devido principalmente a sua capacidade de adsorção, isto é, a capacidade de reter íons e, ao mesmo tempo, pelo intercâmbio catiônico que são capazes de realizar. Em 1979 com a correta classificação dos diversos tipos de empilhamentos de lâminas de tetraedros de SiO_4 e octaedros de AlO_6 que originam estruturas regulares, irregulares, transicionais, semi-regulares, turbo-estáticas etc, que constituem critérios taxonômicos para distinguir as espécies minerais dentro dos grupos de minerais das argilas (Cullell, 1991), permitiu prever a possibilidade de modelagem de diferentes argilas a partir de um conhecimento aprofundado de sílicas e aluminas. De fato, uma idéia clara sobre a base estrutural das diferentes argilas permite, em princípio, poder realizar estimativas das propriedades físico-químicas destes minerais.

4.2 Estudo da adsorção de Cr (VI) em alumina

4.2.1 Determinação do tempo de equilíbrio

A **Figura 9** mostra o efeito do tempo de contato da solução com a alumina na remoção do Cr (VI) em iguais concentrações de $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Existe um rápido aumento nos primeiros 480 minutos, seguidos de um patamar característico do equilíbrio de adsorção, que é atingido de forma perfeitamente constante apenas após de aproximadamente 22 horas (1320 min). Portanto, consideramos este tempo de equilíbrio para realizar as leituras de absorvâncias em todos os experimentos com alumina.

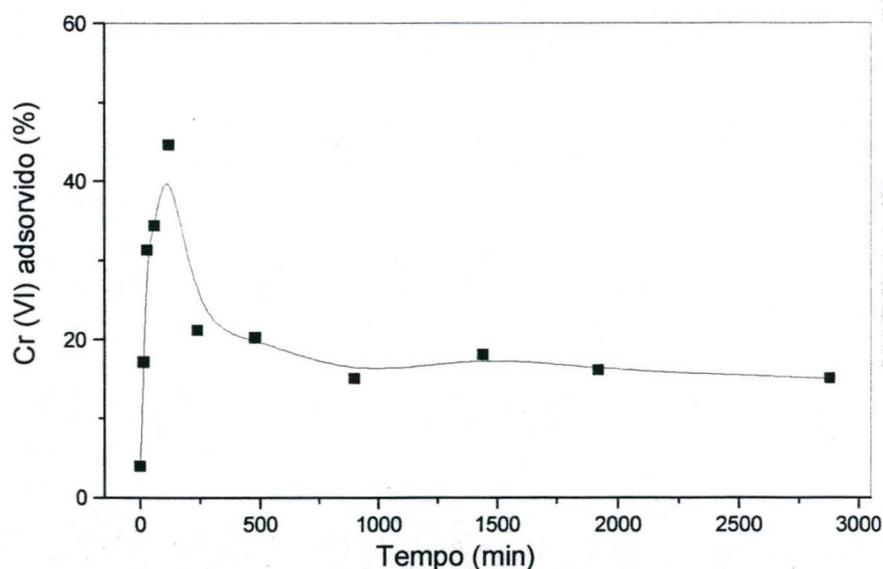


Figura 9 - Tempo de equilíbrio na adsorção de Cr (VI) em alumina (condições: 0,1 g de alumina em 30 mL de solução $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) em $\text{pH} = 4,0$).

4.2.2 Efeito da quantidade de alumina na adsorção de Cr (VI)

A **Figura 10** mostra que a quantidade de Cr (VI) adsorvido pela alumina aumenta com o aumento da quantidade de adsorvente até remover praticamente a totalidade do Cr (VI) adicionado. Isto indica que o processo de adsorção é eficiente e alumina pode ser considerada como um adsorvente adequado para estudos de remoção de Cr (VI). No restante dos estudos, utilizou-se 1 g de alumina para determinar as isotermas de adsorção características.

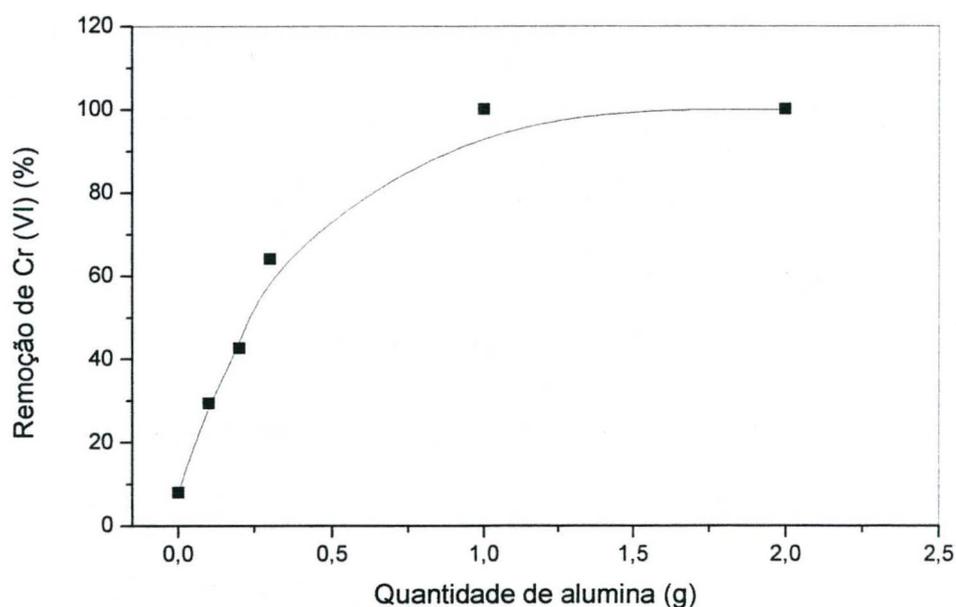


Figura 10 - Efeito da quantidade de adsorvente na adsorção de Cr (VI) em alumina (condições: diferentes quantidades de alumina em 30 mL de solução 1×10^{-4} mol.L⁻¹ K₂Cr₂O₇ em pH = 4,0, agitação por 22 horas).

4.2.3 Isotermas de adsorção e o efeito do pH

As isotermas de adsorção de Langmuir para remoção de Cr (VI) através da adição de 1,0 g de alumina em diferentes valores de pH, estão representadas na **Figura 11**.

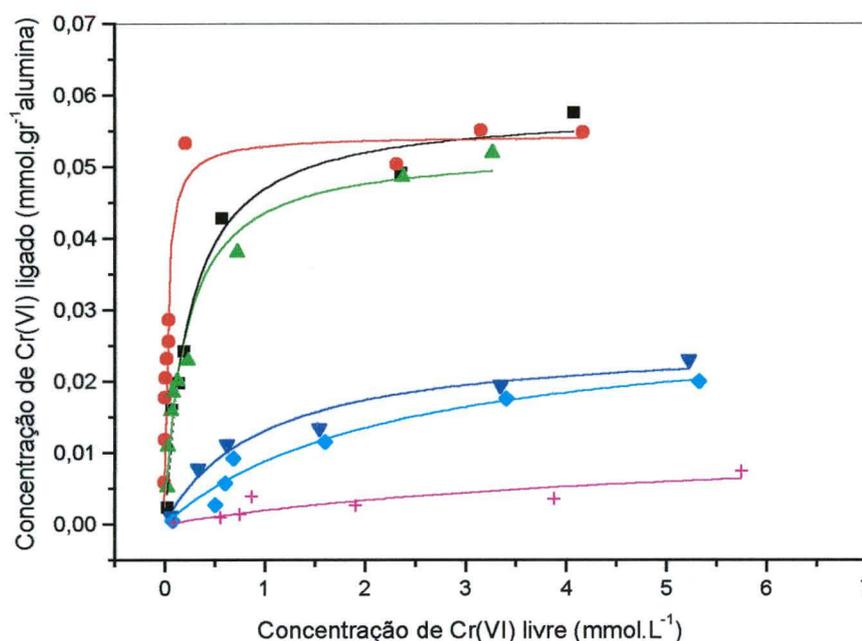


Figura 11 - Isotermas de adsorção de Langmuir do Cr (VI) em alumina com diferentes valores de pH: (■) pH = 2,0; (●) pH = 4,0; (▲) pH = 5,0; (▼) pH = 5,5; (◆) pH = 6,0; (+) pH = 7,0; (condições: diferentes concentrações iniciais de Cr (VI), agitação por 22 horas, T =25°C).

Os dados obtidos para a adsorção de Cr (VI) em alumina mostram que das diferentes espécies de Cr (VI) existentes em solução, aparentemente há uma adsorção predominante do íon bicromato (HCrO_4^-) (**Tabela 4**). Os equilíbrios químicos descritos por Baes e Mesmer (1976) e Sena *et al.* (2001), indicam que HCrO_4^- deve predominar na faixa de pH entre 1 e 6 e, acima de

uma certa concentração desta espécie (em torno de 10^{-3} mol.L⁻¹), deve coexistir com Cr₂O₇²⁻. A diminuição na eficiência da adsorção acontece de forma simultânea com o equilíbrio de protonação do CrO₄²⁻. Provavelmente o mecanismo de adsorção do íon dicromato (Cr₂O₇²⁻) na superfície da alumina deve ser diferente daquele observado para o íon bicromato (HCrO₄⁻).

Tabela 4 – Parâmetros das Isotermas de Langmuir calculados para remoção de Cr (VI) (na forma de Cr₂O₇²⁻) da solução com alumina.

pH	Parâmetros de Langmuir		
	B _{máx.}		K _L = 1 / K ₁
	g.Kg ⁻¹	mmol.Kg ⁻¹	L.mmol ⁻¹
2,0	12,56	58,16	4,19
4,0	11,73	54,32	35,31
5,0	11,34	52,50	4,81
5,5	5,57	25,82	1,02
6,0	6,31	29,24	0,43
7,0	2,67	12,37	0,18

A análise das isotermas obtidas apontou que a adsorção de Cr (VI) em alumina é eficiente para valores de pH menores que seu ponto isoelétrico (9,1), valores nas quais a mesma encontra-se positivamente carregada. Em valores de pH acima de 6,0 o processo de adsorção não é efetivo. Na faixa de pH entre 2,0 e 5,0 observa-se que a capacidade de adsorção máxima (B_{máx.}) varia entre 12,56 e 11,34 g de Cr (VI) por Kg de alumina, respectivamente. Estes valores relativamente constantes são indicativos de, provavelmente, formação de uma monocamada na superfície. Entretanto, os valores da constante de Langmuir K_L mostram que em pH = 4,0 há uma adsorção mais forte de Cr(VI) aos sítios

de ligação do adsorvente. Analisando os valores de K_L para $\text{pH} = 2,0$, observa-se que há um decréscimo de aproximadamente 9 vezes em relação ao valor observado a $\text{pH} 4,0$. Este tipo de efeito é consistente com uma atração de tipo eletrostática como força predominante do processo de adsorção. De fato, o valor de $B_{\text{máx}}$ permanece constante e o valor de K_L diminui, caracterizando o efeito de força iônica em interações eletrostáticas.

4.3 Estudo de adsorção de Cr (VI) em sílica gel

4.3.1 Determinação do tempo de equilíbrio

Observa-se na **Figura 12** que a partir de aproximadamente 24 horas (1440 min) há equilíbrio entre a adsorção de Cr (VI) em sílica gel. Portanto, consideraremos este tempo como sendo adequado para os estudos de equilíbrio de adsorção para os experimentos com sílica gel. Como pode ser observado, há uma baixa eficiência na adsorção do Cr (VI) na sílica.

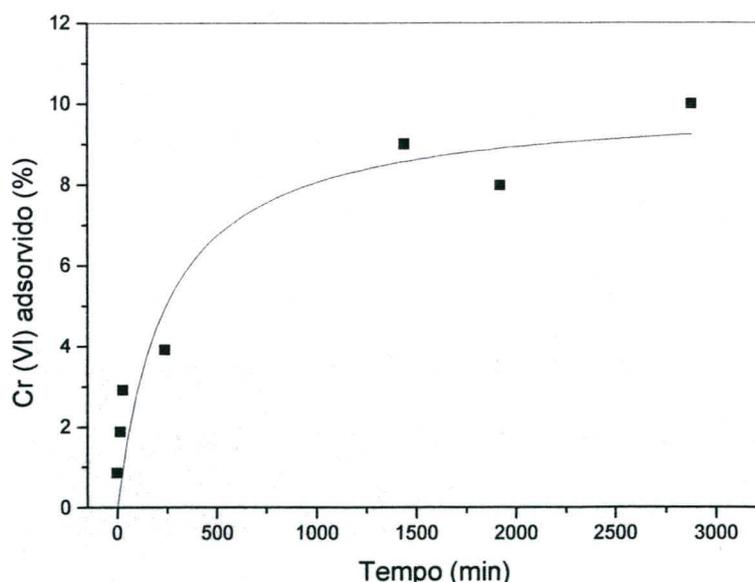


Figura 12 - Tempo de equilíbrio na adsorção de Cr (VI) em sílica gel (condições: 1,0 g de sílica gel em 30 mL de solução 1×10^{-4} mol.L⁻¹ de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) em $\text{pH} = 1,0$).

4.3.2 Efeito da quantidade de sílica gel na adsorção de Cr (VI)

No processo de adsorção de Cr (VI) em sílica gel, a utilização de 1 g de adsorvente fez com que aproximadamente 10 % de Cr (VI) ficasse adsorvido na superfície da sílica gel. Trata-se de um valor relativamente baixo, característico de adsorventes com baixa eficiência. Entretanto, devido a necessidade dos dados para posterior modelagem, decidiu-se utilizar 1 g de sílica gel nos experimentos com as isotermas de Langmuir.

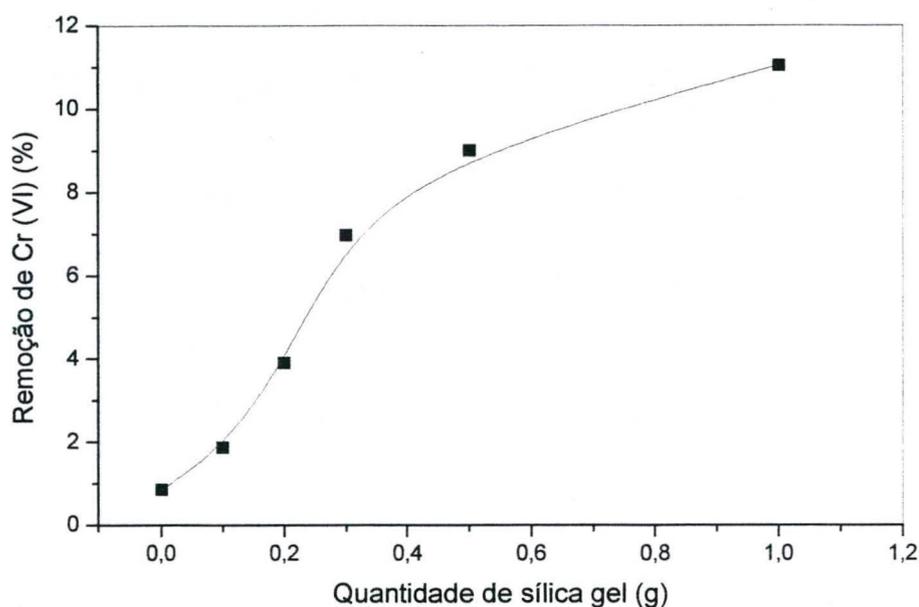
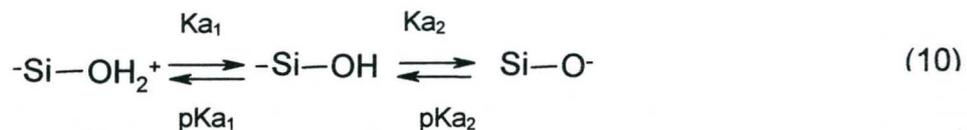


Figura 13 - Efeito da quantidade de adsorvente na adsorção de Cr (VI) em sílica gel (condições: diferentes quantidades de sílica gel em 30 mL de solução 1×10^{-4} mol.L⁻¹ K₂Cr₂O₇ em pH = 1,0, agitação por 24 horas).

4.3.3 Isotermas de adsorção e o efeito do pH do Cr (VI) em sílica gel

A adsorção de Cr (VI) na superfície da sílica a valores de pH=1,0 está representada na **Figura 14**. Analisando a isoterma, observa-se que há uma dependência linear, o que indica que a sílica gel não é um bom adsorvente para remover o Cr (VI) da solução. Numa isoterma de Langmuir este tipo de comportamento é observado a baixas concentrações de íon de metal ou quando o valor de K_L é característico de uma pequena afinidade. A reta nos indica que existem consideráveis sítios ainda livres na superfície do adsorvente. Como em sílica gel o valor de pH_{Pcz} é 2,0 (**Equação 10**) e o valor do $\text{pKa}_{2(\text{INT})} = 6,8$, pode ser estimado um valor de $\text{pKa}_{1(\text{INT})}$ de aproximadamente $-2,8$, valor considerado muito baixo e que a superfície da sílica não ficará carregada positivamente podendo atrair ânions como os íons bicromato (HCrO_4^-) e dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) até concentrações de ácido muito elevadas para este tipo de experimentos.



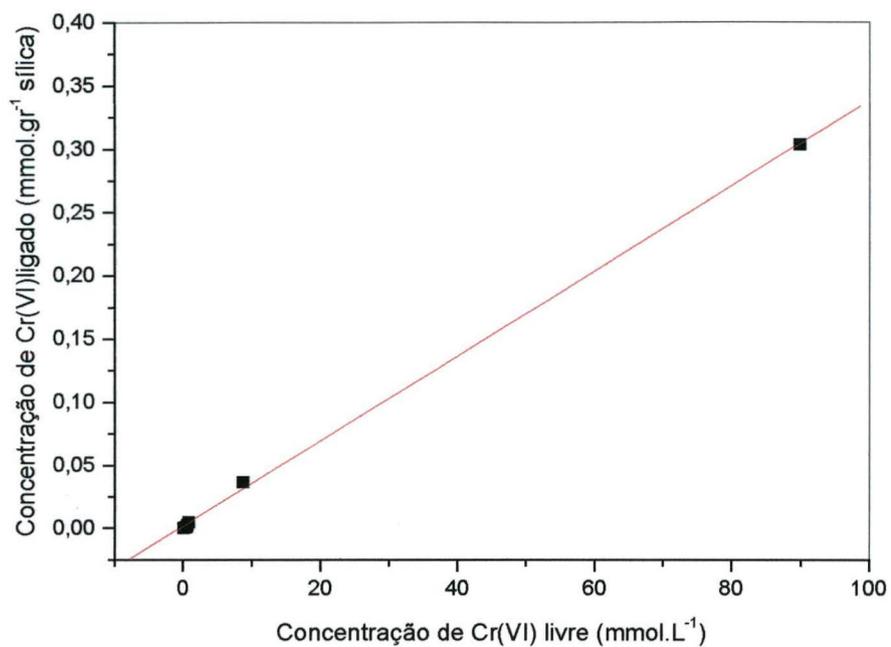


Figura 14 - Isotherma de adsorção do Cr (VI) em sílica gel em pH = 1,0; (condições: diferentes concentrações iniciais de Cr (VI), agitação por 24 horas, T = 25° C).

4.4 Estudo de adsorção de Cr (VI) em caolinita

4.4.1 Determinação do tempo de equilíbrio

Observa-se na **Figura 15** que a partir de aproximadamente 18 horas (1080 min) há um equilíbrio para o processo de adsorção de Cr (VI) em caolinita para um valor de $\text{pH} = 2,5$.

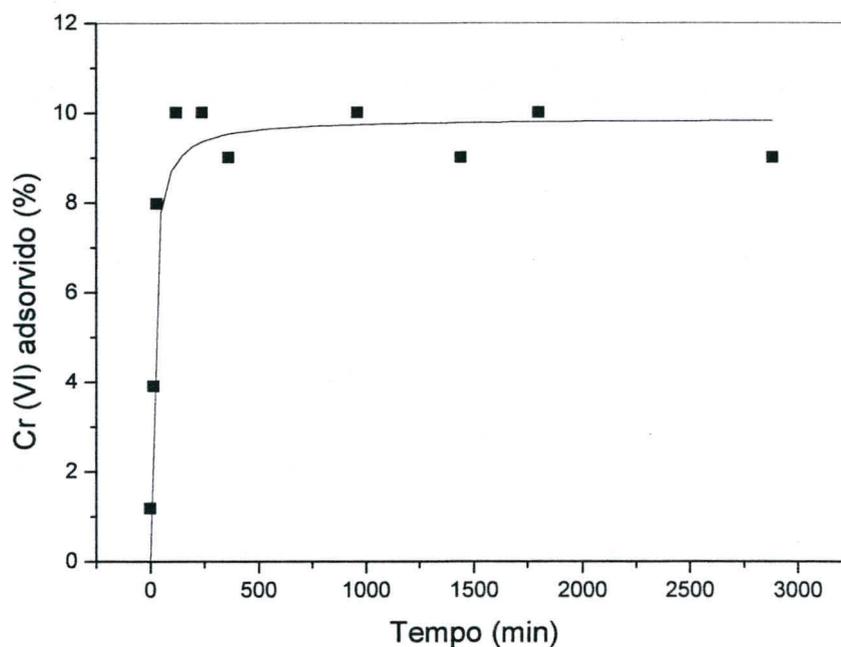


Figura 15 - Tempo de equilíbrio na adsorção de Cr (VI) em caolinita (condições: 0,2 g de caolinita em 30 mL de solução $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) em $\text{pH} = 2,5$).

4.4.2 Efeito da quantidade de caolinita na adsorção de Cr (VI)

A adsorção de Cr (VI) em caolinita aumenta linearmente com o aumento da quantidade de adsorvente. A utilização de 0,5 g de caolinita fez com que aproximadamente 40 % de Cr (VI) ficasse adsorvido na superfície da caolinita. Portanto, a partir deste dado, decidiu-se utilizar 0,5 g de caolinita nos experimentos com as isotermas de Langmuir, já que aumentando a quantidade de adsorvente o valor do branco era muito elevado, dificultando a análise para elevadas eficiências de adsorção.

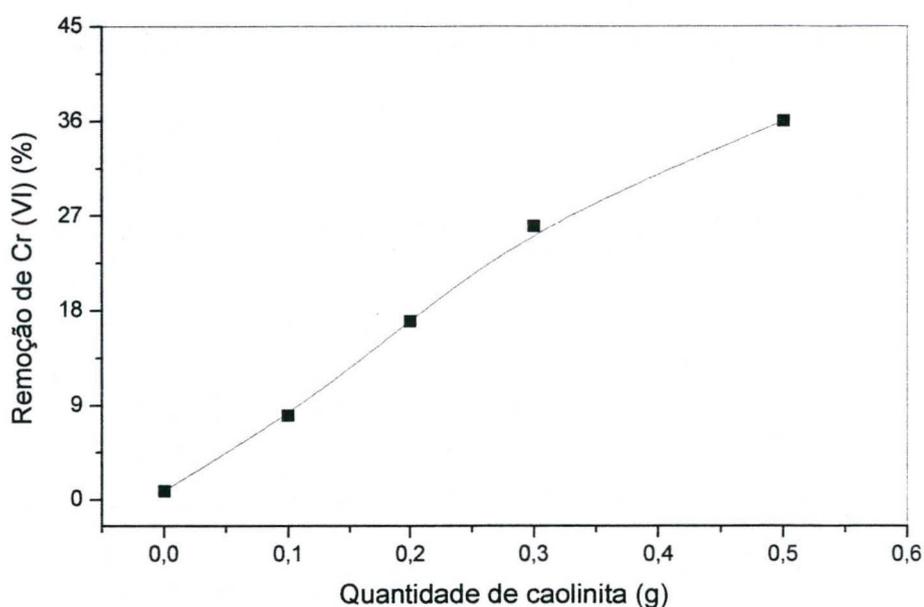


Figura 16 - Efeito da quantidade de adsorvente na adsorção de Cr (VI) em caolinita (condições: diferentes quantidades de caolinita em 30mL de solução 1×10^{-4} mol.L⁻¹ K₂Cr₂O₇ em pH = 2,5, agitação por 18 horas).

4.4.3 Isotermas de adsorção e o efeito do pH do Cr (VI) em caolinita

As isotermas de adsorção de Langmuir para remoção de Cr (VI) através da caolinita estão representadas na **Figura 17**.

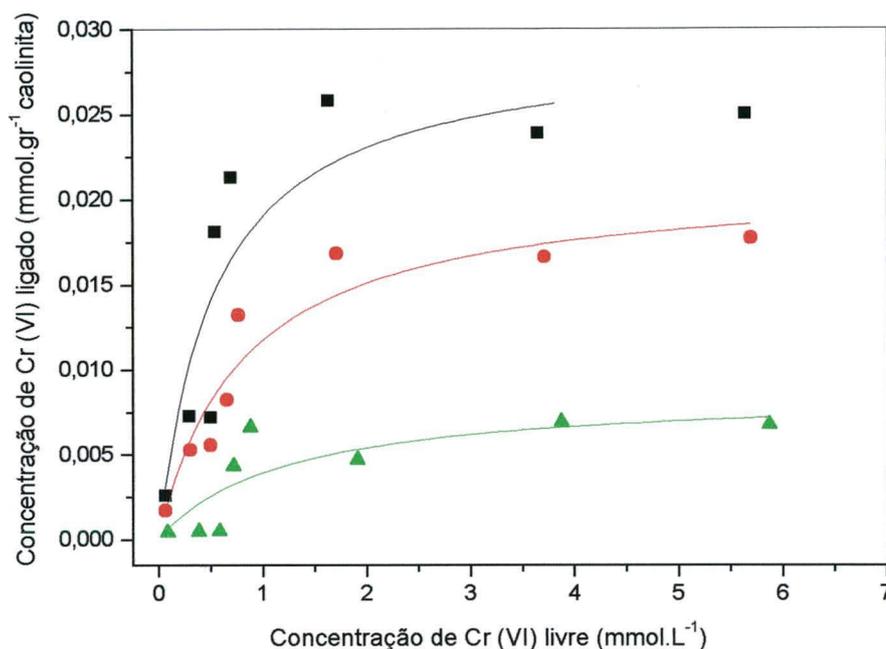


Figura 17 - Isotermas de adsorção de Langmuir do Cr (VI) em caolinita com diferentes valores de pH: (■) pH = 1,0; (●) pH = 2,0; (▲) pH = 4,0; (condições: diferentes concentrações iniciais de Cr (VI), agitação por 18 horas, T = 25° C).

Os dados da Figura 17 mostram claramente que a adsorção de Cr (VI) em caolinita é eficiente para valores de pH menores que seu ponto isoelétrico ($\text{pH}_{\text{PZC}} = 4,6$). A capacidade de adsorção máxima ($B_{\text{máx.}}$) foi observada em pH = 1,0, cujo valor foi de 6,31g de Cr (VI) por Kg de caolinita. Os valores da constante de Langmuir K_L mostram que em pH = 1,0 o Cr (VI) se liga mais

eficientemente aos sítios de ligação do adsorvente. O processo de adsorção é muito menos efetivo em pH = 4,0. Os resultados obtidos da adsorção de Cr (VI) em caolinita foram intermediários aos obtidos com alumina e sílica gel, e são consistentes com o fato da estrutura da caolinita ser formada por uma camada tetraédrica de sílica ligada em uma camada octaédrica de alumina.

Tabela 5 – Parâmetros das Isotermas de Langmuir calculados para remoção de Cr (VI) (na forma de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) da solução com caolinita.

Parâmetros de Langmuir			
pH	B_{máx.}		K_L = 1 / K₁
	g.Kg⁻¹	mmol.Kg⁻¹	L.mmol⁻¹
1,0	6,31	29,22	1,86
2,0	4,56	21,14	1,23
4,0	1,86	8,63	0,82

4.5 Estudo de adsorção de Cr (VI) em montmorillonita

4.5.1 Determinação do tempo de equilíbrio

A **Figura 18** mostra que a partir de 4 horas (240 min) é atingido o equilíbrio de adsorção de Cr (VI) em montmorillonita para valores de pH = 1,0.

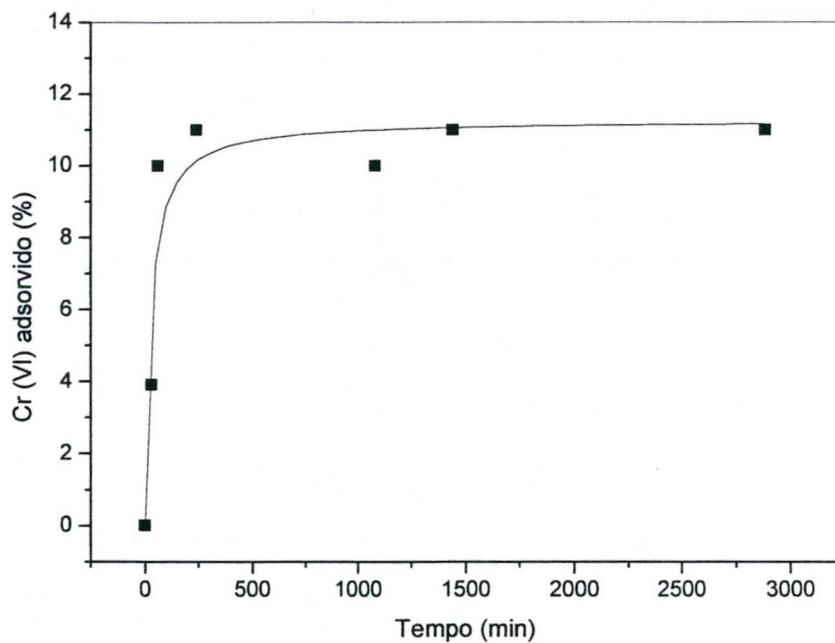


Figura 18 - Tempo de equilíbrio na adsorção de Cr (VI) em montmorillonita (condições: 0,5 g de montmorillonita em 30 mL de solução 1×10^{-4} mol.L⁻¹ de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) em pH = 1,0).

4.5.2 Efeito da quantidade de montmorillonita na adsorção do Cr (VI)

Assim como em caolinita, a utilização de 0,5 g de montmorillonita fez com que aproximadamente 10 % de Cr (VI) ficasse adsorvido na superfície da montmorillonita. Portanto, a partir deste dado, decidiu-se utilizar 0,5 g deste adsorvente nos experimentos com as isotermas de Langmuir. Trata-se de um valor relativamente baixo em termos de adsorção, valor este que é esperado em termos da análise de fluorescência de raios X. Este tipo de argila possui 53,21 % de sílica e 17,58% de alumina, mostrando um baixo conteúdo de alumina e portanto espera-se uma baixa eficiência na adsorção.

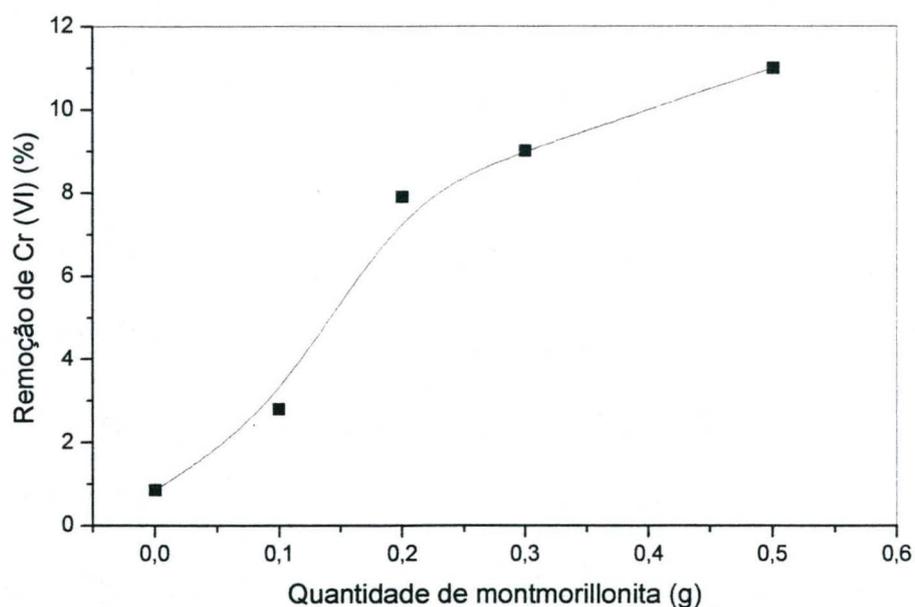


Figura 19 - Efeito da quantidade de adsorvente na adsorção de Cr (VI) (condições: diferentes quantidades de montmorillonita em 30 mL de solução 1×10^{-4} mol.L⁻¹ K₂Cr₂O₇ em pH = 1,0, agitação por 4 horas).

4.5.3 Isotermas de adsorção e o efeito do pH do Cr (VI) em montmorillonita

A **Figura 20** mostra as isotermas de adsorção para remoção de Cr (VI) utilizando montmorillonita em diferentes condições experimentais. O ponto isoelétrico da montmorillonita é igual a 2,5, portanto, tem-se uma pequena faixa de pH que garante a positividade da carga de superfície proporcionando uma adsorção menos eficiente do Cr (VI). Isso pode ser comprovado pelos valores da capacidade de adsorção máxima ($B_{m\acute{a}x.}$) que foram de 3,26 e 0,81 g de Cr (VI) por kg de montmorillonita para pH 1,0 e 2,0, respectivamente. Os valores da constante de Langmuir K_L mostram que o Cr (VI) tem menor afinidade pelos sítios de ligação do adsorvente.

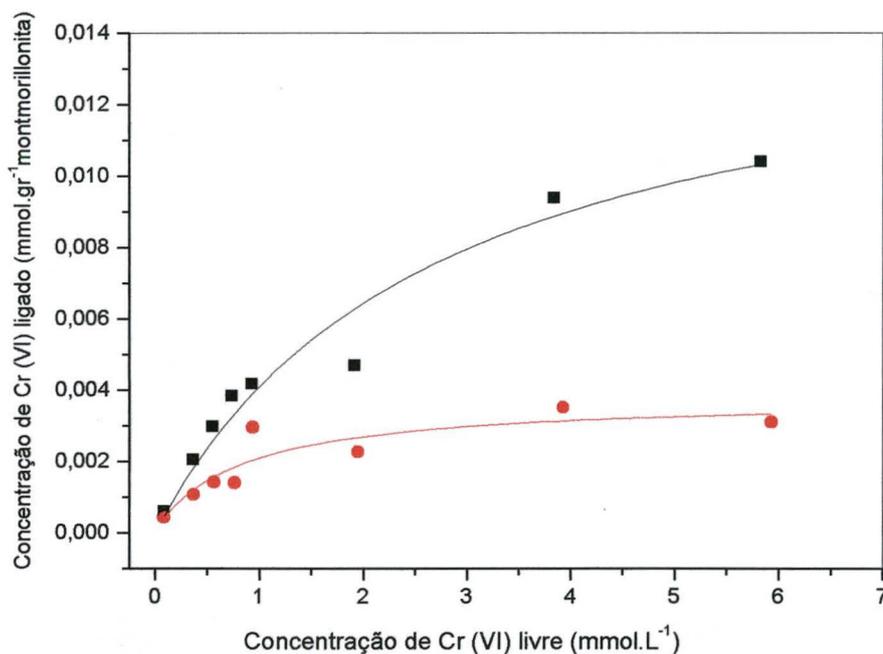


Figura 20 - Isotermas de Langmuir da adsorção de Cr (VI) em montmorillonita com diferentes valores de pH: (■) pH = 1,0; (●) pH = 2,0; (condições: diferentes concentrações iniciais de Cr (VI), agitação por 4 horas, T = 25° C).

Tabela 6 – Parâmetros das Isotermas de Langmuir calculados para remoção de Cr (VI) (na forma de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) da solução com montmorillonita.

pH	Parâmetros de Langmuir		
	B _{máx.}		$K_L = 1 / K_1$
	g.Kg ⁻¹	mmol.Kg ⁻¹	L.mmol ⁻¹
1,0	3,26	15,1	0,37
2,0	0,81	3,21	1,20

5 CONCLUSÕES

Nos estudos de adsorção de Cr (VI) em argilas minerais como a caolinita e a montmorillonita, e em seus constituintes como a alumina e a sílica, observa-se que em todos os casos os dados obtidos para a adsorção de Cr (VI) podem ser tratados adequadamente com o modelo de Langmuir, mostrando um comportamento característico de adsorção em monocamada.

As isotermas de adsorção de Cr (VI) nas argilas minerais e seus constituintes revelam a importância da carga superficial e pH do meio em relação à eficiência dos adsorventes. A adsorção do Cr (VI) em alumina (ponto isoelétrico igual a 9,1) é favorecida em relação aos outros adsorventes. Segue em termos de eficiência a caolinita (ponto isoelétrico igual a 4,6), a montmorillonita (ponto isoelétrico igual a 2,5) e finalmente a sílica gel (ponto isoelétrico igual a 2,0)

Para os quatro adsorventes estudados observa-se que das diferentes espécies de Cr (VI) existentes em solução, aparentemente há uma adsorção predominante do íon bicromato (HCrO_4^-), o qual deve ser a espécie predominante em soluções na faixa de pH entre 1 e 6, em baixas concentrações de Cr(VI). Ainda, acima de uma concentração de aproximadamente $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ do íon bicromato (HCrO_4^-), existe adsorção simultânea de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Provavelmente os mecanismos de adsorção do íon dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) e do íon bicromato (HCrO_4^-) na superfície da alumina devem ser diferentes. Entretanto, tratam-se de adsorções predominantemente eletrostáticas, já que aumentando a força iônica diminui a afinidade do Cr(VI) com a alumina.

Para valores de pH maiores de que 6,0, há uma diminuição significativa da adsorção, a qual coincide com o equilíbrio de formação do CrO_4^{2-} a partir de bicromato. Esta diminuição deve certamente ser influenciada pela carga na superfície da alumina, que tem sua densidade de carga superficial reduzida com o aumento do valor de pH. De fato, uma menor densidade de carga na superfície deve diminuir o efeito eletrostático. Ainda, a maior carga no CrO_4^{2-}

deve facilitar a hidratação do mesmo, fator que contribui com o decréscimo da afinidade. É conhecido que uma maior densidade de carga de cátions e ânions hidratados, aumenta a sua afinidade por um sítio de troca iônica (Harrison & Mora, 1996).

Por último, as relações existentes entre os experimentos em sílica gel e em alumina, permitem explicar de uma forma concreta o comportamento naturalmente observado em argilas. A adsorção de Cr (VI) em adsorventes como caolinita e montmorillonita no meio aquático, estará sempre relacionada com os sítios onde a alumina corresponde ao componente majoritário do material. São estes os sítios responsáveis pelo fenômeno de adsorção de Cr (VI) e mostram que são, também, responsáveis pelo aumento no ponto isoelétrico observado com uma maior teor de alumina na argila.

6 PERSPECTIVAS

Os resultados obtidos para os valores de capacidade de adsorção máxima encontrados para a adsorção de Cr (VI) em argilas minerais, mostrou valores de 12,56, 6,31 e 3,26 g / kg de Cr (VI) em alumina, caolinita e montmorillonita, respectivamente. Estes valores relacionam-se de forma aproximadamente linear com a diminuição na percentagem de alumina de 90,7% na alumina utilizada para 38,9 % na caolinita e 17,58 % na montmorilonita.

Esta relação aparentemente simples permite visualizar uma aplicação de grande utilidade já que, em princípio, é possível prever os valores das eficiências e capacidades máximas de adsorção das argilas a partir de uma equação que utilize uma combinação linear dos valores obtidos para constantes de afinidade e valores de absorção máxima dos componentes básicos isolados.

Este modelo simples permite prever a capacidade de adsorção a partir do conhecimento da composição do material e da área superficial do mesmo. No caso, a equação deve ser relativamente simples já que a sílica basicamente não adsorve Cr (VI). No decorrer do trabalho de conclusão do doutorado, uma parte importante dos esforços serão centrados na verificação desta hipótese inicial com diferentes materiais. Ainda, serão desenvolvidas as equações físico-químicas necessárias, que devem prever o efeito de concentrações e pH.

Uma segunda parte deste trabalho refere-se a complementar o mesmo, estudando detalhadamente os fenômenos de adsorção do Cr (III) no mesmo tipo de adsorventes. Embora o Cr (III) não seja um perigo significativo para meios naturais, o potencial para oxidação à Cr (VI) pode trazer riscos equivalentes ao da forma hexavalente. Em sistemas naturais, o óxido de manganês tem demonstrado ser o composto capaz de oxidar Cr (III) à Cr (VI) (Fendorf, 1995). Portanto, o estudo da remoção de Cr (III) através de adsorventes apropriados é de suma importância para evitar que esta forma menos prejudicial se oxide à Cr (VI).

Como complementação dos estudos de adsorção, pretende-se aplicar o uso da osmose reversa como mecanismo de pré-concentração e/ou purificação

de águas residuárias. A osmose reversa é uma técnica muito utilizada e consiste basicamente na inversão de fluxo devido à alta pressão exercida no compartimento que contém solução concentrada, forçando a passagem de solvente e retendo o soluto através de uma membrana semi-permeável. O sistema de osmose reversa é muito simples, requer um adequado controle da pressão osmótica pela adição de sais, e usa um cilindro de gases com uma pressão de até 1000 psig para forçar a água através das diferentes membranas de interesse (Hsiue, 1989; Manaham, 1994; Nunes, 1996; Schoeman & Scurr, 1996). A osmose reversa poderia ser utilizada separadamente ou empregando ao mesmo tempo a adsorção. Aplicações desenvolvidas para o caso específico dos cromatos, que exige processos rigorosos de eliminação, devido ao seu conhecido grau de toxidez (Tsalev & Zaprianov, 1983) requerem desenvolver um processo de depuração que envolve o estudo das duas técnicas.

Por último, pretende-se desenvolver uma membrana para osmose reversa a base do biopolímero quitosana, apropriada para soluções de trabalho. A quitosana foi selecionada por tratar-se de um material polimérico que permitiu desenvolver a primeira membrana quelante obtida com um polímero natural. Este é um fato muito importante, já que existe interesse na fabricação de membranas quelantes para a pré-concentração de elementos-traço ou isolamento seletivo de certos elementos provenientes de soluções salinas (Muzzarelli, 1974; Mariñas, 1991; Rautenbach, 1996; Rozzi *et al.*, 1999). A otimização do processo será realizada com base no conhecimento obtido através da otimização do método de osmose reversa utilizando-se membranas comerciais, utilizando o equipamento de osmose reversa "Osmonics" em sistema de batelada com membranas comerciais e de quitosana que serão desenvolvidas em laboratório.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMNISON, W.A. **Physical chemistry of surfaces**. Califórnia: 5 ed., 1990, 777p.
- ALTIN, O.; ÖZBELGE, Ö.; DOGU, T. Use of General Purpose Adsorption Isotherms for Heavy Metal. **Journal of Colloid and Interface Science**, n 198, p. 130-140, 1998.
- AMETLLER, D.J.; SOLER, D.M.; CRESPI, D.M. **Águas Residuales Industriales**. Departamento de Proyectos de Ingenieria, Universitat Politecnica de Catalunya, Barcelona, Espanha. 155 p. 1991.
- ANGOVE, M.J.; JOHNSON, B.B.; WELLS, J.D. Adsorption of cadmium (II) on kaolinite. **Colloids and Surfaces A**, n 126, p. 137-147, 1997.
- BAES, C.F.; MESMER, R.E. **The hydrolysis of cations**. New York: John Wiley & Sons, p. 211-218, 1976.
- BENJAMÍN, MM.; LECKIE, J.O. Múltiple site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxihydroxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, n 79, p. 209-221.
- Brasil. Decreto – lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos onde a Resolução CONAMA Nº 20, de 18 de junho de 1986, está inserida. *Diário Oficial* [da República Federativa do Brasil], 30 julho 1986.
- BRIGATTI, M.F.; FRANCHINI, G.; LUGLI, C.; MEDICI, L.; POPPI, L.; TURCI, E. Interaction between aqueous chromium solutions and layer silicates. **Applied Geochemistry**, n 15, p. 1307-1316, 2000.
- BROWN Jr, G. How minerals react with water. **Science**, n 294, p.67-70, 2001.
- BROWN Jr, G.; HENRICH, V.E.; CASEY, W.H. *et al.* Metal oxide surfaces and their interactions with aqueous solutions and microbial organisms. **Chemical Review**, n 99, p. 77-174, 1999.
- CHOY, B.; REIBLE, D. D. **Diffusion Models of Environmental Transport**. USA: CRC Press., 1999. 183 p.

- CIMINO, G.; PASSERINI, A.; TOSCANO, G. Removal of toxic cations and Cr (VI) from aqueous solution by hazelnut shell. **Water Research**, n 11, p. 2955-2962, 2000.
- CONVIGTON, A. Modern Tanning Chemistry. **Chemical Society Reviews**, p.111-126, 1997.
- CRAWFORD, R.; HARDING, I.; MAINWARING, D. Adsorption and Coprecipitation of Single Heavy Metal Ions onto the Hydrated Oxides of Iron and Chromium. **Langmuir**, n 9, p. 3050-3056, 1993.
- CULLEL, C. De La Fuerte. Departamento de Cristalografia, Mineralogia y Depósitos Minerales. Universidad de Barcelona. **La Vanguardia**. Ciência y Tecnologia, 19 de outubro de 1991.
- ENG, P.J.; TRAINOR, T.P.; BROWN Jr, G. *et al.* Structure of the hydrated α - Al_2O_3 (0001) surface. **Science**, n 288, p. 1029-1033, 2000.
- FÁVERE, V.T. **Adsorção dos íons Cu (II), Cd (II), Ni (II), Pb (II) e Zn (II) pelo biopolímero quitina, quitosana e pelas quitosanas modificadas**. Tese de Doutorado, UFSC, 1994.
- FELTER, S.P.; DOURSON, M.L. Hexavalent chromium contaminated soils: options for risk assessment and risk management. **Regulatory Toxicity and Pharmacology**, n 25, p. 43-59, 1997.
- FENDORF, S.E. Surface reactions of chromium in soils and water. **Geoderma**, n 67, p. 55-71, 1995.
- FIEDLER, H.D.; LÓPEZ-SÁNCHEZ, J.F.; RUBIO, R.; *et al.* Study of the stability of extractable trace metal contents in a river sediment using sequential extraction. **Analyst**, n 119, p. 1109-1114, 1994.
- GADDE, R.; LAITINEN, H. Studies of Metal Adsorption by Hydrous Iron and Manganese Oxides. **Analytical Chemistry**, n 46, p. 2022-2026, 1974.
- HARRISON, R.; MORA, S. **Introductory chemistry for the environmental sciences**, 2 ed., p. 133-147, 1996.
- HSIUE, G. Treatment of Uranium Effluent by reverse Osmosis Membrane. **Desalination**, n 71, p. 35-44, 1989.
- HUNTER, J.R., **Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications**. Academic Press, 1981.

- LEE, C.K.; LOW, K. S.; KEK, K.L. Removal of chromium from aqueous solution. **Bioresource Technology**, n 54, p. 183-189, 1995.
- MANAHAM, S. **Environmental Chemistry**. 2 ed., 1994. 811 p.
- MARIÑAS, B. Reverse Osmosis Technology for Wastewater Reuse. **Water Science Technology**, n 24, p. 215-227, 1991.
- MARTÍNEZ, C. M. Metales y el impacto ambiental: evaluación teórica y uso de mejillones como biomarcadores. Parte I: Aplicación de un modelo semi-empírico para distribución de metales en sedimentos. Parte II: Estudio preliminar de depuración de metales en mejillones. Florianópolis, 1998. Trabalho realizado pelo Programa de Cooperação Interuniversitária entre as Universidades de Cádiz-Espanha e UFSC-Brasil.
- MASON, B. **Princípios da Geoquímica**. São Paulo: Polígono, 1971.
- MILACIC, R.; STUPAR, J. Fractionation and oxidation of chromium in tannery waste and sewage sludge amended soils. **Environmental Science Technology**, n 29, p. 505-514, 1995.
- MUZZARELLI, R. Chitosan Membranes. **Journal Exchange and Membranes**, n 1, p. 193-196, 1974.
- NAMASIVAYAM, C.; YAMUNA, R.T. Adsorption of chromium (VI) by a low-cost adsorbent: biogas residual slurry. **Chemosphere**, n 3, p. 561-578, 1994.
- NOME, R.; MARTÍNEZ, C.; NOME, F.; FIEDLER, H. D. Theoretical Framework for the Distribution of Trace Metal Among the Operationally Defined Speciation Phases of a Sediment. **Environmental Toxicology and Chemistry**, n 20, p. 693-697, 2001.
- NELSON, Y.M.; THAMPY, R.J.; MOTELIN, G.K. *et al.* Model for trace metals exposure in filter-feeding flamingos at alkaline rift valley lake. **Environmental Toxicology and Chemistry**, n 17, p. 2302-2309, 1998.
- NUNES, J. **Tratamento físico-químico de águas residuárias industriais**. Ed. J. Andrade, 2 ed., 1996. 277p.
- RABOCKAI, T. **Físico-química de superfícies**. Instituto de Química – USP, 1979.125 p.

- RAUTENBACH, R. Waste Water Treatment by Membrane Processes: New Development in Ultrafiltration, Nanofiltration and Reverse Osmosis. **Desalination**, n 108, p. 247-253, 1996.
- ROZZI, A.; ANTONELLI, M.; ARCARI, M. Membrane Treatment Secondary Textile Effluents for Direct Reuse. **Water Science Technology**, n 40, p. 409-416, 1999.
- SALOMONS, W.; FÖRSTER, U. **Metals in the Hydrocyclo**. Springer-er-Verlag, Berlin, Germany.
- SCHOEMAN, J.; STEYN, A.; SCURR, P., Treatment Using Reverse Osmosis of an Effluent from Stainless Steel Manufacture. **Water Research**, n 30, p.1979-1984, 1996.
- SCHUKIN, E. D.; PERTSOV, A.V.; AMÉLINA, E. A. **Química Coloidal**. Ed. Mir Moscú, 1988. 383 p.
- SEIGNEUR, C.; CONSTANTINO, E. Chemical kinetic mechanism for atmospheric chromium. **Environmental Science Technology**, n 29, p. 222-231, 1995.
- SENA, M.M.; COLLINS, C.H.; COLLINS, K.E. Aplicação de métodos quimiométricos na especiação de Cr (VI) em solução aquosa. **Química Nova**, n 3, p. 331-338, 2001.
- SHARMA, D.C.; FORSTER, C.F. A preliminary examination into the adsorption of hexavalent chromium using low-cost adsorbents. **Bioresource Technology**, n 47, p. 257-264, 1994.
- SHAW, D.J. **Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies**. São Paulo: Edgard Blücher, 1975.
- SHINE, J.P.; IKA, R.V.; FORD, T.E. Multivalent statistical examination of spatial and temporal patterns of heavy metal contamination in New Bedford harbor marine sediments. **Environmental Science Technology**, n 29, p. 1781-1788, 1995.
- SHULTZ, M.; BENJAMIM, M.; FERGUSON, J. Adsorption and Desorption of Metals on Ferrihydrate: Reversibility of the Reaction and Sorption Properties of the Regenerated Solid. **Environmental Science Technology**, n 21, p. 863-869, 1987.

- SOLARI, J.A.; FIEDLER, H.D.; SCHNEIDER, C.L. Modelling of the distribution of trace elements in coal. **FUEL**, n 68, p. 536-539, 1989.
- Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 1998.** Ed. L. S Clesceri, A. E. Greenberg e A. D. Eaton. 20 edição. United Book Press, Inc., Baltimore, U.S.A.
- STUMM, W.; MORGAN, J. **Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Water.** Ed. John Wiley & Sons, 1970. 583 p.
- STUMM, W.; MORGAN, J. **Aquatic Chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters.** 3 ed., Ed. John Wiley & Sons, 1996.
- TAKAMOTO, D.Y.; AYDIL, E.; ZASADZINSKI, J.A.; *et al.* Sattle ordering in Langmuir-Blodgett films. **Science**, vol. 293, n 5533, p. 1292-1295, 2001.
- TARASEVICH, Y.; KLIMOVA, G.M. Complex-forming adsorbents based on kaolinite, aluminium oxide and polyphosphates for extraction and concentration of heavy metal ions from water solutions. **Applied Clay Science**, n 19, p. 95-101, 2001.
- TAVANI, E.; VOLZONE, C. Adsorption of Chromium (III) from Tanning Wastewater on Kaolinite. **Journal of the Society of Leather Technologists and chemists**, n 81, p. 143-148, 1997.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C. Partitioning of trace metals in sediments: relationships with bioavailability. **Hidrologia**, n.149, p. 43-53, 1987.
- TSALEV, D. L.; ZAPRIANOV, Z. K. **Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Significance.** USA : VI Analytical Significance. CRC Press., 1983. 251 p.
- WECKHUYSSEN, B.M.; WACHS, I.E.; SCHOONHEYDT, R.A. Surface Chemistry and Spectroscopy of Chromium in Inorganic Oxides. **Chemical Review**, n 96, p. 3327-3349, 1996.