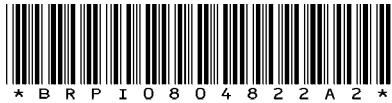




República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) PI0804822-3 A2



* B R P I 0 8 0 4 8 2 2 A 2 *

(22) Data de Depósito: 23/06/2008
(43) Data da Publicação: 30/08/2011
(RPI 2121)

(51) Int.Cl.:

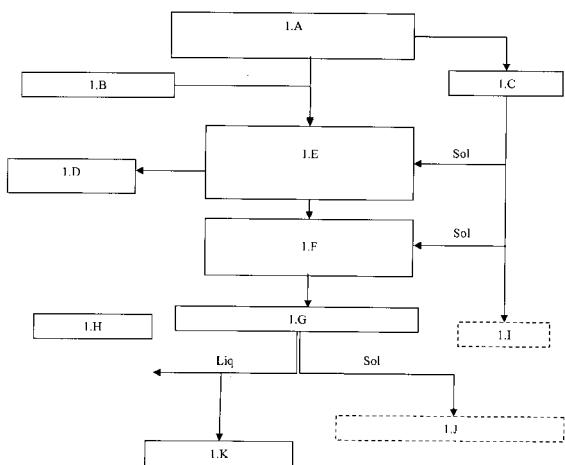
B01J 20/24
B01J 20/28
C02F 1/28
C02F 101/20
C02F 103/34

(54) Título: ADITIVO DE SEPARAÇÃO DE METAIS PESADOS, SEU PROCESSO DE PREPARO, COMPOSIÇÃO COMPREENDENDO TAL ADITIVO E PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE METAIS PESADOS

(73) Titular(es): União Brasileira de Educação e Assistência - Mantenedora da PUCRS

(72) Inventor(es): Fernanda Abreu dos Santos, Marlize Cantelli, Marçal José Rodrigues Pires

(57) Resumo: ADITIVO DE SEPARAÇÃO DE METAIS PESADOS, SEU PROCESSO DE PREPARO, COMPOSIÇÃO COMPREENDENDO TAL ADITIVO E PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE METAIS PESADOS A presente invenção proporciona um aditivo para a separação de metais pesados e um processo para a separação de metais pesados, preferencialmente pelo uso do pó das escamas da pinha de Araucaria angustifolia. Os produtos e processos da invenção são úteis, entre outros, na remoção de cromo hexavalente, cromo trivalente e ferro total, sendo vantajosamente útil em indústrias de manufatura de pigmentos, curtume, tratamento de madeira e tratamento de água.





PI0804822-3

Relatório Descritivo de Patente de Invenção

ADITIVO DE SEPARAÇÃO DE METAIS PESADOS, SEU PROCESSO DE PREPARO, COMPOSIÇÃO COMPREENDENDO TAL ADITIVO E PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE METAIS PESADOS

5

Campo da Invenção

A presente invenção é relacionada a aditivos para a separação de metais pesados e a processos industriais utilizando os mesmos. Mais especificamente, a presente invenção proporciona um aditivo com elevada capacidade redutora e adsorvente, sendo particularmente útil na separação de metais pesados. O aditivo da invenção compreende partes ou sub-partes das escamas da pinha da árvore *Araucaria angustifolia*. Os produtos e processos da invenção são particularmente úteis na remoção de cromo hexavalente, cromo trivalente e ferro total, de soluções sintéticas e de efluentes reais da indústria.

Antecedentes da Invenção

A produção industrial é responsável por gerar um volume grande de resíduos líquidos, muitas vezes nocivos à saúde humana. Em nível internacional, a indústria faz uso de produtos químicos em processos de remoção de metais pesados. Entretanto, as maiores desvantagens desse método são que os processos são bastante dispendiosos, requerem uso de reagente químico e podem propiciar a formação de outros resíduos tóxicos no efluente tratado. Há ainda a inviabilização da recirculação dos efluentes devido ao alto teor de sais dissolvidos.

Substâncias tóxicas devem ser tratadas antes de serem despejadas em águas naturais. Em especial, os metais pesados e os ametais, têm uma relevância maior nesse ciclo, principalmente o cromo hexavalente, devido à sua elevada toxicidade, pois não se biodegradam, acumulando, portanto, os resíduos.

Sendo os compostos desse grupo reconhecidamente tóxicos e alguns deles cancerígenos, esses afetam a qualidade dos recursos hídricos e do ambiente quando lançados através de efluentes sem o devido tratamento. A indústria metalúrgica produz, como consequência de seus processos, 5 significativas quantidades de efluentes líquidos com concentrações de metais pesados bem superiores aos padrões de lançamento exigidos pela legislação. Entre esses metais se destaca o cromo como o maior componente poluidor por estar predominantemente na forma hexavalente. O ferro, embora em menores concentrações, também está presente neste tipo de efluente.

10 De acordo com Huamán Pino (2005) a biomassa é toda matéria orgânica de origem vegetal, animal ou microbiana, incluindo os materiais procedentes de suas transformações naturais ou artificiais. A biomassa ativa é aquela que suas células vivas têm como vantagem uma variedade maior de mecanismos para acúmulo de metais. A biomassa inativa é aquela onde não há problemas 15 relacionados à toxicidade dos metais dissolvidos ou pelas condições de operação que podem ser adversas ao organismo vivo, como por exemplo o pH.

Vieira e Volesky (2000) citam que algas, cascas, fibras, serragens, fungos e bactérias são exemplos de biomassas que estão sendo testadas para a biosorção de metais. Esse procedimento pode representar parte da solução 20 para resolver o problema da poluição das águas pela contaminação através de metais pesados tóxicos, oriundos das atividades humanas.

Uma grande variedade de biomassas inativas tem sido apresentada como materiais biosorventes alternativos para remoção de metais de efluentes industriais. Nessa revisão foi dada ênfase a trabalhos de remoção de metais 25 utilizando biomassa inativa de vegetais.

Estudos recentes mostram que a biomassa morta de macrófitos aquáticos possui alta capacidade de acumular íons metálicos. Essas biomassas podem suportar vários ciclos de sorção e dessorção e podem ser usadas em processos similares aos utilizados para carvão ativado e resinas de 30 troca iônica (SCHNEIDER e RUBIO, 2003).

Ucun et al. (2002) consideraram adequado o uso de biomassa proveniente do *Pinus sylvestris* para remoção de Cr(VI) de soluções aquosas. As condições ótimas de adsorção foram no tempo de 2 h, com concentração inicial de Cr(VI) de 150 mg L⁻¹, concentração de biosorvente de 1 g L⁻¹ e pH 1,0.

- 5 Para essas condições o máximo de adsorção foi de 122,2 mg g⁻¹ e 81,47 % de eficiência de remoção. Entretanto, testes com concentração inicial de Cr(VI) de 300 mg L⁻¹ o máximo de adsorção foi 201,8 mg g⁻¹ e 67,26 % de eficiência de remoção. O adsorvente foi testado com tamanho de partícula menor que 37 µm. Os testes foram realizados em batelada, com velocidade de agitação de
- 10 150 rpm e temperatura de 25°C.

Brasil et al. (2006) realizaram experimentos usando casca do pinhão, semente da *Araucaria angustifolia*, a fim de obter as melhores condições para remoção de Cr(VI) em soluções aquosas. O resultado dos testes indicou que para o máximo de adsorção de 125 mg g⁻¹ as condições foram as seguintes: pH 15 2,0; concentração inicial de Cr(VI) de 1.200 mg L⁻¹; concentração de biosorvente de 1,5 g L⁻¹ e tempo de contato de 8 h. O adsorvente foi testado com tamanho de partícula menor que 250 µm. Os testes foram realizados em batelada, com velocidade de agitação de 120 rpm e temperatura de 25 °C.

O estudo de Brasil et al. (2006) foi pioneiro no uso da casca de pinhão como biosorvente de Cr(VI). Entretanto, nesse estudo, o estado de oxidação do cromo após a sorção não foi investigado. O carregamento de Cr(VI) desse estudo, em mg g⁻¹, foi comparável a biosorventes de grande eficiência e, até mesmo carvão ativado, porém a solução sintética de Cr(VI) utilizada nos testes está muito além de valores reais encontrados em efluentes de indústria metalúrgica, onde normalmente o cromo hexavalente é o componente principal a ser removido.

Lima et al. (2007) usaram casca de pinhão para verificar condições ótimas de remoção de Cu(II) em soluções sintéticas com concentrações entre 10 e 1.000 mg L⁻¹. Para esse estudo a casca do pinhão também foi testada 30 após tratamento com o corante vermelho do congo. O carregamento de Cu(II) neste estudo apesar de compatível com outros biosorventes só foi observado

quando utilizadas soluções com concentrações de Cu(II) maiores que 300 mg L⁻¹.

Todas as espécies do gênero *Araucaria* se encontram no hemisfério sul. Apenas duas vivem na América do Sul, a *Araucaria angustifolia*, também chamada pinheiro-do-paraná ou pinheiro-brasileiro, é encontrada no Brasil, na Argentina e numa área muito pequena do Paraguai e a *Araucaria araucana* que ocupa regiões do Chile e também da Argentina. As demais espécies são encontradas na área do Pacífico Meridional (CORRÊA, 2002).

Ao contrário do que geralmente se pensa, as pinhas usadas nos enfeites de natal não provém das matas nativas da *Araucaria angustifolia*, mas de espécies de introdução relativamente recente pertencentes ao gênero *pinus*.

A *Araucaria angustifolia* é uma conífera, classificação usada para árvores ou arbustos de grande porte.

Em relação aos aspectos ambientais a Embrapa (2002) apud BRDE (2005) cita que a araucária apresenta boa deposição de resíduos orgânicos, sendo indicada nos casos de reflorestamento para recuperação ambiental. Também pode ser usada na reposição de mata ciliar, em locais sem inundação. Sua semente (pinhão) é alimento para inúmeros animais silvestres, que também são seus dispersores. Trata-se de uma árvore com elevado índice de germinação e fundamental para o ecossistema, já que abriga uma ampla diversidade de animais e aves. Quando as pinhas amadurecem, a vida na floresta se altera, já que são muitos os animais que se alimentam desta semente. A floresta de araucária também abriga outras espécies vegetais que formam comunidades interativas e diferenciadas em florística, estrutura e organização ecológica.

A literatura comprehende a descrição de algumas tecnologias no campo técnico da presente invenção, embora não tenha sido encontrado nenhum documento que a antecipe integralmente ou que, em combinação com outros documentos, resulte de maneira óbvia nos objetos da presente invenção.

Estudos sobre remoção de metais pesados utilizando derivados desta espécie estão em desenvolvimento. Entretanto, sabe-se até o momento que

este processo apresenta algumas desvantagens, tal como a obtenção do produto, pois é fato que a escama da pinha é muito mais abundante que a casca cozida, uma vez que aproximadamente 50% em peso da pinha é constituída por escamas secas. Outro detalhe é que a escama pode ser obtida 5 junto ao produtor de pinhão após o mesmo debulhar a pinha para a separação do pinhão para a comercialização, enquanto que a casca cozida só está disponível nos domicílios após o consumo do mesmo. Conclui-se dessa forma, que é muito viável obter a escama dos produtores de pinhão. Outro ponto negativo que se pode destacar, é que a casca cozida, embora remova metais, 10 confere cor à solução após o tempo de contato, ou seja, a escama produz menos efeito ao tratamento, além de prejudicar outro parâmetro de qualidade.

A literatura patentária descreve alguns documentos utilizando bioadsorventes para a remoção de metais pesados do meio ambiente.

O documento US 6,576,816 descreve plantas geneticamente 15 modificadas para superexpressar glutamilcisteína sintetase, e dessa forma remover metais pesados do ambiente.

O documento WO 08/003153 descreve um agente bioadsorvente oriundo de plantas aquáticas, capaz de remover do meio ambiente diversos agentes como metais pesados.

20 O documento WO 04/038027 descreve um método para remover metais pesados do solo a partir da redução de citocininas durante o cultivo da planta.

Até o presente momento, não foi encontrado na literatura qualquer estudo sobre a biosorção de metais pesados por uso de escamas da pinha da árvore *Araucária angustifolia*. Os sistemas desenvolvidos até essa data contam 25 com o uso de outras espécies distintas ou de outras partes da mesma planta, ou em outros processos uso de produtos químicos, os quais apresentam desvantagens já citadas.

Estes processos conhecidos na arte são superados pela presente invenção, que difere destes documentos por utilizar coníferas, em especial 30 plantas das famílias Araucariaceae, Cephalotaxaceae, Cupressaceae, Pinaceae, Podocarpaceae e/ou Taxodiaceae como fontes dos agentes

adsorventes. Em especial são utilizadas escamas provenientes da pinha dessas plantas como agentes adsorventes.

Sumário da Invenção

5 É um dos objetos da presente invenção proporcionar a utilização econômica de resíduos agroindustriais.

É outro dos objetos da invenção proporcionar um aditivo útil para a separação de metais pesados.

10 Em um aspecto preferencial da invenção, sendo, portanto, outro de seus objetos, é proporcionado um aditivo compreendendo partes ou sub-partes de escamas ou cascas de pinhas de *Araucaria angustifolia*, referido aditivo apresentando elevada capacidade redutora e/ou de adsorção de metais pesados.

15 Em um outro aspecto da invenção, sendo, portanto, outro de seus objetos, é proporcionado um processo de preparo de um aditivo para a separação de metais pesados, processo este que compreende a utilização de escamas de ou cascas de pinhas de *Araucaria angustifolia*, referido material vegetal sendo preferencialmente cominuído até granulometria apropriada ao respectivo uso. Preferencialmente, são utilizadas escamas moídas com
20 tamanho de partícula menor que aproximadamente 750 µm.

25 Em um outro aspecto da invenção, sendo, portanto, outro de seus objetos, é proporcionado um processo de separação de metais pesados do meio onde se encontram, tal processo compreendendo pelo menos uma etapa de adicionar partes ou sub-partes de escamas ou cascas de pinhas de *Araucaria angustifolia* a uma solução compreendendo metais pesados, em um pH compreendido na faixa de 1 a 5, para proporcionar a ação redutora e/ou adsorvente do referido aditivo sobre o referido metal. Preferencialmente, o referido aditivo é subsequentemente separado da referida solução.

30 Em ainda um outro aspecto da invenção, sendo, portanto, ainda outro de seus objetos, é proporcionado um processo de separação de metais pesados do meio onde se encontram, tal processo compreendendo pelo menos uma

etapa de adicionar escamas de pinhas de *Araucaria angustifolia*, com tamanho de partícula menor que aproximadamente 250 µm, a uma solução compreendendo metais pesados, em um pH compreendido na faixa de 1 a 5, para proporcionar a ação redutora e/ou adsorvente, até que seja alcançada 5 uma concentração final de aditivo compreendida na faixa que vai de 15 a 25 g/L, deixando o aditivo em contato com a solução por um tempo de até 30h; e

b) separar o aditivo da solução.

Em uma realização preferencial, a etapa a) é subdividida em duas etapas, a saber:

10 a.1) adicionar o aditivo com um tamanho de partícula menor que aproximadamente 750 µm a uma solução compreendendo metais pesados em um pH compreendido na faixa de 1 a 3 até que seja alcançada uma concentração final de agente adsorvente compreendida na faixa que vai de 1 a 5 g/L, deixando o agente adsorvente em contato com a solução por um tempo 15 de aproximadamente 15min; e

a.2) adicionar mais aditivo à suspensão, elevando o pH para uma faixa que vai de 3 a 5, até que seja alcançada uma concentração final de agente adsorvente compreendida na faixa que vai de 15 a 25 g/L, deixando o agente adsorvente em contato com a solução por um tempo de aproximadamente 24h.

20 Em especial, o aditivo da invenção é adicionado sem nenhum tratamento prévio (*in natura*) ou após acidificação.

Estes e outros objetos da presente invenção serão melhor compreendidos e valorizados a partir da descrição detalhada da invenção e das reivindicações anexas.

25

Breve Descrição das Figuras

A figura 1 mostra uma representação esquemática do fluxograma de processos de biosorção de cromo hexavalente, cromo trivalente e ferro total em efluente de uma indústria de galvanoplastia.

30

A figura 2 mostra a variação da concentração de Cr(VI) em solução (mgL^{-1}) versus tempo de contato (min) por diferentes tipos de componentes da

pinha de tamanho de partícula: (a) < 355 µm; (b) 355 µm – 710 µm; (c) 1000 µm – 2000 µm. 1 representa escama, 2 representa casca crua e 3 representa casca cozida. As condições são: Concentração inicial de Cr(VI) = 5 mg.L⁻¹; pH = 2,0; T = 21,5 °C; agitação constante de 120 rpm e dosagem de adsorvente = 5 g.L⁻¹.

A figura 3 mostra a remoção de cor do efluente real com o tempo de contato das escamas de pinha e da casca cozida. As condições são: Cor inicial = 140 mg.L⁻¹ Pt-Co; concentração inicial de Cr(VI) = 14,43 mg.L⁻¹; pH = 2,0; T = 21,5 °C; agitação constante de 120 rpm; dosagem de adsorvente = 1 g.L⁻¹ e 10 tamanho da partícula < 355 µm.

A figura 4 mostra curvas de equilíbrio para as escamas da pinha e o carvão ativado. As condições são: Concentração inicial de Cr(VI) = 190 mg.L⁻¹; pH = 2,0; T = 22,5 °C; agitação constante de 120 rpm; dosagem de adsorvente = 1 g.L⁻¹ e tamanho das partículas <355 µm (escama da pinha e carvão 15 ativado).

A figura 5 mostra a remoção de cromo(VI) e ferro total do efluente real com uso de 1 g.L⁻¹ de escama de pinha com tamanho da partícula < 710 µm. As condições são: Concentração inicial de Cr(VI) = 23,13 mg.L⁻¹; concentração 20 inicial de Fe total = 5,21 mg.L⁻¹; pH = 2,93; T = 22,5 °C; agitação constante de 120 rpm.

A figura 6 mostra a remoção de cromo(VI) e ferro total do efluente real com uso de 3 g.L⁻¹ de escama de pinha com tamanho da partícula < 710 µm. As condições são: Concentração inicial de Cr(VI) = 21,85 mg.L⁻¹; concentração 25 inicial de Fe total = 4,81 mg.L⁻¹; pH = 3,86; T = 22,5 °C; agitação constante de 120 rpm.

Descrição Detalhada da Invenção

Os exemplos aqui descritos têm o intuito somente de exemplificar algumas das inúmeras formas de se realizar a presente invenção, não sendo 30 seu objetivo limitar o escopo do presente pedido.

Os inventores, na busca por uma solução alternativa aos problemas técnicos da arte anterior citados, desenvolveram um novo e melhorado processo de separação de metais pesados do meio em que se encontram, tal processo compreendendo o uso de um aditivo com elevada ação redutora e adsorvente, sendo tal processo particularmente útil para a remoção de cromo hexavalente, cromo trivalente e ferro total em efluentes industriais. O aditivo da invenção compreende partes ou sub-partes de escamas ou cascas de pinhas do grupo que consiste das famílias: *Araucariaceae*, *Cephalotaxaceae*, *Cupressaceae*, *Pinaceae*, *Podocarpaceae*, *Taxodiaceae* e combinações das mesmas. Preferencialmente, utiliza-se material vegetal de *Araucaria angustifolia*, referido aditivo apresentando elevada capacidade redutora e/ou de adsorção de metais pesados.

É descrito a seguir uma concretização preferencial da invenção, na qual é conduzido um processo de tratamento de efluente industrial visando a remoção de metais pesados, mais especificamente, de cromo hexavalente, cromo trivalente e ferro total, por uso de escamas da pinha da árvore *Araucaria angustifolia*, árvore nativa brasileira.

Metais Pesados

Para efeitos dessa invenção, a expressão “metais pesados” engloba um grupo de metais, semi-metais e até não metais, no caso do selênio, que normalmente encontram-se associados à poluição, à contaminação e toxicidade. Essa classificação inclui também alguns elementos essenciais aos seres vivos, como, por exemplo, cobre, manganês, zinco, cobalto e molibdênio e não essenciais com cádmio, chumbo, mercúrio, arsênio, titânio e vanádio (ARAÚJO e SOBRINHO, 2000).

Os metais pesados preferidos na presente invenção incluem sem contudo se limitar, cromo e ferro, em especial Cr^{+6} , Cr^{+3} , Fe^{+3} e Fe^{+2} .

Em especial as soluções compreendendo tais metais pesados incluem, não limitando a efluentes industriais, em particular a efluentes oriundos de processos galvanoplastia, indústrias químicas, como manufatura de pigmentos, curtume, tratamento de madeira e tratamento de água.

Aditivo redutor e adsorvente

Os aditivos úteis na presente invenção incluem a matéria vegetal de coníferas, preferencialmente com um tamanho de partícula menor que aproximadamente 750 µm. As coníferas úteis na presente invenção incluem as plantas selecionadas das famílias Araucariaceae, Cephalotaxaceae, Cupressaceae, Pinaceae, Podocarpaceae e/ou Taxodiaceae. Em uma realização preferencial, a planta é selecionada da família Araucariaceae, em especial do gênero Araucaria e mais especificamente a espécie *A. angustifolia*. O material adequado de tais plantas inclui as pinhas, em especial as escamas dessas pinhas.

Em uma realização preferencial, as escamas são moídas até que atinjam um tamanho de partícula menor que aproximadamente 750 µm. Em especial o tamanho de partícula das escamas é menor que aproximadamente 250 µm.

O processo de preparo desses aditivos compreende a etapa de moagem e/ou Trituração do material adequado até que seja alcançada o tamanho de partícula desejado. Tal moagem e/ou Trituração pode ser realizada por meios conhecidos no estado da técnica.

Processo de Separação de Metais Pesados

O processo de separação de metais pesados preferido da presente invenção é particularmente útil à remoção dos mesmos, e compreende as etapas de:

- a) contactar o aditivo com uma solução compreendendo metais pesados em um pH compreendido na faixa de 1 a 5; e
- 25 b) separar o aditivo da solução.

Em uma realização preferencial, a etapa a) é subdividida em duas etapas, a saber:

- a.1) adicionar o aditivo a uma solução compreendendo metais pesados em um pH compreendido na faixa de 1 a 3; e
- 30 a.2) adicionar mais aditivo à suspensão, elevando o pH para uma faixa que vai de 3 a 5.

O aditivo utilizado na etapa a) pode ter sido previamente lavado com água acidificada, ou adicionando *in natura* até que sua concentração final seja de até 25 g/L. O agente pode ser adicionado como sólido seco ou ainda na forma de uma suspensão, com concentração adequada para, quando diluída 5 pela solução compreendendo os metais pesados, chegue a concentração final desejada. O tempo de contato do agente adsorvente com a solução varia de 10 minutos a 36 horas, em uma temperatura de 23 ± 3°C, sob agitação, preferencialmente uma agitação de 120 rpm.

A separação do aditivo da solução pode ser realizada por qualquer 10 método de separação sólido-líquido presente no estado da técnica, como por exemplo, filtração.

Nessa concretização preferencial da invenção, foi utilizado o pó da escama de tamanho de partículas menores que 250 µm. Este pó *in natura* é alimentado na linha principal ou passa para a lavagem com água acidificada e 15 após entra na corrente principal. Neste segundo caso, nota-se uma redução significativa da demanda química de oxigênio (DQO), onde entra em contato com o efluente (foram testados efluentes reais e também sintéticos). Na linha principal, o pH é ajustado para 2 e são adicionados, então 3g/L durante 15 min, (do pó da escama ou da biomassa lavada com água acidificada). Ao final dessa 20 etapa é feita uma análise de Cr (VI), onde surpreendentemente verifica-se, por reação de oxi-redução, a transformação de 99% do Cr (VI) em Cr (III) e em torno de 1% a remoção do Cr (VI) por biosorção. A próxima etapa, ainda na linha principal, o pH é ajustado para 4 e a dosagem é aumentada para 17g/L, por um período de 24h. Nesta etapa, a alimentação é feita também pelo pó da 25 escama ou pela biomassa lavada com água acidificada. A corrente segue, então, para a separação sólido-líquido, que em escala laboratorial foi utilizado o processo de filtração, mas na escala industrial, utiliza-se preferencialmente o processo de decantação. A fase líquida, resultante da separação é analisada. São verificados, ao final desta etapa, Cr III, Fe total, cor, DQO e pH, onde 30 ocorre novamente grande remoção dos metais. O efluente é descartado ou pode ser reutilizado, dependendo do resultado dos parâmetros e do uso do

mesmo. Na linha do sólido, esse pode ser reutilizado ou recuperado. Esse processo foi escolhido por apresentar baixo custo, fácil *scale up*, simples manutenção e alta eficácia. Além disso, o material do qual o aditivo da invenção é preparado está presente em abundância na natureza, sendo, 5 portanto, de fácil obtenção. Demonstra ainda alta capacidade de se ligar e aderir aos metais em sua superfície por meio de uma solução aquosa. A remoção dos metais, por este aditivo alternativo com alto poder de adsorção, foi satisfatória atendendo os limites ambientais para emissão de efluentes que contém estes metais.

10 Esses resultados se mostram muito satisfatórios para o objetivo proposto, removendo significativamente os metais pesados presentes.

Exemplo 1

Preparo do Material

Três tipos de material vegetal (escamas, cascas *in natura* e cascas 15 cozidas) foram submetidos à secagem na temperatura de 80 °C por 24 horas em estufa (marca Biomatic modelo 356), triturados em um liquidificador industrial (Marca Visa modelo LO 4.0), e peneiradas através de peneiras de cobre a fim de obter material em pó com tamanho de partícula nas faixas de 2000 a 1000 µm; 710 a 355 µm e menor que 355 µm. As escamas utilizadas 20 nos testes de remoção dos metais foram peneiradas em peneira com tamanho de abertura de 250 µm a fim de obter pó de escama de granulometria menor que 250 µm.

Após o preparo o material foi estocado em frascos plásticos com tampa 25 de rosca e armazenado em local escuro, seco e com temperatura constante de 23±3°C que é a temperatura de climatização do laboratório.

Exemplo 2

Amostras para biosorção de metais

As amostras contendo os metais pesados a serem removidos foram de 30 dois tipos: soluções sintéticas preparadas a partir de um sal do metal a ser testado e efluentes reais, provenientes da indústria metalúrgica.

Exemplo 3

Ensaios com Solução sintética de Cr

A solução sintética usada para os testes de remoção de cromo foi preparada por dissolução de 14,144 g do reagente $K_2Cr_2O_7$ marca Synth com 99,9 % de pureza, em 1 L de água deionizada para obter uma solução de 5.000 mg Cr(VI) L^{-1} . A partir dessa solução foram preparadas, através de diluições, as soluções com concentrações de 5 e 50 mg L^{-1} usadas nos testes. Para os ajustes de pH foram usadas soluções de H_2SO_4 10 N ou NaOH 0,5 N.

Para o teste de remoção de ferro foi utilizada uma solução do padrão Tritisol da marca Merck de concentração 1.000 mg Fe(III) L^{-1} . A partir dessa solução foram preparadas, por diluição, soluções 15 e 60 mg L^{-1} usadas nos testes.

Testes com Solução Sintética

Foram preparadas soluções de concentração conhecida e foi testada a remoção de cada metal separadamente. As condições dos testes obedeceram aos parâmetros da tabela 1.

Tabela 1: Condições para realização dos testes de remoção de metais em solução sintética.

Condições	
Dosagem de adsorvente ($g.L^{-1}$)	0,5 e 3,0
Tamanho da partícula do adsorvente (μm)	< 250 e < 710
Tempo de contato (h)	0,5 e 4
Concentração inicial de Cr(VI) ($mg.L^{-1}$)	5 e 50
Concentração inicial de Fe(III) ($mg.L^{-1}$)	15 e 60
Temperatura ($^{\circ}C$)	23±3
pH	2,0±0,1
Velocidade de agitação (rpm)	120

Resultados

Em relação ao tamanho das partículas observa-se que a eficiência é maior quanto menor é esse tamanho. Entretanto nas três granulometrias testadas houve redução de Cr(VI). Quanto ao tempo de contato, a eficiência é

maior quanto maior é esse tempo, mesmo assim nos dois tempos de contato testados observa-se redução de Cr(VI).

Interferência do ferro(III) e ferro (II) na remoção do cromo hexavalente

A tabela 2 apresenta os experimentos realizados para testar a possível influência que os metais cromo(VI) e ferro(III) e ferro(II) podem exercer entre si durante o processo de biosorção para remoção destes mesmos materiais.

Tabela 2: Testes de interferência entre cromo e ferro após testes de remoção.

Experimentos	Início		Após 4h de contato		Remoção	
	Cr(VI) (mg.L ⁻¹)	Fe(III) (mg.L ⁻¹)	Cr(VI) (mg.L ⁻¹)	Fe(III) (mg.L ⁻¹)	Cr(VI)	Fe(III)
1	43,65	-	0,26	-	99,40	-
2	43,48	31,29	0,08	28,55	99,82	8,76
3	42,92	150	0,20	141	99,53	6,00
4	41,62	319	0,21	297	99,50	6,90
5	-	63	-	57	-	9,52
6	-	308	-	306	-	0,65
7	43,73	30	0,05	28	99,89	6,67
8	43,73	302	0,14	286	99,68	5,30

Condições: Adsorvente escama da pinha; dosagem = 3 g.L⁻¹; pH = 2,0; T = 23 °C; agitação constante de 120 rpm; tamanho de partículas menores que 710 µm.

10

Os experimentos 1, 2, 3 e 4 da tabela 2 demonstram que mesmo com o aumento das concentrações de ferro é mantido o percentual de remoção de cromo(VI) acima de 99 % mostrando que o ferro não exerce influência negativa na remoção deste metal, nas condições testadas.

15

O experimento 4 demonstra que o cromo(VI) influencia positivamente a remoção de ferro, visto que este metal teve seu percentual de remoção elevado de 0,65 % (experimento 6) para 6,90 % (experimento 4) quando testado em presença de 41,62 mg.L⁻¹ de cromo(VI).

Os experimentos 7 e 8 demonstram também não haver influência do Fe(II) no processo de remoção do cromo(VI).

Interferência do ferro total na remoção do cromo trivalente

A tabela 3 apresenta dados comparativos de remoção de cromo(III) e ferro total durante o processo de tratamento do efluente real com escama da pinha. O efluente real utilizado neste teste tinha concentração inicial de cromo total de $36,13 \text{ mg.L}^{-1}$, sendo $29,74 \text{ mg.L}^{-1}$ de Cr(VI) e $6,39 \text{ mg.L}^{-1}$ de Cr(III).

- 5 Após 15 minutos de contato com 3 g.L^{-1} de escama com tamanho de partícula menor que $250 \mu\text{m}$ em pH 2 a concentração de Cr(VI) ficou abaixo de $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$, restando apenas Cr(III) em solução.

Tabela 3: Comparativo da diminuição da concentração de Cr(III) e ferro total após remoção de Cr(VI) pela escama da pinha em efluente real.

Tempo de contato	Cr(III) (mg.L^{-1})	Ferro total (mg.L^{-1})
15 min	17,39	5,37
60 min	11,87	1,02
300 min	10,87	0,73

- 10 Condições: Adsorvente escama da pinha; dosagem = 3 g.L^{-1} ; pH = 2,0; T = 23°C ; agitação constante de 120 rpm; tamanho de partículas menores que $250 \mu\text{m}$.

Ao comparar o processo de remoção entre os metais cromo trivalente e ferro total observa-se que primeiramente há diminuição da concentração do ferro total, havendo se seguida a diminuição e até remoção da concentração do cromo trivalente, conforme a quantidade de biosorvente disponível.

Exemplo 4

Ensaio com Efluente real

O efluente utilizado para este estudo é um efluente bruto proveniente dos banhos de galvanoplastia de cromo que contém predominantemente cromo(VI) e em menores concentrações cromo(III). Este efluente também contém ferro.

Foram realizados testes de remoção dos metais cromo e ferro em efluente real contendo esses mesmos metais reunidos. As condições dos testes, conforme tabela 4, seguiram os melhores resultados encontrados nos testes de remoção com soluções sintéticas.

Tabela 4: Condições para realização dos ensaios de remoção de metais em efluente real e faixa de variação da concentração dos metais e acidez do efluente.

Condições	
Dosagem de adsorvente (g.L^{-1})	1,0 e 3,0
Tamanho da partícula do adsorvente (μm)	< 250 e < 710
tempo de contato (h)	0,5 até 4
Concentração inicial de Cr(VI) (mg.L^{-1})	2,70 - 24,03
Concentração inicial de Fe total (mg.L^{-1})	0,01 - 5,15
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	23±3
pH	2,73 - 6,82
Velocidade de agitação (rpm)	120

5 Ao realizar o teste de remoção do Cr(VI) também foi possível verificar o desempenho dos adsorventes escama e casca cozida na remoção de cor do efluente real. A figura 3 demonstra a diminuição da cor com o tempo de contato pô eses dois adsorventes no efluente real que continha cor inicial de 140 mg.L^{-1} Pt-Co.

10 As figuras 5 e 6 apresentam o percentual de remoção dos metais cromo(VI) e ferro total do efluente real em função do tempo de contato. Sendo o teste da figura 5 com dosagem de 1 g.L^{-1} e o teste da figura 6 com dosagem de 3 g.L^{-1} . Ambos os testes foram feitos com adsorvente escama da pinha com tamanho de partícula menor que 710 μm .

15 Exemplo 5

Teste comparativo

Os testes comparativos foram realizados de duas maneiras: um comparativo entre carvão ativado comercial e escama da pinha para avaliar a cinética de remoção dos metais em efluente real e um comparativo entre metabissulfito de sódio, escama da pinha e carvão ativado comercial para avaliar o desempenho de tratamento do efluente real.

O comparativo de cinética foi realizado em iguais condições, entre a escama da pinha (aditivo adsorvente em estudo) e o carvão ativado comercial

que é um adsorvente amplamente estudado e reconhecidamente satisfatório. Para o teste comparativo ambos adsorvente, com mesmo tamanho de partículas ($< 250 \mu\text{m}$) e dosagem de 3 g.L^{-1} , foram colocados em contato por até 2 h com efluente real que continha $24,13 \text{ mg.L}^{-1}$ de Cr(VI). O carvão ativado 5 que também foi caracterizado através de MEV/EDS e área superficial (BET) foi da marca Carbomafra de tamanho de partícula menor que $250 \mu\text{m}$.

O comparativo também observou o desempenho global entre o metabissulfito de sódio comercial, marca Merck com pureza de 99,5 % que foi usado sólido em pó, a escama da pinha e carvão ativado comercial para o 10 tratamento do efluente real. O teste foi realizado em iguais condições de dosagens e tempo. Após o tratamento foram realizadas análises físico-químicas no efluente bruto e nos efluentes tratados a fim de avaliar o desempenho de cada tratamento, principalmente em relação à remoção dos metais cromo e ferro.

15 A verificação do tempo de equilíbrio em uma determinada concentração de adsorbato é uma das etapas de aquisição de dados para a obtenção das isotermas de equilíbrio. Este estudo normalmente é feito através de vários ensaios de contato com várias e altas concentrações de adsorbato. Essas concentrações devem ser suficientemente elevadas a fim de que ao final dos 20 tempos de contato seja possível quantificar esses teores.

Nesta concretização preferencial da invenção, as faixas de concentração de adsorbatos, ou seja, de cromo e ferro, estão relacionadas às faixas encontradas em efluentes reais, sendo assim optou-se por somente monitorar tempo de equilíbrio a fim de comparar a cinética de interação entre o 25 adsorvente em estudo e carvão ativado comercial e os metais a serem removidos.

São mostradas a seguir as curvas obtidas a partir dos testes para verificação do tempo de equilíbrio entre adsorvente e adsorbato, usando escamas da pinha e carvão ativado (figura 4). Os testes foram realizados nas 30 mesmas condições.

As curvas demonstram que a cinética de interação de ambos adsorventes é rápida até 30 minutos, sendo depois mais lenta.

Em relação à remoção de Cr(VI) a escama da pinha apresentou 29 % de remoção enquanto que o carvão ativado apresentou 36 % de remoção.

De acordo com os dados apresentados pelas curvas, o adsorvente proveniente das escamas da pinha apresentou capacidade máxima de adsorção de 56 mg.g^{-1} , em 4h de testes, enquanto que neste mesmo tempo de contato, o adsorvente carvão ativado apresentou capacidade máxima de adsorção de 67 mg.g^{-1} .

Os testes apresentados demonstram que embora o adsorvente carvão ativado comercial apresente cinética de adsorção mais rápida, ambos os adsorventes tiveram um desempenho semelhante em relação à remoção dos metais, sendo que no teste de remoção do cromo(VI) o adsorvente escama da pinha adsorveu $0,41 \text{ mg.L}^{-1}$ de metal a mais que o adsorvente carvão ativado comercial. Também há indicativos que o mecanismo de remoção pelas escamas e pelo carvão ativado seja semelhante, pois de acordo com os resultados da tabela 5 ambos adsorventes removem primeiramente o cromo hexavalente.

Comparativo de remoção de metais

A tabela 5 apresenta os resultados de três testes de remoção dos metais Cr(VI), Cr(III) e ferro total, executados em paralelo, em efluente real, em escala laboratorial, com o objetivo de comparar o desempenho entre o metabissulfito de sódio, escama da pinha (adsorvente em estudo) e carvão ativado comercial.

Tabela 5: Comparativo entre tratamentos do efluente industrial com metabissulfito de sódio, escama da pinha e carvão ativado comercial.

Parâmetros	Efluente Bruto (Amostra B)	Tratamentos		
		Metabissulfito de sódio	Escamas da pinha	Carvão ativado comercial
pH	2,65	6,93	2,13	2,02
Oxigênio dissolvido (mg.O ₂ .L ⁻¹)	7,42	7,95	7,13	6,55

Conduvidade (mS.cm^{-1})	1,82	4,36	8,82	8,63
Cor (mg.Pt-Co.L^{-1})	220	20	70	Nd
Turbidez (NTU)	1,88	2,91	0,46	0,39
DQO ($\text{mg.O}_2\text{.L}^{-1}$)	43,61	53,09	205	32,23
Cromo(VI) (mg.L^{-1})	29,17	< 0,05	< 0,05	0,07
Cromo(III) (mg.L^{-1})	7,77	0,38	18,87	22,29
Cromo total (mg.L^{-1})	36,94	0,43	18,92	22,36
Ferro total (mg.L^{-1})	5,54	< 0,01	5,47	5,04

Condições: Dosagem = 3 g.L⁻¹; pH = 2,0; T = 23 °C; agitação constante de 120 rpm; tamanho de partículas menores que 250 µm para a escama e para o carvão ativado comercial.

Exemplo 6

5 Melhorias no tratamento com uso das escamas

Com o objetivo de testar a remoção de Cr(III) com o uso das escamas da pinha, foram realizados testes em solução sintética de cromo(III) e também em efluente real. As condições dos testes foram as mesmas usadas para remoção de 99 % do Cr(VI) do efluente real, ou seja 3 g.L⁻¹ de escamas com 10 tamanho de partículas menores que 250 µm. Entretanto, após o tempo de contato necessário para remoção do Cr(VI) foi feito ajuste para pH 4 e monitorado o tempo de contato necessário para remoção do Cr(III). O ajuste de pH 4 tem a finalidade de adequar o efluente para a faixa de melhor remoção de espécies catiônicas (HUAMÁN PINO, 2005) e também evitar precipitação visto 15 que o processo de remoção desejado para o Cr(III) deve ser a absorção.

Variações nas formas de concretizar o conceito inventivo aqui exemplificado devem ser compreendidas como dentro do espírito da invenção e das reivindicações anexas.

Reivindicações

ADITIVO DE SEPARAÇÃO DE METAIS PESADOS, SEU PROCESSO DE PREPARO,
COMPOSIÇÃO COMPREENDENDO TAL ADITIVO E PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE
METAIS PESADOS

5

1. Aditivo de separação de metais pesados, caracterizado por compreendendo partes ou sub-partes de escamas ou cascas de pinhas de plantas selecionadas do grupo que consiste das famílias: *Araucariaceae*, *Cephalotaxaceae*, *Cupressaceae*, *Pinaceae*, *Podocarpaceae*, *Taxodiaceae* e combinações das mesmas.
- 10 2. Aditivo, conforme reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido material vegetal é de *Araucaria angustifolia*.
3. Aditivo, conforme reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que as referido material vegetal é cominuído até tamanho de partícula menor 15 que 750 µm.
4. Aditivo, conforme reivindicações 1-3, caracterizado pelo fato de que as referido material vegetal é cominuído até tamanho de partícula menor que 250 µm.
5. Processo de preparo de aditivo para a separação de metais pesados, 20 caracterizado por compreender pelo menos uma etapa de cominuição de partes ou sub-partes de escamas ou cascas de pinhas de plantas selecionadas do grupo que consiste das famílias: *Araucariaceae*, *Cephalotaxaceae*, *Cupressaceae*, *Pinaceae*, *Podocarpaceae*, *Taxodiaceae* e combinações das mesmas.
- 25 6. Processo, conforme reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o referido material vegetal é de *Araucaria angustifolia*.
7. Processo, conforme reivindicações 5-6, caracterizado por compreender pelo menos uma etapa de cominuição do material vegetal até que seja alcançado um tamanho de partícula menor que 750 µm.

30

8. Processo de separação de metais de metais pesados, caracterizado por compreender pelo menos uma etapa de adicionar, ao meio do qual se deseja separar os referidos metais pesados, um aditivo contendo partes ou sub-partes de escamas ou cascas de pinhas de plantas selecionadas do grupo que consiste das famílias: *Araucariaceae*, *Cephalotaxaceae*, *Cupressaceae*, *Pinaceae*, *Podocarpaceae*, *Taxodiaceae* e combinações das mesmas.
- 5
9. Processo, conforme reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o referido material vegetal é de *Araucaria angustifolia*.
10. Processo, conforme reivindicações 8-9, caracterizado pelo fato de que o referido material vegetal tem tamanho partícula menor que 750 µm.
11. Processo, conforme reivindicações 8-10, caracterizado pelo fato de adicionalmente compreender a remoção do referido aditivo do referido meio.
- 15
12. Processo, conforme reivindicações 8-11, caracterizado pelo fato de adicionalmente compreender a acidificação do meio.
13. Processo, conforme reivindicações 8-12, caracterizado pelo fato de que o a uma solução compreendendo metais pesados em um pH compreendido na faixa de 1 a 5 e a concentração de aditivo é de 15 a 25
- 20
- g/L.
14. Processo, conforme reivindicações 8-13, caracterizado pelo fato de que o referido aditivo fica em contato com a referida solução por um tempo de até 30h.

Figuras

Figura 1

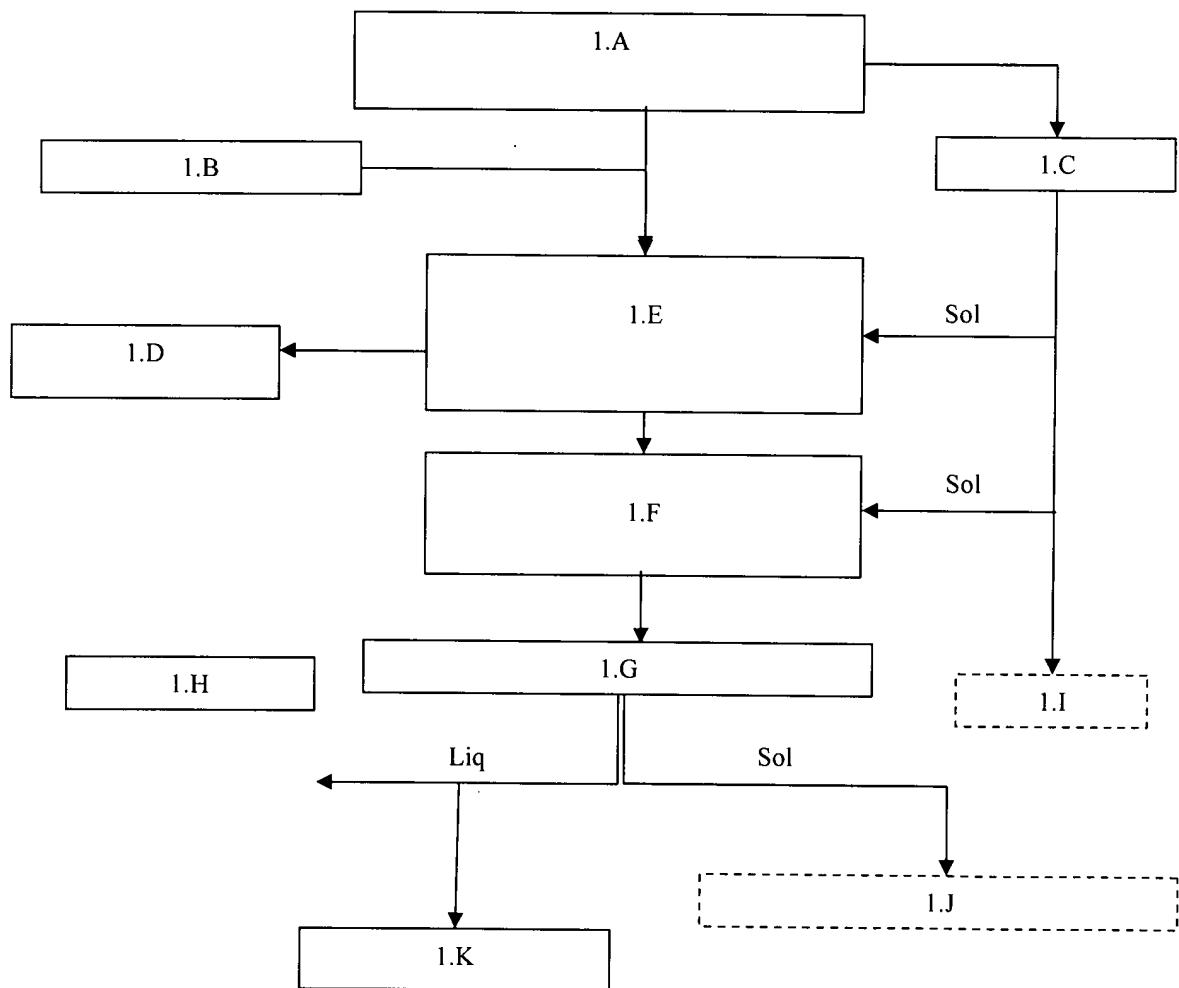


Figura 2

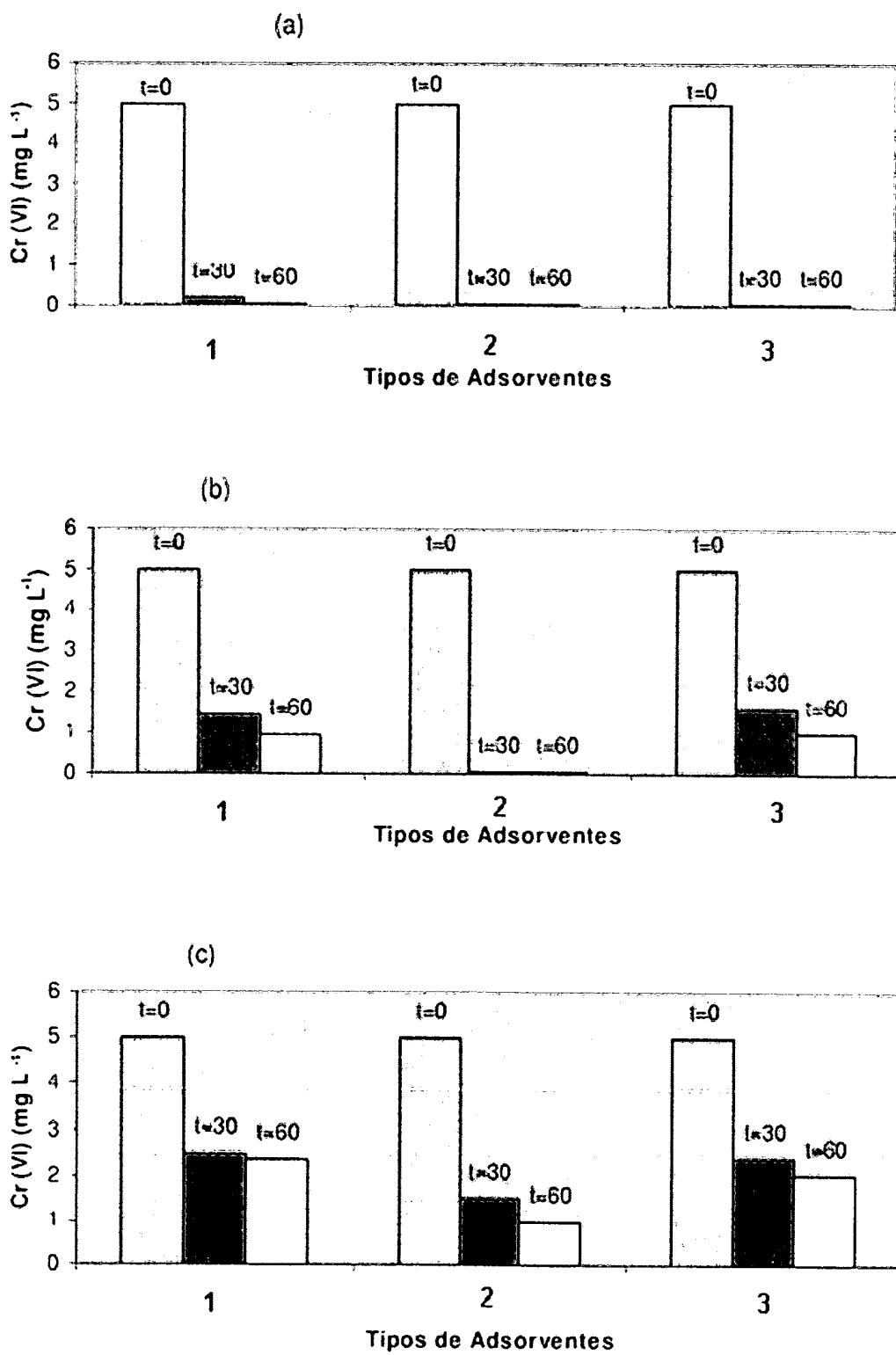


Figura 3

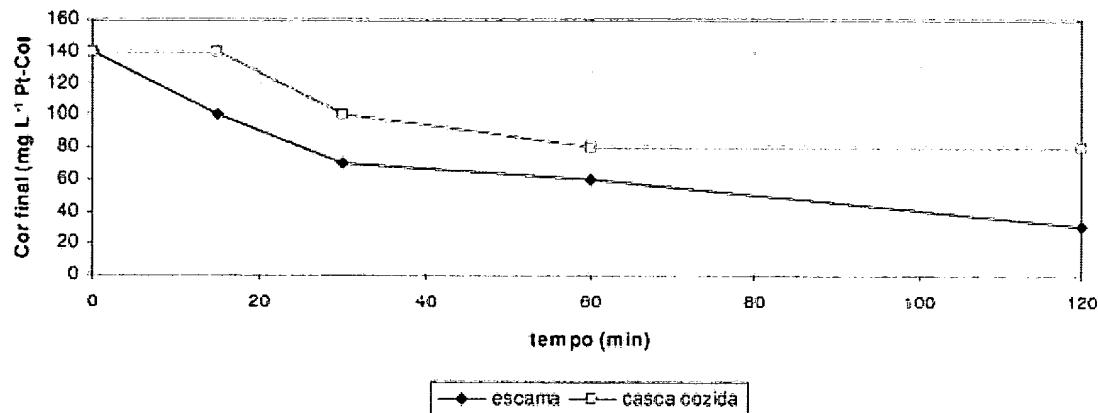


Figura 4

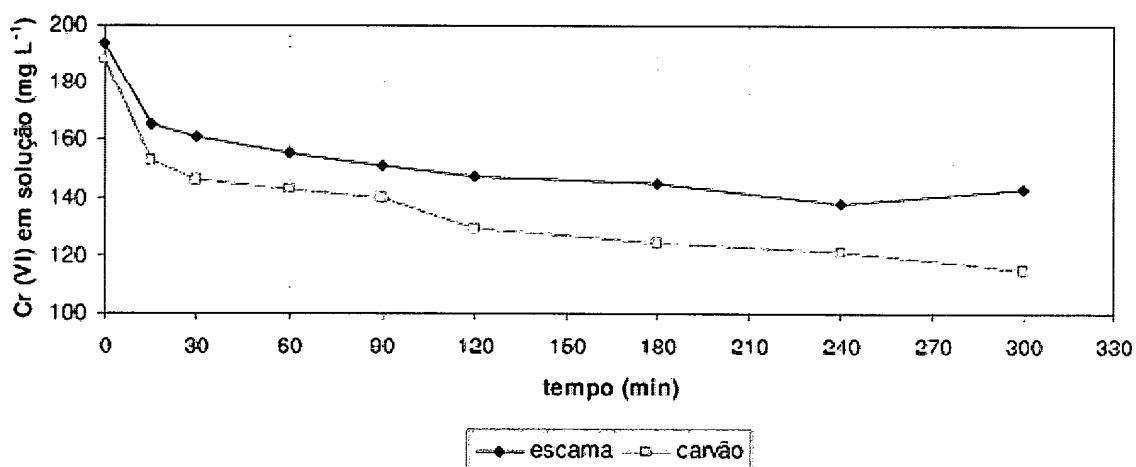


Figura 5

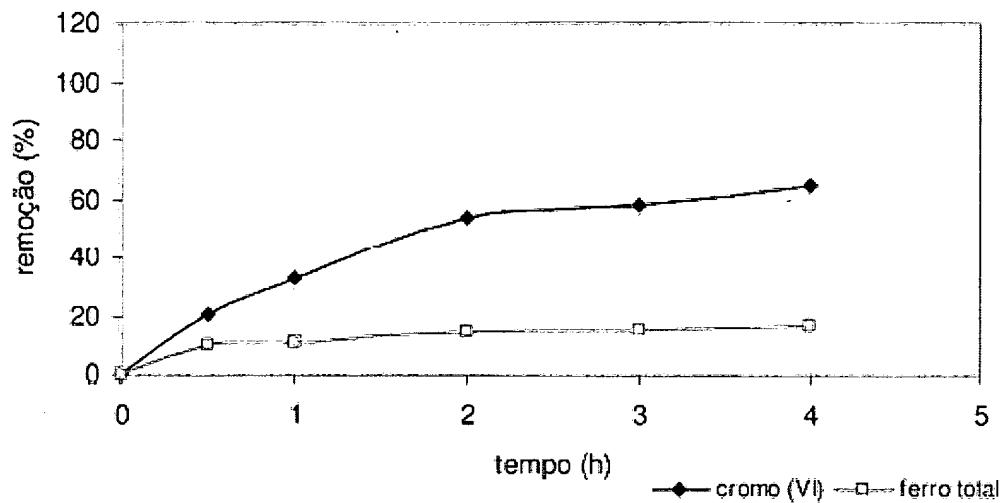
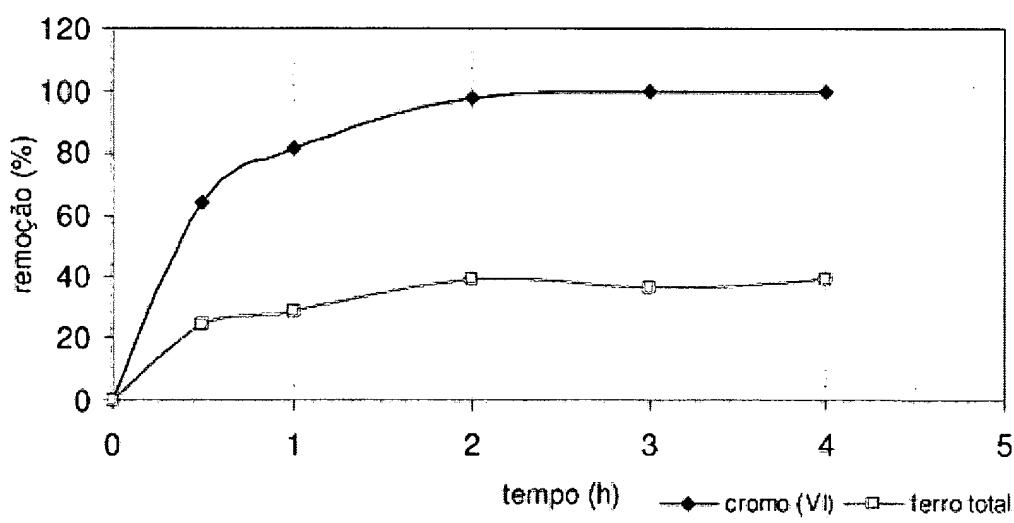


Figura 6



Resumo**ADITIVO DE SEPARAÇÃO DE METAIS PESADOS, SEU PROCESSO DE PREPARO,
COMPOSIÇÃO COMPREENDENDO TAL ADITIVO E PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE
METAIS PESADOS**

5

A presente invenção proporciona um aditivo para a separação de metais pesados e um processo para a separação de metais pesados, preferencialmente pelo uso do pó das escamas da pinha de *Araucaria angustifolia*. Os produtos e processos da invenção são úteis, entre outros, na remoção de cromo hexavalente, cromo trivalente e ferro total, sendo vantajosamente útil em indústrias de manufatura de pigmentos, curtume, tratamento de madeira e tratamento de água.