

REMOÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO OBTIDO DE RESÍDUO DE CARVÃO DE ACÁCIA NEGRA

THAÍS SCHMITZ¹, LUIZA SANTOS MACHADO², ANGELA BEATRICE DEWES MOURA³

¹Doutoranda em Engenharia Química, UFRGS, Porto Alegre-RS, thaisschmitz@hotmail.com;

²Mestranda em Ciências Biológicas, UFRGS, Porto Alegre-RS, luizasantosm@yahoo.com.br;

³Prof. Dra. Engenharia Mecânica, FEEVALE, Novo Hamburgo-RS, angelab@feevale.br;

Apresentado no
Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia – CONTECC
15 a 17 de setembro de 2021

RESUMO: Este trabalho teve como objetivo a obtenção de carvão ativado a partir do carvão vegetal de acácia negra, avaliar suas características e a eficiência como adsorvente de cromo hexavalente. Para tanto as amostras foram preparadas e submetidas a testes de ativação física com vapor d'água. O carvão vegetal e os carvões ativados obtidos foram caracterizados pelas análises de área superficial total e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O carvão vegetal de acácia negra apresentou potencial para ser utilizado na obtenção de carvões ativados com boas características morfológicas e com potencial para ser aplicado como um adsorvente eficiente para remoção de Cr (VI).

PALAVRAS-CHAVE: Carvão ativado, adsorção, cromo hexavalente.

REMOVAL OF HEXAVALENT CHROMIUM USING ACTIVATED CARBON OBTAINED FROM BLACK ACACIA COAL RESIDUE

ABSTRACT: This work aimed to obtain activated carbon from black acacia coal, evaluate its characteristics and efficiency as a hexavalent chromium adsorbent. For this purpose, the samples were prepared and submitted to physical activation tests with water vapor. The coal and activated carbon obtained were characterized by total surface area analysis and scanning electron microscopy (SEM). Black acacia coal showed potential to be used to obtain activated carbon with good morphological characteristics and with the potential to be applied as an efficient adsorbent for Cr (VI) removal.

KEYWORDS: Activated carbon, adsorption, hexavalent chromium.

INTRODUÇÃO

No Estado do Rio Grande do Sul uma fonte de renda para muitos produtores rurais é a produção de carvão vegetal, utilizando a madeira de acácia negra (*Acácia Mearnsii* de Wild) como matéria prima. A plantação da acácia negra é uma atividade com ampla importância econômica e social para o Estado. Pode-se obter um aumento no valor agregado do carvão vegetal pela modificação da sua estrutura através de uma oxidação controlada, originando o carvão ativado. Desse modo, a avaliação dos mecanismos de obtenção do carvão vegetal e sua ativação são de grande importância para os produtores rurais. Com isto dois tipos de resíduos agrícolas (os resíduos do corte da madeira e os da produção de carvão vegetal) podem ser utilizados para obtenção de um produto de maior valor e de grande importância ambiental.

O carvão ativado é um material carbonáceo de estrutura porosa que possui alta capacidade de adsorção e é aplicado para a separação de compostos indesejáveis, purificação e remoção de poluentes em líquidos e gases. Essas aplicações fazem do carvão ativado um produto de grande interesse para muitos setores econômicos nas mais diversas áreas, destacando-se as aplicações devidas ao aumento da preocupação em torno da poluição ambiental, conservação do ar e dos recursos hídricos (BANSAL & GOYAL, 2005; GÜRSES et al., 2006). A busca pelo desenvolvimento tecnológico e otimização da produção de carvão ativado tem como objetivo diminuir a relação de custo benefício desses materiais. Além disso, a procura por matérias primas alternativas e de baixo custo para a produção do carvão

ativado, como resíduos agrícolas e industriais, tem grande relevância para aumentar a acessibilidade deste material, o que é de extrema importância principalmente para o controle ambiental Wang et al. (2020).

Por outro lado, a presença de metais pesados no solo e em águas superficiais e subterrâneas representa uma preocupação global, devido aos possíveis efeitos adversos ao meio ambiente e à saúde humana relacionado à alta toxicidade e não biodegradabilidade destes componentes, mesmo em concentrações baixas Choong et al. (2007). A liberação de cromo hexavalente pelo descarte de efluentes industriais, especialmente fábricas de curtume e galvanoplastia, é a principal causa de contaminação de águas e solo por Cr (VI), portanto, sua remoção de efluentes industriais torna-se essencial (ERDEM & OZVERDI, 2008; SWARNALATHA et al., 2008).

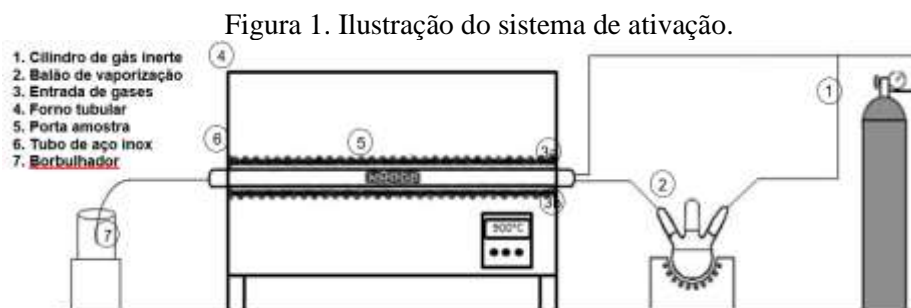
A partir do exposto, o presente trabalho teve como objetivo a obtenção e caracterização de carvão ativado a partir de carvão vegetal de acácia negra, visando fornecer subsídios para a indústria carvoeira, a fim de aumentar o valor agregado do carvão. Além disso, objetivou-se avaliar a capacidade de adsorção de cromo hexavalente em solução pelo carvão ativado obtido.

MATERIAL E MÉTODOS

Preparação dos carvões ativados

Carvão vegetal comercial (CV) foi utilizado como precursor para a obtenção de carvão ativado pulverizado. As amostras foram primeiramente trituradas e após secas em estufa a 100 °C, durante oito horas. Após, foi feita a separação granulométrica da amostra com a utilização de uma peneira de malha de 100 mesh. A amostra foi novamente seca em estufa a 100 °C por três horas e armazenada em dessecador.

As ativações físicas das amostras foram conduzidas em um reator cilíndrico de aço inox de 500 mm de comprimento e 50 mm de diâmetro, inserido em um forno elétrico tubular. A ativação foi realizada inserindo ao reator uma mistura de vapor d'água e nitrogênio (gás inerte para arraste). O vapor d'água, utilizado como o gás oxidante, foi produzido em um balão de vidro acoplado ao forno. A Figura 1 ilustra o sistema de ativação.



Para cada ensaio de ativação foram inseridas no centro do tubo do reator 20 g da amostra de carvão vegetal comercial. A temperatura do forno foi elevada para 900 °C, sob atmosfera de nitrogênio para evitar a oxidação e combustão da amostra durante o aquecimento. Durante esta etapa de aquecimento o fluxo de nitrogênio é inserido no reator pela entrada 3a, não passando, portanto, pelo balão de vaporização. Simultaneamente ao aquecimento do forno, a temperatura do balão é elevada para a formação de vapor d'água. Quando o forno atinge a temperatura de 900 °C, inicia-se a ativação, substituindo-se a injeção de nitrogênio pela injeção de vapor d'água, através de um sistema de arraste do vapor para o reator, passando um fluxo de nitrogênio sobre a água em ebulição.

Após o tempo de ativação de 2 h, o fluxo de vapor d'água foi cessado, o forno desligado e o reator resfriado por cerca de 4 horas, mantendo-se apenas o fluxo constante de nitrogênio. Por fim, a amostra foi retirada do reator e armazenada em dessecador.

Caracterizações do carvão comercial e carvões ativados

Os carvões foram submetidos à análise de área superficial total através de isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K, no analisador de área superficial QuantaChrome Inova 2200E. As morfologias superficiais dos materiais foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um aparelho JEOL JSM-6510LV.

Ensaio de adsorção

As soluções para os experimentos de adsorção de Cr (VI) foram preparadas dissolvendo-se dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em água destilada nas concentrações de 100, 200, 300, 400 e 500 $mg.L^{-1}$. O pH das soluções padrões de cromo foram ajustados para 2,00, utilizando-se ácido clorídrico (HCl). Os ensaios de adsorção foram realizados em triplicata utilizando erlenmeyers de 250 mL contendo 100 mL de solução de cromo (100, 200, 300, 400 e 500 $mg.L^{-1}$) e 0,5 g de carvão vegetal ativado. Os sistemas foram dispostos sob agitação constante em Agitador de Wagner por 30 minutos e então as amostras foram filtradas e centrifugadas.

As concentrações inicial e final de íons Cr (VI) foram determinadas por espectroscopia na região do UV-vis no comprimento de onda de 540 nm, através do método colorimétrico, com o uso da solução indicadora de 1,5-difenilcarbazida em meio ácido, conforme o método SMEWW 3500-Cr B (APHA, 2000). A eficiência de remoção (R) e capacidade de adsorção (q) de Cr (VI) pelo carvão vegetal ativado foram calculadas a partir das Equações (1) e (2), respectivamente.

$$R = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q = \frac{C_0 - C_f}{m} \times V \quad (2)$$

Em que C_0 e C_f são a concentração inicial e concentração final de adsorbato na solução ($mg.L^{-1}$), V é o volume da solução (L), e m é massa do material adsorvente (g).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterizações do carvão comercial e carvão ativado

A Tabela 1 a seguir apresenta os valores obtidos para área superficial do carvão vegetal e do carvão ativado.

Tabela 1. Área superficial do carvão vegetal e do carvão ativado.

Material	Área BET ($m^2.g^{-1}$)
Carvão vegetal	53,9
Carvão ativado	942,1

É possível observar um aumento expressivo na área superficial do material precursor após a ativação, partindo de 53,9 $m^2.g^{-1}$ para 942,1 $m^2.g^{-1}$. Este aumento significativo pode ser justificado pela remoção do material carbonáceo que obstruía os poros já existentes no carvão vegetal, e pela formação de novos poros, conferindo a ele uma maior área superficial para adsorção. A literatura especifica valores de área superficial acima de 500 $m^2.g^{-1}$ como característica básica de carvões ativados Yang (2003). Dessa forma, o carvão ativado obtido está de acordo com os dados da literatura.

A morfologia do carvão vegetal e do carvão ativado obtido foram avaliadas e os resultados são mostrados nas Figuras 2 e 3.

Figura 2. Micrografias do carvão vegetal com aproximação de 70 e 200 X.

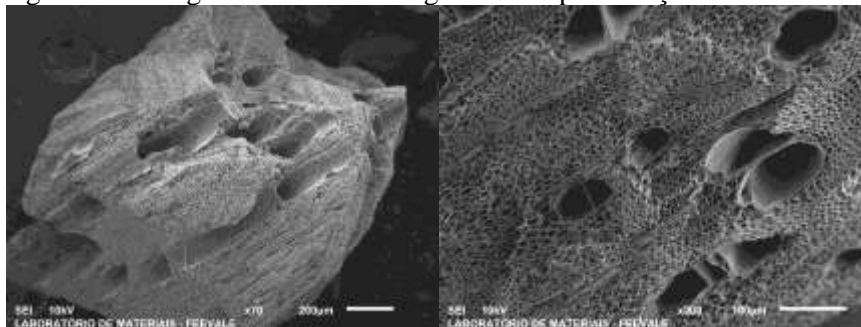
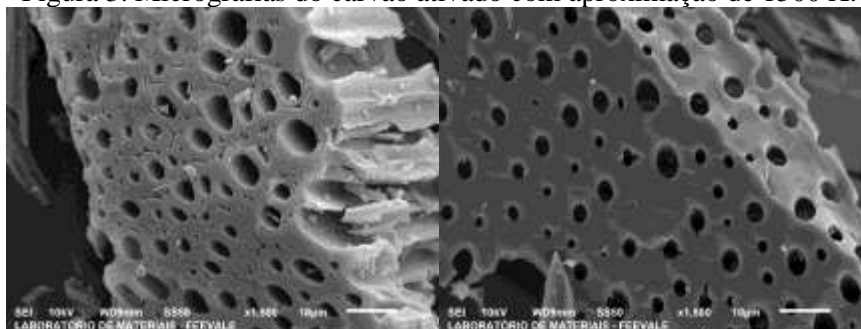


Figura 3. Micrografias do carvão ativado com aproximação de 1500 X.

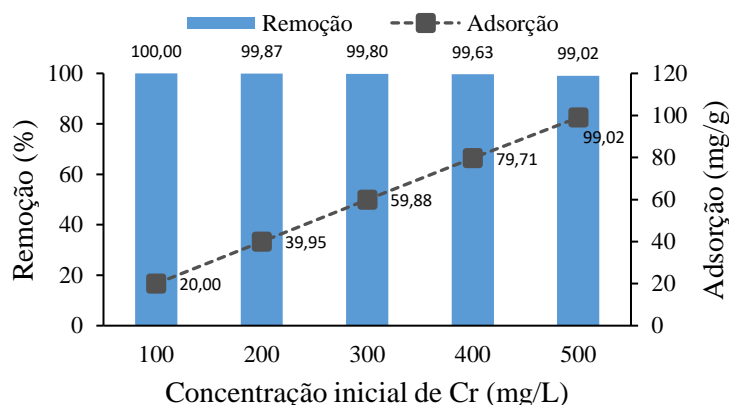


Através das micrografias obtidas para o carvão vegetal é possível verificar a presença de uma estrutura porosa no material precursor, possivelmente desenvolvida na carbonização da madeira de acácia negra na obtenção do carvão vegetal. As imagens dos carvões ativados apresentam estruturas porosas com presença de poros de diferentes tamanhos e formas. Percebe-se um aumento da estrutura porosa com a ativação física com vapor d'água.

Ensaio de adsorção

O efeito da concentração inicial na remoção e adsorção de Cr (VI) pelo carvão vegetal ativado produzido é apresentado na Figura 4.

Figura 4. Efeito da concentração inicial de metal na adsorção e remoção de Cr (VI).



Pode-se verificar que a eficiência da remoção do Cr (VI) é afetada pela concentração do metal na solução. O percentual de remoção do metal apresentou um decréscimo à medida que a concentração da solução de cromo foi se tornando mais concentrada. O percentual de adsorção foi inversamente proporcional à concentração de solução, sendo que na menor concentração, de 100 mg.L^{-1} , atingiu o valor máximo de adsorção. Já a solução de 500 mg.L^{-1} teve o menor percentual, de 99,01%. Entretanto, nota-se que o percentual atingido em todas as concentrações foi acima de 99%, chegando a um máximo de 1% de variação entre a menor e a maior concentração.

Estes resultados podem ser explicados pelo fato de que em baixas concentrações de Cr (VI) a razão entre a superfície de adsorção do adsorvente e a disponibilidade total de Cr (VI) é elevada, portanto pode interagir com o adsorvente e, conseqüentemente, ser removido da solução Uzun *et al.* (2002). De acordo com Srivastava *et al.* (2006), em baixas concentrações, os íons tendem a interagir com todos os sítios de ligação disponíveis do adsorvente, resultando em maiores eficiências de remoção. Em concentrações mais elevadas, há uma tendência em saturar os complexos disponíveis para a adsorção, o que resulta em uma queda na eficiência de remoção do metal.

Observa-se que conforme aumenta a concentração inicial do metal em solução, maior é a capacidade de adsorção do carvão vegetal ativado, que passou de $20,00 \text{ mg.g}^{-1}$ para $99,02 \text{ mg.g}^{-1}$, com o aumento da concentração do metal de 100 mg.L^{-1} para 500 mg.L^{-1} . De acordo com Srivastava *et al.* (2006), a concentração inicial fornece a força motriz necessária para superar as resistências à transferência de massa do soluto entre a fase sólida e a fase líquida. Dessa forma, concentrações mais

elevadas proporcionaram maiores interações entre o metal e o adsorvente, o que resulta em valores mais elevados de capacidade de adsorção.

Rai *et al.* (2016) conseguiram alcançar uma capacidade de remoção de Cr (VI) de 7,8 mg.g⁻¹ em pH 2, utilizando carvão ativado preparado a partir de caroço da manga. Kumar & Jena (2017) utilizaram carvão ativado preparado a partir de casca de noz e obtiveram uma capacidade de remoção de Cr (VI) de 43,45 mg.g⁻¹ em pH 2. Dula *et al.* (2014) alcançaram uma capacidade de remoção de 59,23 mg.g⁻¹ de Cr (VI) em pH 2, utilizando carvão ativado preparado com resíduos de bambu. Neste trabalho, obteve-se uma capacidade de adsorção de até 99,02 mg.g⁻¹ de Cr (VI), em pH 2, com apenas 30 minutos de contato, mostrando o potencial do carvão ativado preparado a partir de carvão vegetal de acácia negra para ser aplicado como um adsorvente eficiente na remoção de Cr (VI).

CONCLUSÃO

Este trabalho mostrou o processo de ativação física do carvão vegetal de acácia negra para obtenção de carvão ativado. A utilização de resíduo de carvão vegetal de acácia negra como precursor para a obtenção de carvões ativados mostrou-se bastante satisfatória. Os carvões ativados preparados apresentaram área superficial de 942,1 mg.g⁻¹ e as micrografias confirmaram sua estrutura. A partir das caracterizações realizadas com o carvão ativado produzido, concluiu-se que o procedimento de ativação física com vapor d'água pode ser uma abordagem ambientalmente correta e eficaz para a preparação de adsorventes à base de resíduos de carvão vegetal de acácia negra.

A partir dos resultados obtidos nos testes de adsorção, conclui-se que é possível utilizar o carvão ativado de acácia negra para a remoção de cromo hexavalente de solução aquosa, com uma capacidade de adsorção de 99,02 mg.g⁻¹ de Cr (VI). Dessa forma, o carvão ativado de acácia negra pode ser um aliado nos processos de remoção de Cr (VI) em ambientes contaminados com elevadas concentrações do metal.

REFERÊNCIAS

- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA)., A. P. H. A. Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water. 20th ed. Washington, DC: Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water., 2000.
- BANSAL, R. C.; GOYAL, M. Activated Carbon Adsorption. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005. 497 p.
- CHOONG, T. S. Y.; CHUAH, T. G.; ROBIAH, Y.; KOAY, F. L. G.; AZNI, I. Arsenic toxicity , health hazards and removal techniques from water : an overview. , v. 217, p. 139–166, 2007.
- DULA, T.; SIRAJ, K.; KITTE, S. A. Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution Using Chemically Activated Carbon Prepared from Locally Available Waste of Bamboo (*Oxytenanthera abyssinica*) . ISRN Environmental Chemistry, v. 2014, p. 1–9, 2014.
- ERDEM, M.; OZVERDI, A. Leaching behavior of chromium in chrome shaving generated in tanning process and its stabilization. , v. 156, p. 51–55, 2008.
- GÜRSES, A.; DOĞAR, Ç.; KARACA, S.; AÇIKYILDIZ, M.; BAYRAK, R. Production of granular activated carbon from waste *Rosa canina* sp. seeds and its adsorption characteristics for dye. Journal of Hazardous Materials, v. 131, n. 1–3, p. 254–259, 2006.
- KUMAR, A.; JENA, H. M. Adsorption of Cr(VI) from aqueous phase by high surface area activated carbon prepared by chemical activation with ZnCl₂. Process Safety and Environmental Protection, v. 109, n. Vi, p. 63–71, 2017. Institution of Chemical Engineers.
- RAI, M. K.; SHAHI, G.; MEENA, V.; et al. Removal of hexavalent chromium Cr (VI) using activated carbon prepared from mango kernel activated with H₃PO₄. Resource-Efficient Technologies, v. 2, p. S63–S70, 2016. Elsevier B.V.
- SRIVASTAVA, V. C.; SWAMY, M. M.; MALL, I. D.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon : Equilibrium , kinetics and thermodynamics. , v. 272, p. 89–104, 2006.
- SWARNALATHA, S.; SRINIVASULU, T.; SRIMURALI, M.; SEKARAN, G. Safe disposal of toxic chrome buffing dust generated from leather industries. , v. 150, p. 290–299, 2008.
- UCUN, H.; BAYHAN, Y. K.; KAYA, Y.; CAKICI, A.; ALGUR, O. F. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. , v. 85, p. 155–158, 2002.
- WANG, Y.; PENG, C.; PADILLA-ORTEGA, E.; ROBLEDO-CABRERA, A.; LÓPEZ-VALDIVIESO, A. Cr(VI) adsorption on activated carbon: Mechanisms, modeling and limitations in water treatment. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 8, n. 4, 2020.
- YANG, R. T. Adsorbents: Fundamentals and Applications. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2003.