

REMOÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE DE SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO BIOCHAR OBTIDO DO FRUTO DA AMENDOEIRA (*Terminalia Catappa L.*)

TIAGO MAGNAGO^{1*}; VICTOR HUGO DOS SANTOS RAMOS²; DANILO CONCEIÇÃO SILVA³; JOSÉ JAILTON MARQUES⁴; EDILSON DE JESUS⁵

¹Mestrando em Engenharia Química, UFS, São Cristóvão-SE, tiago.magnago@hotmail.com;

²Mestrando em Engenharia Química, UFS, São Cristóvão-SE, vituqi@gmail.com;

³Graduando em Química, Técnico Titular do LQI/DEQ, UFS, São Cristóvão-SE, danilo.silva1002@gmail.com;

⁴Dr. em Engenharia Química, Prof. Titular DEAM, UFS, São Cristóvão-SE, jjailton@ufs.br;

⁵Dr. em Engenharia Química, Prof. Titular DEQ, UFS, São Cristóvão-SE, edilsonjs@ufs.br.

Apresentado no
Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia – CONTECC'2018
21 a 24 de agosto de 2018 – Maceió-AL, Brasil

RESUMO: No presente estudo, o *biochar* (C-BIO) preparado a partir do mesocarpo e o endocarpo do fruto da amendoeira *Terminalia Catappa L.*, foi utilizado para remover cromo hexavalente (Cr (VI)) em meio aquoso. As caracterizações do adsorvente foram realizadas utilizando o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), microscopia de varredura eletrônica (MEV) e ponto de carga zero (PCZ). A análise BET mostrou que o material C-BIO possui uma elevada área microporosa (59,42%), com área superficial BET de 114,75 m² g⁻¹. O pH em que houve a neutralização de cargas entre a superfície do adsorvente e a solução, encontram-se em 2, obtendo-se nessa mesma faixa uma remoção superior a 25%, nas condições de 50 mg L⁻¹ Cr (VI) e 0,05 g de adsorvente, agitados por 2h. O equilíbrio cinético foi alcançado em 4h, resultando em um q_e (quantidade adsorvida por massa de adsorvente) de 14,5272 mg g⁻¹. O modelo cinético pseudo-segunda ordem representou bem os dados experimentais. Neste contexto, o C-BIO é uma alternativa econômica aplicado na remoção de Cr (VI) em meio líquido.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, *biochar*, microporos, *Terminalia Catappa L.*

REMOVAL OF HEXAVALENT CHROMIUM OF AQUEOUS SOLUTIONS USING BIOCHAR OBTAINED FROM FRUIT OF AMENDOEIRA (*Terminalia Catappa L.*)

ABSTRACT: In the present study, the *biochar* (C-BIO) prepared from the mesocarp and the endocarp of the almond fruit *Terminalia Catappa L.* was used to remove hexavalent chromium (Cr (VI)) in aqueous medium. The characterization of the adsorbent was performed using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method, electron scanning electron microscopy (SEM) and point of zero charge (PCZ). The BET analysis showed that the C-BIO material had a high microporous area (59.42%), with a BET surface area of 114.75 m² g⁻¹. The pH at which the adsorbent surface was neutralized with the solution was found to be 2, obtaining a removal of more than 25% under the conditions of 50 mg L⁻¹ Cr (VI) and 0.05 g of adsorbent, stirred for 2h. The kinetic equilibrium was reached in 4h, resulting in a q_e (amount adsorbed by mass of adsorbent) of 14.5272 mg g⁻¹. The pseudo-second order kinetic model best represented the experimental data. In this context, C-BIO is an economical alternative applied in the removal of Cr (VI) in liquid medium.

KEYWORDS: Adsorption, *biochar*, micropores, *Terminalia Catappa L.*

INTRODUÇÃO

Os metais pesados são reconhecidos em sua maioria como uma ameaça à saúde humana e aos ecossistemas, devido à sua capacidade bioacumulativa. Dentre eles, o cromo é um dos metais mais nocivos presente em águas residuais. Utilizado em diversos setores industriais, como curtimento, pintura, tinturaria, explosivos, cerâmica, tratamento de madeira e indústria de papel. O cromo existe nas formas trivalente (Cr (III)) e hexavalente (Cr (VI)), sendo mais tóxico na forma hexavalente (ENNIYA *et al.*, 2018).

Segundo Carolin *et al.* (2017), os principais métodos aplicados no tratamento de água contaminada por metais pesados, são: precipitação química, troca iônica, separação por membranas, redução e adsorção. No entanto, a adsorção é uma alternativa promissora dentre os citados, devido à sua alta eficiência, simplicidade e baixo custo de operação.

O carvão ativado e o *biochar* (sem ativação), são adsorventes carbonáceos, obtidos a partir de materiais lignocelulósicos, com porosidade bastante desenvolvida, capaz de adsorver seletivamente gases, líquidos, íons metálicos ou outros contaminantes no interior dos seus poros (MARSH e REINOSO, 2006).

Baseado nesses aspectos e associando-os ao fator minimização ou reuso de resíduos, o fruto da amendoeira (*Terminalia Catappa L.*) enquadra-se no propósito do presente estudo: utilizá-lo como matéria prima na síntese de *biochar* e, aplicá-lo como adsorvente no processo de remoção de Cr (VI) em meio aquoso, agregando valor a um material sem muitas aplicações conhecidas e ajudando na solução de problemas ambientais reais.

MATERIAIS E MÉTODOS

Matéria-prima para obtenção do adsorvente

O material utilizado na produção do *biochar* foi o mesocarpo e o endocarpo do fruto da amendoeira *Terminalia Catappa L.* As amostras foram coletadas no campus da Universidade Federal de Sergipe (UFS), localizado no município de São Cristóvão – SE. Inicialmente a matéria-prima *in natura* passou por um procedimento de higienização com água corrente, para remoção das sujidades aderidas à casca. Em seguida, seca em estufa solar no Laboratório de Tecnologias Alternativas (LTA), onde permaneceu até a desidratação do epicarpo (casca), evitando a proliferação de fungos; a etapa seguinte baseou-se na retirada da casca desidratada e a abertura do fruto para remoção da semente interna, obtendo-se assim, o material de interesse.

Preparação do *biochar*

O processo de obtenção do material adsorvente foi baseado no estudo de Li *et al.* (2017). A pirólise do precursor foi realizada em forno tubular, sob atmosfera inerte, injetando-se gás nitrogênio a um fluxo de 1 L min⁻¹. A temperatura de carbonização foi elevada a uma taxa de 25°C min⁻¹, ao atingir 600°C, permaneceu nessa temperatura por 1h. Após o resfriamento natural, o material adsorvente foi lavado consecutivamente com água destilada a 80°C, em seguida, com água destilada à temperatura ambiente, objetivando a remoção das cinzas formadas durante o processo de pirólise. Finalizado o processo de lavagem, o material foi seco em estufa a 105°C, por 24h, obtendo-se assim o *biochar* (C-BIO), classificado granulometricamente e armazenado para posterior utilização nos ensaios de adsorção.

Caracterização do C-BIO

A área superficial específica e as características estruturais dos poros foram analisadas pelo método de fisissorção de nitrogênio a -196°C, utilizando um analisador de adsorção física, Quantachrome, marca NOVA, modelo 1200e, localizado no Laboratório Multiusuário I do Departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe. A amostra foi degaseificada sob vácuo à 200°C por 2h antes da medição, conforme metodologia de (KUMAR e JENA, 2015).

O ponto de carga zero (PCZ) indica o valor de pH na qual o material adsorvente apresenta carga nula em sua superfície, ou seja, onde ocorre a neutralização das cargas, este valor é obtido a partir da diferença entre o pH inicial e o pH final da solução. O método utilizado denomina-se “Experimento dos 11 pontos”, proposto por Regalbuto e Robles (2004). Foram pesados 0,05g de *biochar* e adicionados a 50 mL de solução aquosa sob onze diferentes condições de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12). A mistura permaneceu sob agitação a 25°C por 24h, em seguida, foi medido o pH final da solução.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de caracterização que torna visível ao olho humano estruturas microscópicas, fornecendo informações sobre a morfologia do material carbonáceo. A análise foi realizada no Laboratório Multiusuário do Departamento de Ciências e Engenharia de Materiais (LMDCEM) da Universidade Federal de Sergipe, utilizando o equipamento Carry Scope, modelo JCM-5700.

Experimentos de adsorção

Para os ensaios de adsorção, realizados em batelada, preparou-se uma solução estoque de 1000 mg L⁻¹ de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇), dissolvendo 2,8269 g, pesado com precisão, em 1 L de água destilada. Soluções padrões de trabalho na faixa de 50 a 250 mg L⁻¹ foram obtidas por diluição da solução estoque. As concentrações de íons Cr (VI) foram determinadas através da complexação de uma alíquota de amostra com 1,5-difenilcarbazida, leitura realizada em 540nm por espectrofotometria de absorção molecular na região visível (Biospectro SP-220).

Com a finalidade de encontrar o pH ideal que favorecesse o processo de adsorção, o material adsorvente foi testado em diferentes pH (2, 4, 6, 8 e 10). Os ensaios foram realizados adicionando 0,05 g de *biochar* à 100 mL de solução contendo íons Cr (VI) a 50 mg L⁻¹. O material adsorvente permaneceu em contato com a solução por 2h sob agitação de 150 RPM. O pH foi ajustado com hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl), ambos 1 mol L⁻¹, conforme o pH de interesse. O percentual de remoção foi calculado pela equação 01:

$$\% \text{Remoção} = \left[\frac{C_i - C_f}{C_i} \right] \times 100 \quad (01)$$

Onde: C_i e C_f é a concentração inicial e final, respectivamente.

O estudo cinético foi realizado utilizando o procedimento a seguir: amostras de C-BIO, 0,05 g e 100 mL de solução de Cr (VI) à 50 mg L⁻¹, foram misturadas em Erlenmeyer de 250 mL, agitados a 150 RPM, sob temperatura constante de 25°C. As amostras foram coletadas e analisadas em diferentes intervalos de tempo. A capacidade de adsorção do C-BIO foi calculada através da equação 02. A cinética de adsorção avaliada utilizando os modelos de pseudo-primeira (Eq. 03) e pseudo-segunda ordem (04).

$$q_e = \left[\frac{(C_0 - C_e)}{m} \right] \times V \quad (02)$$

$$q_t = q_e (1 - \text{EXP}(-k_1 t)) \quad (03)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (04)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As características superficiais do material, tal como área superficial, volume total e diâmetro médio dos poros são apresentados na Tabela 01. Nota-se que mais de 50% da área total (S_{BET}) quantificada é constituída por microporos, o que possibilita uma eficiência maior no processo de adsorção, devido a presença de sítios ativos livres.

Tabela 1: Características texturais do *biochar*

S _{BET} (m ² g ⁻¹)	S _{MICRO} (m ² g ⁻¹)	S _{MESO} (m ² g ⁻¹)	V _T (cm ³ g ⁻¹)	V _{MICRO} (cm ³ g ⁻¹)	V _{MESO} (cm ³ g ⁻¹)	D _P (nm)
114,75	72,16	42,59	0,069	0,041	0,028	1,92

A figura 01 apresenta a distribuição de poros obtida através do método proposto por BJH. Como pode ser visto, o material adsorvente obtido é constituído em sua maioria por microporos (< 2nm) e mesoporos (2 – 50 nm), classificação de acordo com a IUPAC, entretanto, o volume microporoso ocupa 59,42% do volume total. Yang et al. (2015), em seu estudo evidenciou que quanto menor o tamanho dos poros de um adsorvente, maior a taxa de difusão e adsorção. A Figura 02 mostra que o material apresenta uma estrutura porosa, predominantemente ocupada por poros menores.

O pH de carga zero do C-BIO é ilustrado na Figura 03. Observa-se que, o pH em que houve a neutralização de cargas entre a superfície do adsorvente e a solução, encontram-se em 2,00, neste pH não há troca de íons entre a superfície do adsorvente e o meio aquoso. O mesmo comportamento é notado em pH próximo de 12, porém nessa faixa, os íons existentes HCrO₄⁻ e Cr₂O₇²⁻ são convertidos em íons cromato (CrO₄²⁻) que por sua vez, necessita de dois sítios ativos devido as suas duas cargas negativas, reduzindo a eficiência de adsorção (YANG et al., 2015). Assim, o pH 2,00 foi selecionado

como valor ótimo para realizar os experimentos de cinética, obtendo-se nessa faixa maior percentual de remoção, conforme mostra a Figura 04.

Figura 01 – Distribuição de poros segundo método de BJH

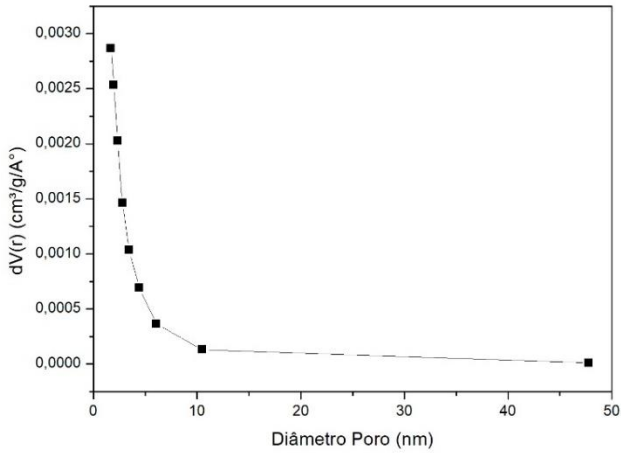


Figura 02 – Micrografia do *biochar* obtido a partir do fruto da amendoeira

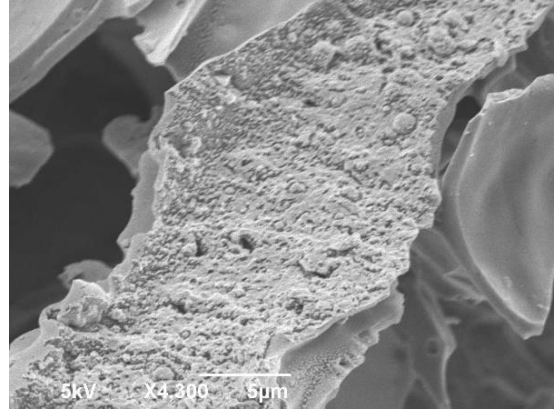


Figura 03 – pH de carga Zero do *biochar*

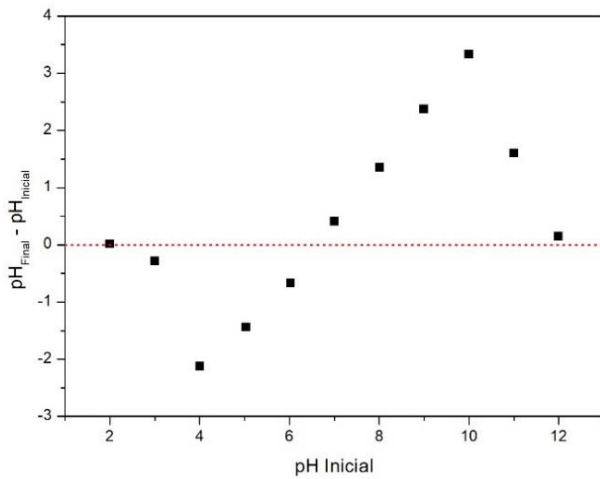


Figura 04 – Efeito do pH da solução sobre o percentual de remoção de Cr (VI)

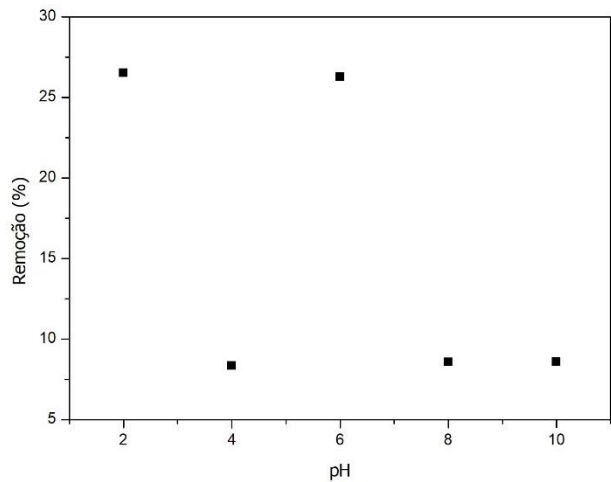
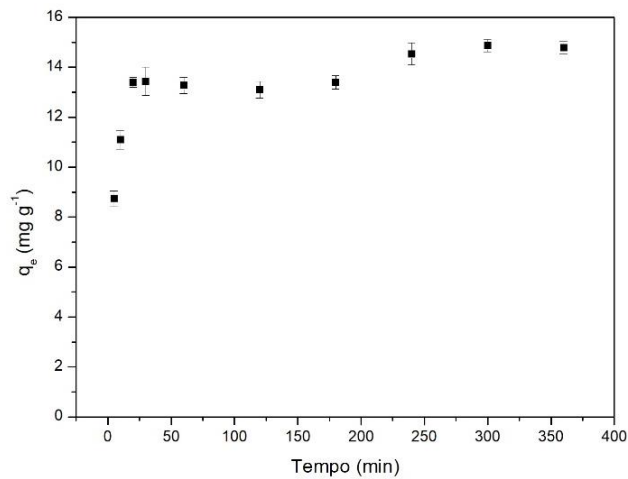


Figura 05 – Cinética de adsorção C-BIO



Conforme mostrado na Figura 05, a adsorção ocorre de forma rápida nos minutos iniciais, influenciada pela disponibilidade de sítios ativos, alcançando o equilíbrio em 240 min. Entretanto, vale ressaltar que em termos práticos, um tempo de contato de 40 min é suficiente para o processo, visto que a remoção nesse intervalo é relativamente equiparada à alcançada no equilíbrio.

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foram utilizados para descrever a cinética de adsorção do Cr (VI) em *biochar* obtido a partir do fruto da amendoeira. Nestes modelos os parâmetros k_1 e k_2 são constantes de velocidade, q_e é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente no tempo de equilíbrio. Os dados cinéticos de equilíbrio são apresentados na Tabela 02, determinados utilizando o *Software* GAMS (General Algebraic Modelling System) versão 145x86/MS.

Tabela 02 – Parâmetros cinéticos para adsorção de Cr (VI) em C-BIO

Modelo cinético	Parâmetros	
Pseudo-primeira ordem	q_e (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)
	13,883	0,181
Pseudo-segunda ordem	q_e (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)
	14,415	0,023

O modelo pseudo-segunda ordem descreve bem os dados experimentais, o q_{ecal} , apresentado na tabela acima é bem próximo ao valor experimental (14,5272 mg g⁻¹), validado pelo teste chi-quadrado. O chi-quadrado calculado é obtido a partir dos dados experimentais. Já o chi-quadrado tabelado depende do número de graus de liberdade e o nível de significância adotado. Segundo Schwaab e Pinto (2007), com nove graus de liberdade e 95% de significância o chi-quadrado tabelado segue: 3,325. Dessa forma, o chi-calculado obtido (0,24696) é menor que o tabelado, validando os parâmetros cinéticos obtidos através do modelo pseudo-segunda ordem.

CONCLUSÃO

O material adsorvente obtido é classificado como microporoso, apresentando maior percentual de remoção de Cr (VI) em pH 2 por 4h. Porém, em termos práticos, um tempo de contato de 40 min é suficiente para o processo, visto que a remoção nesse intervalo é relativamente equiparada à alcançada no equilíbrio, reduzindo os custos de operação. Os dados cinéticos são representados pelo modelo pseudo-segunda ordem. Por fim, o C-BIO é uma alternativa econômica viável aplicado na remoção de Cr (VI) em meio líquido.

AGRADECIMENTOS

A FAPITEC/SE pela concessão da bolsa de pesquisa ao primeiro autor.

REFERÊNCIAS

- Carolin, C. F.; Kumar, P. S.; Saravanan, A.; Joshiba, G, J.; Naushad, M. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 5, p. 2782-2799, 2017.
- Enniya, I.; Rghioui, L.; Jourani, A. Adsorption of hexavalente chromium in aqueous solution on activated carbono prepared from apple peels, v. 7, p. 9-16, 2018.
- Kumar, A.; Jena, H. M. Preparation and characterization of high surface area activated carbon from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by chemical activation with H₃PO₄. *Results in Physics*, v. 6, p. 651-658, 2016.
- Li, S.; Han, K.; Li, J.; Li, M.; Lu, C. Preparation and characterization of super activated carbon produced from gulfweed by KOH activation. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 243, p. 291-300, 2017.
- Marsh, H.; Reinoso, F. R. *Activated Carbon*. 1 ed. Elsevier Science, 2006. 554 p.
- Regalbuto JR, Robles J. *The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation* [final report]. University of Illinois: Chicago, 2004.
- Schwaab, M.; Pinto, J. C. *Análise de Dados Experimentais I*. 1 ed. RJ: E-papers, 2007. 461 p.
- Yang, J.; Yu, M.; Chen, W. Adsorption of hexavalent chromium form aqueous solution by activated carbon prepared from longan seed: Kinetics, equilibrium and thermodynamics, v. 21, p. 414-422, 2015.