



AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE COM CARVÃO ATIVADO DE DIFERENTES BIOMASSAS

Tamara Rosa da Silva Bittencourt

Projeto Final de Curso

Orientadores

Prof. Fabio Souza Toniolo, D.Sc.

Alexandre Barros Gaspar, D.Sc.

Agosto de 2018

AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE COM CARVÃO ATIVADO DE DIFERENTES BIOMASSAS

Tamara Rosa da Silva Bittencourt

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Aprovado por:

Carlos Alberto Chagas Jr., D.Sc.

Clarissa Perdomo Rodrigues, D.Sc.

Gilberto Alves Romeiro, D.Sc.

Orientado por:

Fabio Souza Toniolo, D.Sc.

Alexandre Barros Gaspar, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Agosto de 2018

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, aos meus pais por sempre me incentivarem a alcançar meus objetivos e fornecerem todo apoio e estrutura que eles puderam para eu ter uma formação acadêmica de qualidade. Todas as minhas conquistas não seriam possíveis sem vocês!

À minha irmã caçula, Thaynara, que vivenciou de perto boa parte da caminhada até aqui, sendo uma pessoa para eu desabafar e trazer risadas nos momentos difíceis.

Ao meu noivo, Thiago, que sempre me apoiou e me impulsionou para seguir adiante ao longo da minha caminhada. Obrigada por compartilhar todos os momentos comigo.

Aos meus colegas de faculdade que conviveram comigo na universidade, que estavam dispostos a ajudar nos momentos necessários.

Aos meus orientadores Dr. Alexandre Barros Gaspar e Dr. Fabio Souza Toniolo pelo auxílio na elaboração deste trabalho, sempre dispostos a contribuir com meu aprendizado.

Resumo do Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE COM CARVÃO ATIVADO DE DIFERENTES BIOMASSAS

Tamara Rosa da Silva Bittencourt

Agosto, 2018

Orientadores: Prof. Fabio Souza Toniolo, D.Sc.
Alexandre Barros Gaspar, D.Sc.

A preocupação em proteger o meio ambiente tem aumentado nos últimos anos devido à intensa atividade industrial. Os metais pesados são fontes poluentes de alta toxicidade quando lançados de forma inadequada no meio ambiente. Entre eles, o Cr^{6+} é amplamente utilizado em processos industriais e quando um efluente contendo este íon metálico é despejado sem o devido tratamento, pode desencadear mutações genéticas nos seres humano. Métodos para tratamentos de efluentes com Cr^{6+} têm sido investigados. A adsorção com carvão ativado, proveniente de biomassa lignocelulósica, destaca-se por apresentar bom desempenho na remoção de Cr^{6+} do meio aquoso e tem baixo custo. Neste trabalho, três carvões ativados, dois sintetizados em laboratório a partir da palha da cana-de-açúcar e da casca de coco e um comercial, foram testados para adsorção de Cr^{6+} . Os carvões sintetizados foram ativados com H_3PO_4 . Os materiais foram caracterizados por análise textural, titulação de Boehm, ponto de carga zero e microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva; e comparados na adsorção de Cr^{6+} . O carvão da casca de coco removeu 82% de Cr^{6+} , o comercial adsorveu 75% dos íons e o da palha da cana, 32%. Mesmo com a alta área específica dos carvões do coco ($1699 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), comercial ($1343 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e da palha ($1279 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), a fração de microporos de 10, 32 e 35%, respectivamente, no carvão influenciou na diminuição do rendimento da adsorção do cromo hexavalente. A cinética de adsorção foi descrita pelo Modelo de Lagergren de pseudo-segunda ordem.

Palavras-Chave: Carvão ativado, adsorção, cromo hexavalente (Cr^{6+}), casca de coco, palha da cana-de-açúcar.

ÍNDICE

CAPÍTULO I

1. Introdução	1
---------------------	---

CAPÍTULO II

2. Objetivo.....	4
2.1. Objetivo Geral.....	4
2.2. Objetivos Específicos.....	4

CAPÍTULO III

3. Revisão Bibliográfica.....	5
3.1. Poluição do meio ambiente e problemas de saúde.....	5
3.2. Metais pesados	6
3.3. Cromo.....	9
3.4. Métodos convencionais para tratamento de efluentes contendo cromo hexavalente	12
3.5. Processo de Adsorção.....	14
3.6. Materiais Adsorventes.....	16
3.6.1. Carvão Ativado	17
3.6.2. Mecanismo químico de ativação de biomassa lignocelulósica com H_3PO_4	22
3.6.3. Fatores que influenciam na adsorção	24
3.7. Biomassas utilizadas para carvões ativados	25
3.7.1. Palha de cana-de-açúcar	25
3.7.2. Casca do coco.....	27
3.8. Cinética de Adsorção	28

CAPÍTULO IV

4. Metodologia Experimental.....	30
4.1. Preparo dos adsorventes.....	30
4.1.1. Carvão ativado Alphacarbo G830 Super.....	30
4.1.2. Carvão ativado da palha da cana-de-açúcar	30
4.1.3. Carvão ativado da casca de coco.....	32
4.2. Caracterização dos carvões ativados.....	33
4.2.1. Análise Textural	33

4.2.2.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	34
4.2.3.	Titulação de Boehm	34
4.2.4.	Ponto de carga zero (PZC) pelo método <i>drift</i>	36
4.3.	Teste de adsorção	37
4.4.	Avaliação do desempenho dos carvões ativados.....	38
4.4.1.	Capacidade de adsorção do carvão ativado.....	38
4.4.2.	Cinética de adsorção.....	38
CAPÍTULO V		
5.	Resultados e Discussões.....	41
5.1.	Preparo dos adsorventes	41
5.2.	Caracterização dos carvões ativados	44
5.3.	Teste de adsorção	51
5.4.	Avaliação do desempenho dos carvões ativados.....	54
CAPÍTULO VI		
6.	Conclusão.....	59
CAPÍTULO VII		
7.	Sugestões futuras.....	60
Referências Bibliográficas		61

1. Introdução

A crescente produção das indústrias tem aumentado a geração de efluentes, em consequência disto, o elevado despejo de resíduos do processo no meio ambiente. Antes, as empresas tinham apenas a cautela de tratar os efluentes para respeitar a legislação vigente e não se prejudicar (SCHNEIDER, 2008). Nos dias atuais, além da preocupação com os altos valores das multas ambientais cobradas, tem-se uma visão sustentável, com intuito de evitar desperdícios e passar uma boa imagem da empresa para os consumidores (SCHNEIDER, 2008).

As descargas feitas de forma inadequada no meio ambiente podem ser prejudiciais ao ecossistema e até mesmo para a saúde humana. Os metais pesados formam um grupo destes agentes nocivos, caracterizados por serem elementos de alta densidade e não biodegradáveis (BHARGAVA, GUPTA, *et al.*, 2017; KARMAN, DIAH e GEBESHUBER, 2015). Um destes compostos é o cromo hexavalente (Cr^{6+}).

O Cr^{6+} está presente em diversos segmentos industriais, desde as metalúrgicas para produção de ligas ferro-cromo para aço inoxidável, passando pela produção de tijolos refratários para fornos industriais, até as indústrias de curtume para o processamento de couro, indústrias de pigmentos, etc. (BERTAGNOLLI, 2013; GODOY, 2014; SAMPAIO, ANDRADE e PAIVA, 2008).

Com alta toxicidade, o Cr^{6+} é classificado pela *International Agency for Research on Cancer* (IACR) como um agente cancerígeno para os humanos (ATSDR, 2012). Aqui no Brasil, a legislação vigente limita em, no máximo, $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ de Cr^{6+} presente em efluentes lançados em corpos d'água (CONAMA, 2011). Esta baixa concentração reflete o elevado poder nocivo do íon de cromo hexavalente.

Métodos convencionais para remoção dos íons de cromo dissolvidos em efluentes como precipitação química, troca iônica, precipitação eletroquímica, entre outros, possuem alto custo de implantação e manutenção, geração de produtos secundários e gastos com energia elétrica (BASU, GHOSH e SAHA, 2018; KHEDR, SHOUMAN, *et al.*, 2014).

A tecnologia de adsorção tem surgido como um método alternativo para tratamento de efluentes contendo íons de metais pesados, incluindo o cromo. Os processos de adsorção tem se mostrado eficientes para o tratamento de águas residuais e é uma opção mais barata (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018; NAHIL e WILLIAMS, 2012). Entre os absorventes

utilizados, o carvão ativado tem recebido lugar de destaque no cenário científico, principalmente por ser um material carbonáceo com estrutura porosa bem desenvolvida e conter grupos químicos presentes em sua superfície (NAHIL e WILLIAMS, 2012). Essas propriedades influenciam diretamente na eficiência de remoção do carvão ativado (LIMA, QUINÁIA, *et al.*, 2014).

Atualmente, investiga-se a utilização de adsorventes de baixo custo e não convencionais para a remoção de Cr^{6+} dos efluentes. Para isto, são utilizados materiais lignocelulósicos provenientes de fontes renováveis ou resíduos agroindustriais na síntese de carvão ativado (BASU, GHOSH e SAHA, 2018). O carvão pode ser ativado de duas formas: física ou química.

Na ativação física, a biomassa lignocelulósica é submetida apenas a processos térmicos, produzindo carvões microporosos. Já na ativação química, o material lignocelulósico é impregnado por um agente químico e sofre um processamento térmico também, desenvolvendo microporos e mesoporos na estrutura do carbono (NAHIL e WILLIAMS, 2012). Sendo assim, o carvão produzido pela via química desenvolve uma estrutura com poros maiores, tornando-o mais eficiente para adsorção em soluções aquosas (SCHNEIDER, 2008).

O Brasil é um dos líderes mundiais em agricultura. Seu clima favorável e vasta área são fatores que proporcionam a intensa atividade do plantio. Há uma grande disponibilidade de biomassa lignocelulósica que pode ser utilizada como fonte de matéria-prima para carvão ativado. Porém, o reaproveitamento de resíduos agroindustriais (cascas, caroços, bagaços, palhas de vegetais) seria mais interessante por oferecer um destino para estas sobras de biomassa, além de serem utilizados em um processo de grande utilidade para tratamento de efluentes.

No presente trabalho, foram utilizadas matérias-primas lignocelulósicas, palha da cana-de-açúcar e casca de coco, abundantes no território brasileiro para sintetizar carvões ativados em laboratório que foram empregados na adsorção de Cr^{6+} . O agente químico empregado para ativação foi o ácido fosfórico, por ser visto na literatura que ele fornece propriedades físico-químicas que elevam o desempenho da adsorção de Cr^{6+} (AMBURSA, FARUK, *et al.*, 2011; ATTIA, KHEDR e ELKHOLY, 2010; KHEDR, SHOUMAN, *et al.*, 2014; RAI, SHAHI, *et al.*, 2016; NAHIL e WILLIAMS, 2012; LIMA, QUINÁIA, *et al.*,

2014). Além destes dois carvões, um carvão comercial também foi utilizado para o teste de adsorção do Cr^{6+} .

Análises texturais dos materiais, quantificação e identificação de grupos funcionais na superfície dos sólidos foram feitas para caracterizar os carvões ativados. A avaliação do desempenho dos carvões foi comparada através da capacidade de adsorção de cada um, levando em conta os aspectos obtidos pelas técnicas de caracterização. Por fim, foi realizado o estudo da cinética de adsorção do Cr^{6+} destes carvões, utilizando equações do Modelo Lagergren de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

2. Objetivo

2.1. Objetivo Geral

Neste trabalho, carvões ativados com H_3PO_4 provenientes de biomassas abundantes no território brasileiro (casca de coco e palha da cana-de-açúcar) serão preparados, caracterizados e sua atividade para adsorção de cromo hexavalente será avaliada.

2.2. Objetivos Específicos

Sintetizar carvões ativados a partir de palha de cana de açúcar e da casca do coco com ácido fosfórico.

Caracterizar estes carvões ativados empregando análise textural (área, diâmetro e volume de poros), titulação de Boehm (acidez), Ponto de Carga Zero (PZC), microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS).

Avaliar a influência das características texturais e morfológica dos materiais adsorventes sobre o processo de adsorção de Cr^{6+} .

Avaliar o efeito dos grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado sobre o processo de adsorção de Cr^{6+} .

Avaliar o modelo cinético que melhor se enquadra no processo de adsorção de Cr^{6+} para cada carvão ativado.

Avaliar se a remoção do Cr^{6+} foi o suficiente para atingir o valor de concentração mínima para descarte do efluente, de acordo com legislação em vigor.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Poluição do meio ambiente e problemas de saúde

A poluição do meio ambiente é um tema preocupante que atinge proporção mundial. A urbanização e a industrialização levaram a um aumento no consumo de energia e nas descargas de resíduos (KELIDASHI, 2012). Fornecer um ambiente saudável é um dos tópicos indicadores de saúde da OMS (Organização Mundial da Saúde).

A saúde ambiental está relacionada a fatores físicos, químicos e biológicos externos a uma pessoa. Os poluentes ambientais têm vários efeitos adversos à saúde, tais como: distúrbios perinatais, mortalidade infantil, distúrbios respiratórios, alergia, malignidades, distúrbios cardiovasculares, aumento no processo oxidativo, disfunção endotelial, distúrbios mentais e vários outros impactos nocivos (KELIDASHI, 2012; OMS, 2016).

Dados do IHME (*Institute for Health Metrics and Evaluation*) revelam que em 2016 cerca de 9,3 milhões de pessoas ao redor do mundo morreram em decorrência de problemas causados por um meio ambiente insalubre (IHME, 2016). A maioria das vítimas relacionadas à poluição está entre pessoas que vivem em países de baixa e média renda. E uma entre quatro mortes prematuras acontece em países que se industrializam rapidamente – Paquistão, China, Bangladesh, Madagascar e Quênia – o que pode estar interligado à sujeira do ar, água, solo ou outra contaminação (SUCUTTI, 2017).

Para tentar amenizar os efeitos da poluição, a ONU (Organização das Nações Unidas) Meio Ambiente e OMS firmaram uma colaboração em janeiro deste ano. Foi assinado um acordo entre ambas as partes para intensificação das ações conjuntas de combate à poluição do ar, às mudanças climáticas e à resistência antimicrobiana, bem como melhorar a coordenação em gestão de resíduos e produtos químicos, qualidade da água e problemas de alimentação e nutrição (OPAS, 2018). Além do acordo firmado com a ONU, a OMS possui metas de desenvolvimento sustentável onde uma delas consiste na redução do impacto ambiental per capita das cidades até o ano de 2030.

As atividades industriais geram subprodutos indesejados. As águas residuais das indústrias, por muitas vezes, são lançadas em corpos d'água sem tratamento adequado, reduzindo a qualidade da água e infiltrando aquíferos, provocando a contaminação de águas subterrâneas. Destacam-se como maiores contaminantes da água, através da ação humana, patógenos microbianos, materiais consumidores de oxigênio, metais pesados, matéria

orgânica de difícil degradação e pesticidas (UNESCO). A seguir a questão dos metais pesados será especificamente abordada, uma vez que os mesmos formam um grupo de potenciais substâncias tóxicas.

3.2. Metais pesados

Há milhares de anos, os metais pesados têm sido utilizados pelos humanos. São elementos que possuem densidade cinco vezes maior do que a da água, ou seja, densidade específica maior que 5 g/cm^3 (JAISHANKAR, TSETEN, *et al.*, 2014; TCHOUNWOU, YEDJOU, *et al.*, 2014). Os metais pesados são encontrados de forma natural na crosta terrestre, mas a concentração em lugares indevidos é causada pela ação humana no meio ambiente. Isso é uma das consequências negativas do avanço tecnológico e do acelerado processo de industrialização e urbanização (BHARGAVA, GUPTA, *et al.*, 2017; JAN, AZAM, *et al.*, 2015; RAJESWARI e SAILAJA, 2014).

Os metais pesados são um grupo de elementos com propriedades físicas e químicas semelhantes. Entre alguns metais deste grupo estão: cromo, cobalto, níquel, cobre, zinco, arsênio, selênio, prata, cádmio, antimônio, mercúrio, tálio e chumbo (RAJESWARI e SAILAJA, 2014).

Este grupo de metais pode entrar em contato com o ser humano de diversas formas, como pela inalação do ar (proveniente das emissões dos motores de veículos), ingestão de água contaminada (lençóis freáticos, lagos e rios poluídos com efluentes industriais), pelos alimentos (como conservantes), através do solo (chuvas ácidas podem liberar os metais pesados presos no solo, que foram despejados juntos com os fertilizantes industriais) e pela adsorção da pele através do contato direto (JÄRUP, 2003; RAJESWARI e SAILAJA, 2014).

A Figura 1 mostra um esquema de contaminação da água de rio por efluentes industriais e fertilizantes. As plantas são contaminadas via água, os peixes comem as plantas e também ficam contaminados com metais pesados. Por fim, no topo da cadeia alimentar, o ser humano pode vir a comer tanto as plantas quanto os peixes, vindo assim a ingerir o metal pesado. Quando ingerido, ele se acumula no organismo e não é biodegradado (BHARGAVA, GUPTA, *et al.*, 2017; KARMAN, DIAH e GEBESHUBER, 2015).

Alguns metais pesados são essenciais em quantidades extremamente baixas para o funcionamento normal do metabolismo animal e vegetal, porém em concentrações maiores que as recomendadas, eles podem ser tóxicos. Eles são importantes, pois são “chaves” de

várias enzimas e desempenham funções nas reações de oxirredução. O cobre, por exemplo, é um cofator essencial que funciona como agente oxidante em processos enzimáticos (TCHOUNWOU, YEDJOU, *et al.*, 2014). Entre os metais pesados, chumbo, cádmio e mercúrio não desempenham nenhuma função biológica específica e são extremamente tóxicos (RAJESWARI e SAILAJA, 2014).

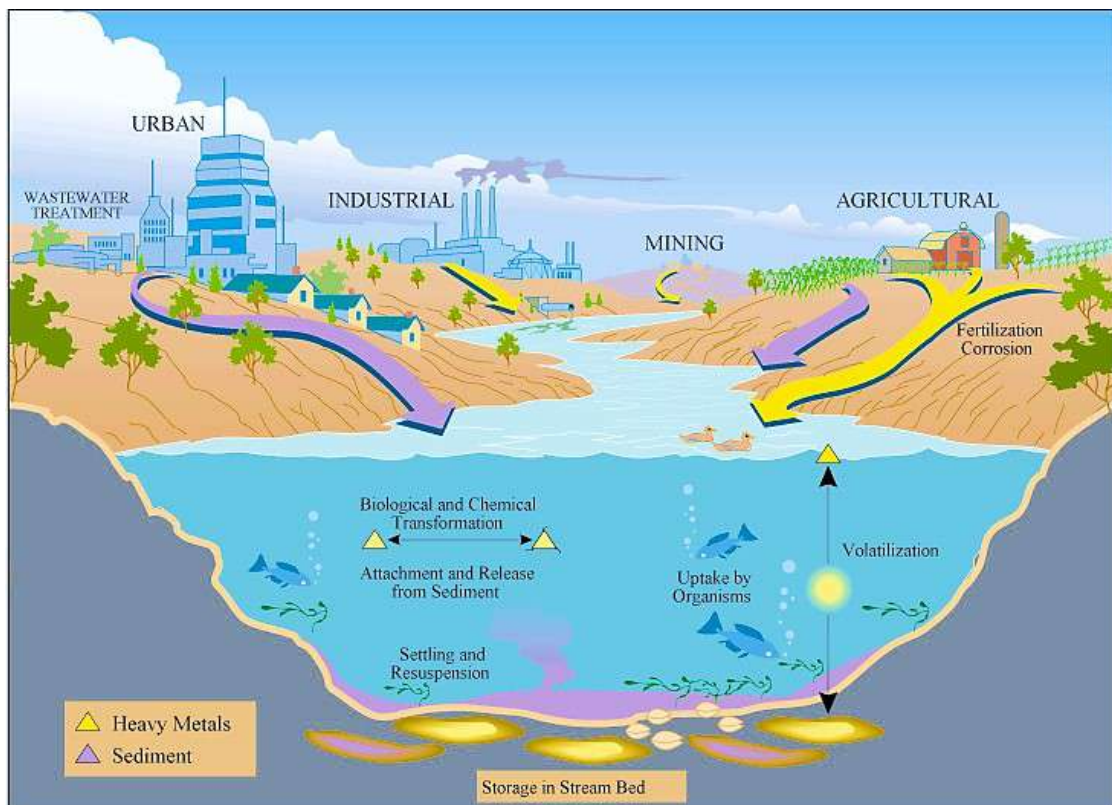


Figura 1: Poluição do rio por metais pesados. Fonte: U. S. Geological Survey.

Quando em excesso no organismo, os metais pesados fazem ligações com sítios proteicos inadequados, deslocando os metais originais dos seus locais de ligação natural, causando o mau funcionamento das células. Além de interagirem com o DNA e com proteínas nucleares, acarretando na deterioração oxidativa de macromoléculas biológicas (JAISHANKAR, TSETEN, *et al.*, 2014; TCHOUNWOU, YEDJOU, *et al.*, 2014).

Existem alguns sintomas que podem auxiliar para a identificação de contaminação. Sintomas resultantes de envenenamento por metal pesado incluem deficiência intelectual em crianças, demência em adultos, distúrbios no sistema nervoso central, problemas renais, problemas hepáticos, insônia, instabilidade emocional, depressão e problemas de visão. Se não reconhecida ou tratada inadequadamente, a intoxicação por metal pesado representa um problema de saúde que pode levar à morte (JAN *et al.*, 2015).

Na Tabela 1 estão listados alguns segmentos da indústria que utilizam metais pesados no seu processo. Como principais fontes de matérias-primas da indústria de base, os metais encontram-se presentes nas descargas dos efluentes resultantes da produção.

Tabela 1: Setores industriais que utilizam metais pesados

Indústria	Metais
Operações de Mineração	Cu, Zn, Pb, Mn, U, Cr, As, Se, V
Proteção Metálica	Cr, Ni, Cd e Zn
Processamento do Metal	Cu, Zn e Mn
Geração de Energia	Cu, Cd, Mn, Zn
Indústria Nuclear	U, Th, Ra, Sr, Eu, Am
Operações Especiais	Hg, Au e metais preciosos

Fonte: VOLESKY, 2001

Para serem lançados nos corpos hídricos, os efluentes industriais contendo metais pesados devem passar por um processo de tratamento antes que sejam descartados. Os metais encontram-se em solução e sua forma/espécie irá determinar qual tratamento específico deve ser feito. Além disso, a legislação vigente no Brasil dispõe sobre as condições e padrões de lançamentos de efluentes em corpos de água receptores, limitando uma quantidade máxima para esse despejo (CONAMA, 2011). Na Tabela 2, alguns valores de concentração estão listados para lançamento de efluentes nas águas doces de classe 1 contendo metais pesados.

Tabela 2: Valores máximos para descartes de alguns metais pesados

Metal Pesado	Valores máximos (mg L⁻¹)
Cobre dissolvido	1,0
Cromo (VI)	0,1
Cromo (III)	1,0
Mercúrio total	0,01
Prata total	0,1
Zinco total	5,0

Fonte: CONAMA, 2011

Observa-se na Tabela 2 que os metais pesados devem ser rejeitados em concentrações muito baixas, contendo apenas traços, devido à sua alta toxicidade. No presente projeto fez-se um estudo para remoção de Cr⁶⁺ em meio aquoso. Este metal foi escolhido por ser um

potencial agente carcinogênico lançado nos recursos hídricos pelas indústrias (TCHOUNWOU, YEDJOU, *et al.*, 2014).

3.3. Cromo

Em 1797, o químico francês Louis Nicholas Vaquelin descobriu o cromo quando estudava o mineral chumbo vermelho da Sibéria, a crocoíta (PbCrO_4). Estima-se que entre 1798 – 1860, foi descoberto que o cromo podia ser isolado através da redução da crocoíta com o carvão, obtendo trióxido de cromo (Cr_2O_3). Somente no início do século XX o cromo foi utilizado em processos de eletrodeposição (GODOY, 2014; SAMPAIO, ANDRADE e PAIVA, 2008).

O elemento químico cromo (do grego, *chroma* que significa cor), representado pelo símbolo Cr, é um metal de transição que possui número atômico 24 e massa atômica relativa 51,996 u. Está localizado no Grupo 6 da tabela periódica e no 4º período, sendo um dos mais importantes metais do seu grupo.

Tem como características físicas a dureza e cor cinza metálico. Os estados de oxidação do cromo podem variar de -2 a +6 (ATSDR, 2012; GODOY, 2014; TCHOUNWOU, YEDJOU, *et al.*, 2014). Entre esses estados, os mais estáveis são cromo metálico (Cr^0), cromo trivalente (Cr(III) ou Cr^{3+}) e cromo hexavalente (Cr(VI) ou Cr^{6+}). O Cr^{3+} é o mais estável e comum de ser encontrado, podendo ocorrer de forma natural em minérios, como a cromita (FeCr_2O_4). O Cr^{6+} é o segundo mais estável das espécies, porém ocorre naturalmente no raro minério crocoíta ou se o meio possuir condições geoquímicas de oxidar Cr^{3+} para Cr^{6+} . O cromo hexavalente é proveniente, principalmente, de fontes antrópicas. Já o cromo elementar, Cr^0 , não ocorre naturalmente (ALVES, 2016; ATSDR, 2012; BERTAGNOLLI, 2013; GODOY, 2014; MUNIZ e OLIVEIRA-FILHO, 2006; TCHOUNWOU, YEDJOU, *et al.*, 2014).

As principais características físicas e químicas do elemento cromo e seus principais minérios estão listados na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros físico-químicos do cromo metálico e seus principais minérios

Propriedade	Cr⁰	Cromita (FeCr₂O₄)	Crocoíta (PbCrO₄)
Massa molecular	51,996	223,84	323,19
Cor	Cinza metálico	Marrom	Amarelo
Estado Físico	Sólido	Sólido	Sólido
Ponto de fusão (°C)	1900	Nenhum dado	844
Ponto de ebulição (°C)	2642	Nenhum dado	Decompõe
Densidade relativa (em 20°C)	7,14	4,97	6,12
Solubilidade em água	Insolúvel	Insolúvel	Nenhum dado
Solubilidade em solventes orgânicos	Insolúvel em solventes orgânicos comuns	Nenhum dado	Nenhum dado

Fonte: ATSDR, 2012

A cromita é um dos minerais mais importantes da indústria no mundo, sendo o único mineral de cromo que é aproveitado economicamente (SAMPAIO, ANDRADE e PAIVA, 2008). Em geral, as indústrias de metalurgia, de refratários e química são as maiores consumidoras de cromo (ATSDR, 2012; SAMPAIO, ANDRADE e PAIVA, 2008).

A indústria metalúrgica consome 80% de cromita do mundo para uso, principalmente, na produção das ligas de ferro-cromo. Dessas ligas, a maior fabricação é de aço inoxidável, que possui, entre 11-30% em massa de cromo. A liga adquire elevada resistência à oxidação e aos ataques químicos devido à presença do cromo na sua composição (ATSDR, 2012; SAMPAIO, ANDRADE e PAIVA, 2008; JAISHANKAR, TSETEN, *et al.*, 2014). Além da sua atribuição em ligas metálicas, o cromo também é muito utilizado no revestimento de placas metálicas (galvanoplastia), direcionado basicamente para as indústrias automobilísticas, de eletrodomésticos, entre outros (GODOY, 2014; SAMPAIO, ANDRADE e PAIVA, 2008; TCHOUNWOU, YEDJOU, *et al.*, 2014).

O segundo maior consumo da cromita é feito pela indústria de refratários, girando em torno de 11% do consumo mundial. A principal utilização neste segmento é na composição de tijolos refratários (revestimentos para fornos industriais de altas temperaturas), no refinamento

das ligas dos metais não-ferrosas, na fabricação de vidros, no processamento de cimentos, etc. (GODOY, 2014; SAMPAIO, ANDRADE e PAIVA, 2008; ATSDR, 2012).

Outro importante uso de cromo encontra-se na indústria química, podendo obter uma variedade de produtos como: catalisadores, curtume, lamas de perfuração, pigmentos, têxtil, cartuchos para impressoras, etc. Para estes segmentos, são utilizados 8% de cromita correspondente da produção mundial (BERTAGNOLLI, 2013; SAMPAIO, ANDRADE e PAIVA, 2008). Cabe ressaltar que a indústria de curtume é um dos grandes setores que causam contaminação por cromo, gerando um efluente líquido com 4 a 6 kg de cromo para cada tonelada de couro salgado processado com 15 a 40 m³ de água (BERTAGNOLLI, 2013).

No mundo, as reservas de minério de cromo (medidas e indicadas) em Cr₂O₃ totalizam 480 milhões de toneladas e estão concentradas, principalmente, no Cazaquistão, África do Sul e Índia. Geograficamente, os recursos mundiais de cromo estão concentrados nesses dois primeiros países, totalizando os dois juntos cerca de 90% de reservas do mundo. Em 2014, os maiores produtores foram a África do Sul (51,7%) e Cazaquistão (13,8%) (DNPM, 2016).

Mesmo sendo, praticamente, o único produtor de cromo no continente americano, o Brasil possui uma participação modesta no cenário mundial, na ordem de 0,13% das reservas e 2,47% de oferta mundial de cromita. No território brasileiro, a capacidade nominal instalada de concentrado de cromo Cr₂O₃ está distribuída entre a Companhia de Ferros Ligas da Bahia (Ferbasa) e a RHI Magnesita, localizadas na Bahia, e a Mineração Vila Nova, no Amapá. Apesar dos números, a exploração de cromo foi a que obteve maior variação na produção mineral brasileira do ano de 2013 para 2014 com acréscimo de 47,5% (DNPM, 2016).

As espécies mais abundantes de cromo, trivalente e hexavalente, possuem diferenças relacionadas às suas toxicidades. Para os animais e humanos, o Cr³⁺ é um nutriente essencial que ajuda potencializar a ação da insulina, bem como atua no metabolismo da glicose, gordura e lipídios. A quantidade recomendada de ingestão do Cr³⁺ em adultos e adolescentes varia de 20-45 µg/dia (ATSDR, 2012; BERTAGNOLLI, 2013; MUNIZ e OLIVEIRA-FILHO, 2006; RAJESWARI e SAILAJA, 2014; TCHOUNWOU, YEDJOU, *et al.*, 2014; ZAFRA-STONE, BAGCHI, *et al.*, 2007).

Por outro lado, o cromo hexavalente é potencialmente tóxico, podendo causar danos ao fígado, pulmão e lesões na pele. Ele também é um agente carcinogênico e mutagênico para organismos vivos, sendo classificado pela *International Agency for Research on Cancer*

(IACR) como grupo 1, ou seja, cancerígenos para humanos (ATSDR, 2012; ZAFRA-STONE, BAGCHI, *et al.*, 2007; YOSHINAGA, NINOMIYA, *et al.*, 2018; TCHOUNWOU, YEDJOU, *et al.*, 2014). O Cr^{6+} reage com agentes redutores biológicos, produzindo espécies reativas de oxigênio que causam danos ao DNA e às proteínas (JAISHANKAR, TSETEN, *et al.*, 2014). Comparado com Cr^{6+} , necessita-se de concentrações maiores de Cr^{3+} para ter os mesmos danos à saúde quando expostos ao hexavalente (ATSDR, 2012).

O lançamento dos efluentes industriais contendo cromo hexavalente no ambiente pode prejudicar a saúde humana. Por isso, é necessário fazer um tratamento para remover a espécie de cromo antes do seu lançamento em corpos d'água, respeitando a legislação vigente. Como listado na Tabela 2, o CONAMA exige, de acordo com a Resolução nº 430/2011, que o limite máximo seja de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ de Cr^{6+} para o despejo do efluente nos recursos hídricos.

3.4. Métodos convencionais para tratamento de efluentes contendo cromo hexavalente

Existem diversas tecnologias para tratar efluentes que contém Cr^{6+} em sua composição. Entre eles, destacam-se: precipitação química, troca iônica, eletrocoagulação e adsorção (IHSANULLAH, ABBAS, *et al.*, 2016; KURNIAWAN, CHAN, *et al.*, 2006). Segue uma descrição sucinta de cada um desses métodos.

Precipitação química: método mais usado para remoção de Cr^{6+} de efluentes inorgânicos. O pH do meio é ajustado para condições básicas (pH 9-11) e, em seguida, os íons metálicos dissolvidos no efluente são convertidos em sólidos insolúveis pela ação de um agente precipitante, comumente um hidróxido. O método apresenta boa eficiência na remoção de cromo e é de simples operação, porém utilizam-se altas quantidades de reagentes para precipitação e há geração de uma lama em excesso que requer tratamentos subsequentes (BARAKAT, 2011; KURNIAWAN, CHAN, *et al.*, 2006).

Troca iônica: é outro método bastante empregado, que consiste na utilização de uma resina insolúvel para remover os cátions de cromo da fase líquida através de uma troca com os cátions presentes na resina (fase sólida). Após o mecanismo de troca iônica, o metal é recuperado da resina pela eluição de reagentes adequados (BARAKAT, 2011; KURNIAWAN, CHAN, *et al.*, 2006). Esta recuperação dos metais aderidos à resina é uma

das maiores vantagens do método, mas possui um alto custo de operação devido, principalmente, ao preço da resina (KURNIAWAN, CHAN, *et al.*, 2006; VOLESKY, 2001).

Eletrocoagulação: os agentes coagulantes são gerados *in situ* pela dissolução do anodo metálico (Fe/Al), produzindo íons correspondentes do metal que é hidrolisado ao hidróxido polimérico de ferro ou alumínio. Estes hidróxidos são excelentes agentes coagulantes que irão agir na coagulação dos contaminantes presentes no efluente. Apesar de haver liberação de gás hidrogênio no catodo, que auxilia na flotação do coagulado à superfície, após a eletrocoagulação faz-se necessária a realização de eletrofloculação, ou sedimentação e filtração para remoção dos coágulos com contaminantes (FU e WANG, 2011; MERMA, 2008). É um tratamento que acontece rápido e fornece alta remoção de cromo com pouca geração de lama, porém necessita de alto capital para investimento inicial e há muitos gastos pela utilização de energia elétrica (BARAKAT, 2011; FU e WANG, 2011; IHSANULLAH, ABBAS, *et al.*, 2016; MERMA, 2008).

Adsorção: consiste em um processo de transferência de massa, onde as impurezas são transferidas da fase líquida (adsorvato) para a fase sólida (adsorvente), por meio de ligações químicas ou atrações eletrostáticas fracas (BARAKAT, 2011; KURNIAWAN, CHAN, *et al.*, 2006). Os adsorventes podem ser regenerados pela retirada dos íons adsorvidos em sua superfície (IHSANULLAH, ABBAS, *et al.*, 2016). Este método apresenta eficácia na adsorção de cromo, mas não possui seletividade, podendo ocorrer a adsorção de outros íons no adsorvente.

A Tabela 4 mostra algumas vantagens e desvantagens dos métodos de tratamento de cromo citados anteriormente.

Tabela 4: Vantagens e desvantagens dos métodos de tratamento para cromo hexavalente

Métodos	Vantagens	Desvantagens
Precipitação Química	Baixo custo Operacional simples	Grande geração de lama Para concentrações altas
Troca Iônica	Não gera lama Efetividade alta Recuperação do metal	Sensível a partículas Custo elevado das resinas
Eletrocoagulação	Rápido tratamento Efetividade alta	Custo elevado para implantação e energia elétrica
Adsorção	Utilização de adsorventes com baixo custo (carvão)	Baixa seletividade na presença de outros íons

Fonte: KURNIAWAN, CHAN, *et al.*, 2006; VOLESKY, 2001

Carvões ativados provenientes de diferentes biomassas vegetais, tais como: ramos de palmeira (KHEDR, SHOUMAN, *et al.*, 2014); turfa canadense e fibra de coco (CHWASTOWSKI, STAROń, *et al.*, 2017); semente de manga (RAI, SHAHI, *et al.*, 2016); madeira de pinheiro, de eucalipto e de bracatinga, casca do coco de dendê, etc. (LIMA, QUINÁIA, *et al.*, 2014); casca de maçã (ENNIYA, RGHIOUI e JOURANI, 2018) são vistos na literatura. Os métodos de sorção com materiais adsorventes de origem natural têm sido pesquisados como uma alternativa para tratamento de cromo hexavalente, fornecendo um processo com matéria-prima mais barata e/ou com aproveitamento de resíduos para a síntese de carvões ativados.

3.5. Processo de Adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico em que se observa uma fase sólida (adsorvente) e uma fase fluida (gasosa ou líquida) que contém espécies que serão adsorvidas (adsorvatos). As superfícies sólidas são caracterizadas por possuírem sítios ativos, ricos em energia, que são capazes de interagir com os adsorvatos da fase fluida (WORCH, 2012; HUNG, LO, *et al.*, 2005). A captação dos adsorvatos pelo adsorvente acontece até que o sistema atinja equilíbrio.

O processo contrário à adsorção é denominado dessorção, e acontece pela regeneração do material sólido quando o estado de equilíbrio químico é alterado através de uma ação externa, podendo ser de natureza mecânica, térmica ou química (FONSECA, 2011).

A cinética de adsorção pode ser descrita em três etapas (RUDZINSKI e PLAZINSKI, 2007):

- i. Transferência do adsorvato até a superfície do adsorvente, formando uma camada ou “filme”;
- ii. Transferência de massa dentro da estrutura interna do sólido poroso até os sítios de adsorção;
- iii. Adsorção nos sítios do adsorvente.

A adsorção pode ser classificada basicamente em física (fisissorção) ou química (quimissorção). Em algumas situações, estas duas formas podem ocorrer simultaneamente.

A fisissorção é amplamente utilizada em processos de tratamento de água e águas residuais (HUNG, LO, *et al.*, 2005). Ocorre pelas ligações de van der Waals que prendem os íons ou moléculas fisicamente no adsorvente e é um processo reversível. O soluto irá adsorver na superfície do adsorvente quando as forças de atração moleculares entre o soluto e o adsorvente forem maiores que as forças de atração entre o soluto e o solvente (FONSECA, 2011; HUNG, LO, *et al.*, 2005). Este tipo de adsorção não acontece apenas em uma camada, o adsorvato pode penetrar em um material adsorvente altamente poroso com capilares muito finos, como o carvão ativado (FONSECA, 2011; ANDIA, 2009; HUNG, LO, *et al.*, 2005; WORCH, 2012)

Na quimissorção acontece a adsorção por forças comparáveis a ligações químicas fortes entre o adsorvente e o adsorvato. Os elétrons de enlace entre as moléculas e o sólido são rearranjados e os orbitais respectivos mudam o seu formato, como em uma reação química. A quimissorção só ocorre em monocamadas (ANDIA, 2009; FONSECA, 2011). É um processo que possui seletividade e sua ocorrência depende da natureza das espécies envolvidas no mecanismo.

Os modelos de isoterma de adsorção são utilizados para estudar como as moléculas adsorvidas estão distribuídas entre a fase líquida e a fase sólida quando o processo de adsorção atinge o equilíbrio (KHEDR, SHOUMAN, *et al.*, 2014; POLOWCZYK, URBANO,

et al., 2016). Existem vários modelos disponíveis de isoterma de adsorção, porém o modelo de Langmuir e o modelo Freundlich são vistos frequentemente na literatura para avaliar a adsorção de íons metálicos em carvão ativado (DOKE e KHAN, 2017; KHEDR, SHOUMAN, *et al.*, 2014; KRISHNAN, SREEJALEKSHMI e BAIJU, 2011; PANDA, TIADI, *et al.*, 2017; PAP, KNUDSEN, *et al.*, 2017).

O modelo de Langmuir assume que as moléculas do adsorvente são adsorvidas em uma superfície energeticamente homogênea do adsorvente, formando uma monocamada, sem que haja interação entre as moléculas adsorvidas. Já o modelo de Freundlich, supõe que a adsorção ocorre em uma superfície energeticamente heterogênea e que este processo ocorre em multicamadas. Ambos os modelos possuem bom ajuste para descrever a adsorção de íons Cr^{6+} em carvão ativado, mas o de Langmuir ainda possui um ajuste melhor nos trabalhos da literatura (DOKE e KHAN, 2017; KHEDR, SHOUMAN, *et al.*, 2014; PAP, KNUDSEN, *et al.*, 2017; POLOWCZYK, URBANO, *et al.*, 2016).

3.6. Materiais Adsorventes

Os adsorventes utilizados para tratamento de águas residuais podem ser de origem natural ou resultante de um processo de produção/ativação industrial. Os adsorventes naturais existentes são: minerais de argila, zeólitas naturais, óxidos ou biopolímeros. Os adsorventes de engenharia são classificados em carbonáceos, poliméricos, oxidantes e peneira molecular de zeólita (WORCH, 2012).

Como a adsorção é um fenômeno de superfície, a área superficial do adsorvente é um dos principais parâmetros para a eficiência de remoção do contaminante da solução. Geralmente, os adsorventes naturais possuem superfícies específicas muito menores do que os adsorventes sintéticos. Outro parâmetro importante também é a distribuição do tamanho de poros. De maneira geral, quanto maior o sistema de poros e mais finos os poros são, maior é a superfície interna do material. Por outro lado, é necessária certa fração de poros maiores para permitir rápido acesso dos adsorvatos aos sítios ativos. Além da textura, as características químicas da superfície também podem ser de interesse. Carvões ativados produzidos a partir de material carbonáceo por ativação química ou física são amplamente utilizados em processos de tratamento de resíduos, por serem matérias-primas com alto teor de carbono em

sua composição, com potencial de desenvolver as propriedades físico-químicas superficiais importantes para o processo de adsorção (HUNG, LO, *et al.*, 2005; WORCH, 2012).

3.6.1. Carvão Ativado

Os carvões ativados são definidos como materiais carbonáceos que possuem uma forma microcristalina, não grafitica, que foram submetidos a algum tipo de processo para aumento de porosidade interna. A Figura 2 mostra as diversas estruturas alotrópicas do carbono, onde o carvão ativado apresenta uma estrutura amorfa, com arranjo aleatório, enquanto os outros arranjos formam estruturas com cadeias extremamente organizadas.

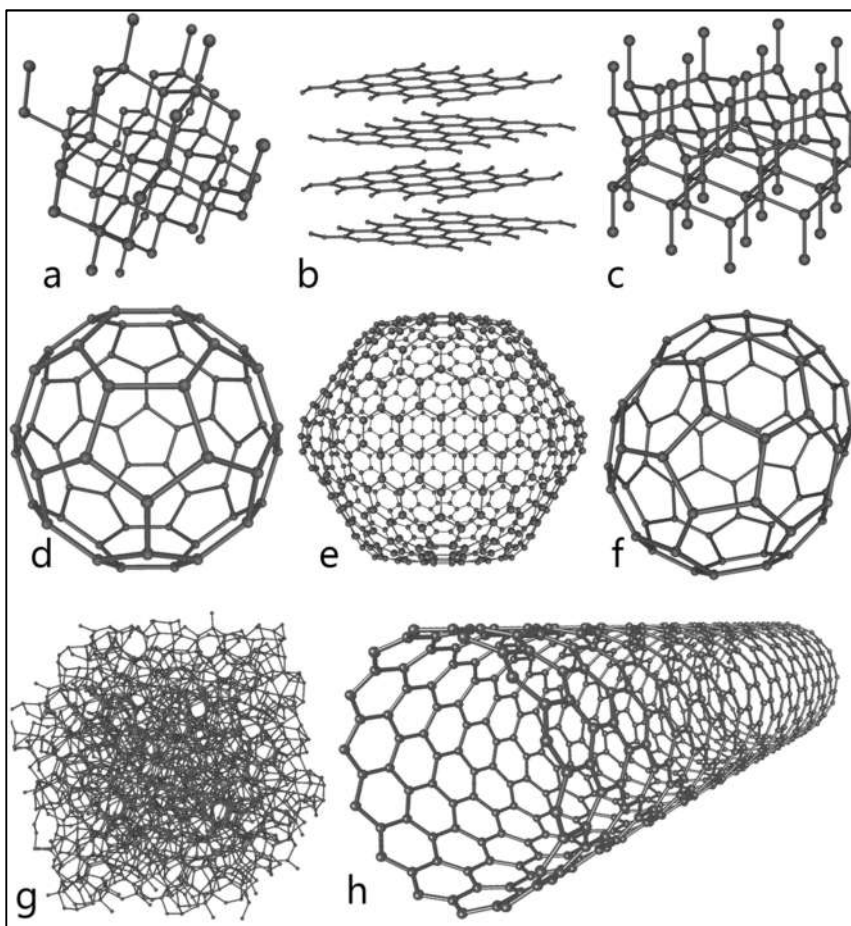


Figura 2: Estruturas alotrópicas de materiais carbonáceos: (a) diamante, (b) grafite, (c) lonsdaleíta, (d,e,f) fulerenos, (g) amorfa e (h) nanotubos de carbono. Fonte: Portal Unicamp.

O carvão ativado recebe denominação de “adsorvente universal”. É chamado desta maneira por apresentar alta área superficial, alta porosidade e propriedades químicas na sua superfície, que são características dominantes para alta eficiência no processo de adsorção (MARSH e REINOSO, 2006; GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018; WORCH, 2012). No trabalho de

González-García (2018) foi realizado um estudo sobre as aplicações mais comuns do carvão ativado como adsorvente de alguns compostos entre os anos de 1995 – 2016. A Figura 3 mostra o resultado destas buscas, evidenciando que o estudo do carvão ativado se concentra na área de adsorção de metais (59,95%), mais especificamente de metais pesados.

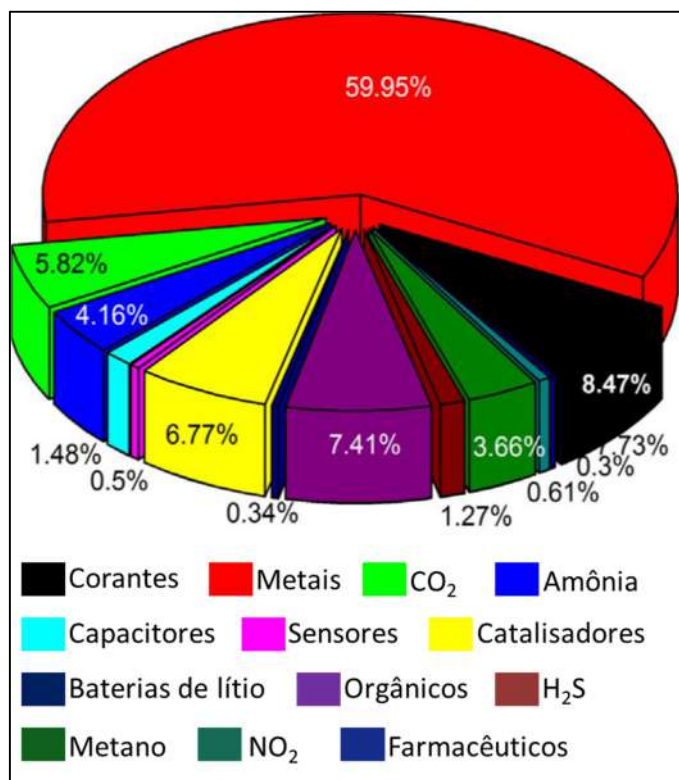


Figura 3: Porcentagem das aplicações mais comuns do carvão ativado entre 1995 – 2016. Fonte: Gonzalez-García, 2018.

Para a síntese de carvão ativado, utilizam-se matérias-primas que sejam compostas essencialmente por carbono, através de diferentes métodos para ativação. Os carvões provenientes de fontes não renováveis são considerados caros. Com isto, nos últimos anos, há um crescente interesse na pesquisa para produção de carvão ativado a partir de precursores renováveis e mais baratos, tais como: bagaço de cana-de-açúcar, casca de coco, casca de arroz, casca de laranja, entre outros (BASU, GHOSH e SAHA, 2018; WORCH, 2012). Estes recursos recebem o nome de *low-cost adsorbents* (LCAs), do inglês, adsorventes de baixo custo (BARAKAT, 2011; GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018; FU e WANG, 2011; NAHIL e WILLIAMS, 2012). Os possíveis recursos LCAs podem ser extraídos diretamente da natureza, como a madeira de árvore, ou podem ser resíduos agrícolas ou industriais, como cascas de frutas ou vegetais. Estes dois fatores diminuem o custo do carvão ativado (BASU, GHOSH e SAHA, 2018; GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018; WORCH, 2012). E, ainda, quando os

resíduos são aproveitados, estes recursos deixam de ser apenas resíduos e são destinados para transformação em adsorvente para utilização em processo de tratamento de efluente.

Os LCAs são subdivididos em materiais naturais, resíduos agrícolas e resíduos industriais, conforme mostra a Figura 4 com respectivos exemplos para cada classificação.

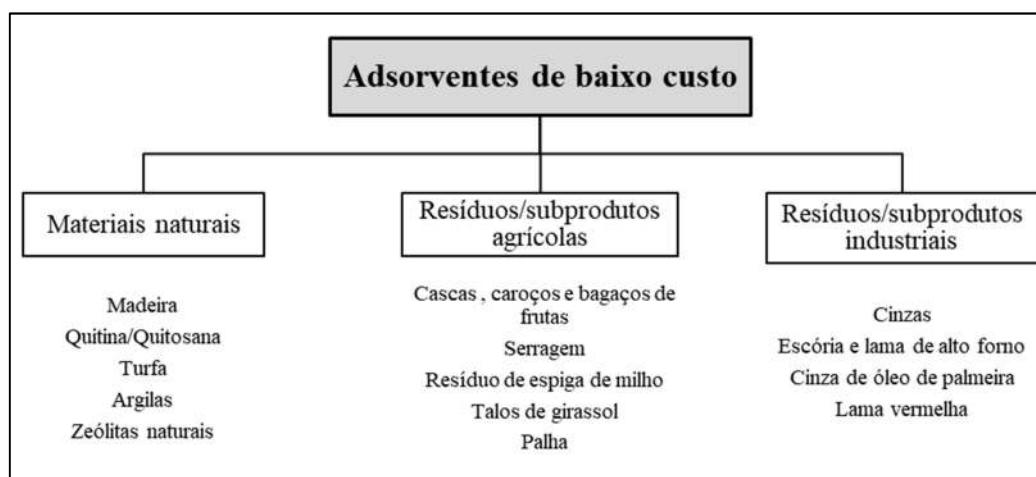


Figura 4: Fluxograma de fontes matérias-primas com subdivisão dos adsorventes de baixo custo, os LCAs. Fonte: Worch, 2012.

Existem dois tipos de processos que podem ser aplicados para maximizar o potencial de adsorção dos materiais orgânicos: ativação química e ativação física. Na ativação física, materiais como carvões ou coques são utilizados como matéria-prima. Estes materiais porosos são colocados em contato com um gás para ativação (vapor d'água, ar ou monóxido de carbono) a altas temperaturas (800 a 1000°C) para ativação. Durante o processo, o gás de ativação reage com o carbono da fase sólida formando produtos gasosos, promovendo a abertura dos poros fechados e o alargamento dos poros pequenos (MARSH e REINOSO, 2006; WORCH, 2012).

A Figura 5 esquematiza a ativação física, onde primeiro ocorre a etapa de carbonização para eliminar componentes leves (CH_4 , H_2 , CO , CO_2), proporcionando uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária para facilitar a seguinte etapa de ativação com CO_2 (SCHNEIDER, 2008).

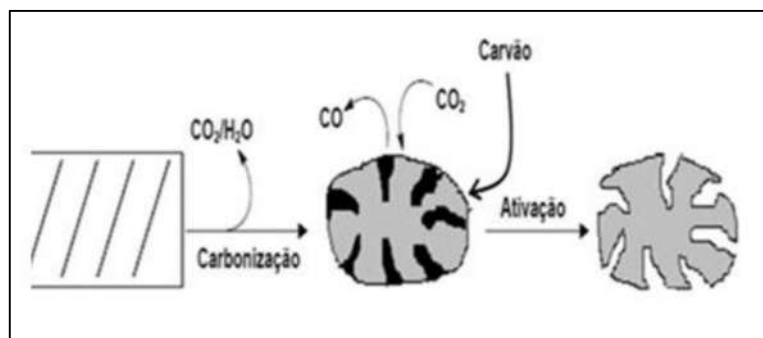


Figura 5: Ativação física utilizando CO₂. Fonte: Schneider, 2008.

A segunda forma é a ativação química, que é quando se utiliza um agente químico (geralmente H₃PO₄, ZnCl₂, KOH, H₂SO₄ e HNO₃) para modificar a matéria lignocelulósica, seguida de um tratamento térmico a temperaturas entre 400 e 1000°C com passagem de gás inerte (nitrogênio ou argônio) (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018; MARSH e REINOSO, 2006; WORCH, 2012). A ativação química pode ocorrer de duas maneiras: impregnação com o agente ativante direto na matéria-prima crua ou sobre a matéria-prima já pirolisada (tratamento térmico) (SOARES, 2014).

Após o processo de ativação, o material que tinha área superficial variando entre 10 e 15 m² g⁻¹ passa a apresentar área específica acima de 800 m² g⁻¹ (SCHNEIDER, 2008; WORCH, 2012). Em relação ao tamanho dos poros, os carvões ativados podem ter microporos (menor que 2 nm), mesoporos (entre 2 nm até 50 nm) e macroporos (maior que 50 nm) formados após a ativação (MARSH e REINOSO, 2006; SCHNEIDER, 2008). A proporção dessas estruturas dos poros varia de acordo com a metodologia empregada e a matéria-prima utilizada (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018).

No que diz respeito à química de superfície do carvão, sua estrutura é formada por uma base de átomos de carbonos insaturados, ligados a heteroátomos (oxigênio e hidrogênio, principalmente) e alguns componentes inorgânicos (BOEHM, 1994; SCHNEIDER, 2008; SOARES, 2014). São observadas algumas funções orgânicas superficiais que proporcionam caráter ácido ou básico para o carvão ativado. Quanto maior a quantidade de funções oxigenadas superficiais, maior é a acidez do material. Por outro lado, se a presença de oxigênio for baixa, o carvão apresentará propriedades básicas (BOEHM, 1994).

A Figura 6 mostra alguns grupos funcionais que podem ser encontrados na superfície do carvão. A natureza dos grupos ácidos são bem compreendidas. Entre estes, os mais comuns encontrados são os grupos carboxílicos, os anidridos carboxílicos, os fenóis e as lactonas

(WORCH, 2012). A basicidade está relacionada com a deslocalização dos elétrons π da estrutura de anéis do carvão ou de estruturas de anéis com oxigênio como componente, como pironas e cromenos (WU, LI e LIU, 2018; WORCH, 2012)

Cabe ressaltar que carvões sintetizados via ativação física possuem estrutura de poro tipo fenda bastante fina, sendo apropriados para adsorção de gases; em contrapartida, por ativação química são gerados carvões com poros grandes, ideais para adsorção em fase líquida (SCHNEIDER, 2008). Sendo assim, para realização do trabalho proposto, os carvões ativados foram sintetizados por método de ativação química, utilizando LCAs (casca de coco e palha da cana-de-açúcar), já que a adsorção do Cr(VI) se dá em meio aquoso. Para isto, utilizou-se H_3PO_4 como agente de ativação, pois foi visto amplamente na literatura que carvões com propriedades ácidas fornecem alta eficiência na adsorção de Cr^{6+} , variando de 79-100% de eficiência na adsorção (PANDA, TIADI, *et al.*, 2017; DOBROWOLSKI e OTTO, 2016; AMBURSA, FARUK, *et al.*, 2011; LIMA, QUINÁIA, *et al.*, 2014).

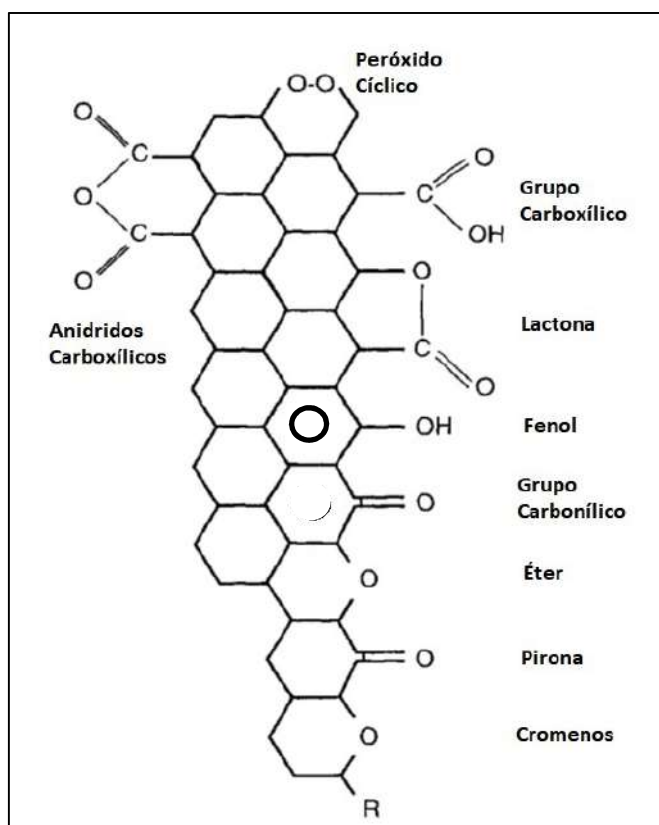


Figura 6: Funções orgânicas presentes na superfície de carvão ativado. Fonte: Marsh e Reinoso, 2006.

3.6.2. Mecanismo químico de ativação de biomassa lignocelulósica com H_3PO_4

Uma matriz lignocelulósica é composta, basicamente, pelas cadeias de celulose, lignina e hemicelulose, conforme constam suas estruturas químicas na Figura 7. No processo de ativação de materiais lignocelulósicos com ácido fosfórico, o mesmo ataca, em primeiro lugar, a hemicelulose e a lignina, possivelmente por serem polímeros amorfos e permitirem acesso mais fácil que a celulose cristalina (MARSH e REINOSO, 2006). Após a degradação desses polímeros, ocorre a etapa de desidratação para remover oxigênio e hidrogênio com auxílio do aumento de temperatura (até $150^\circ C$), sendo que na celulose ocorre em temperaturas maiores que nas outras estruturas (MARSH e REINOSO, 2006; WORCH, 2012).

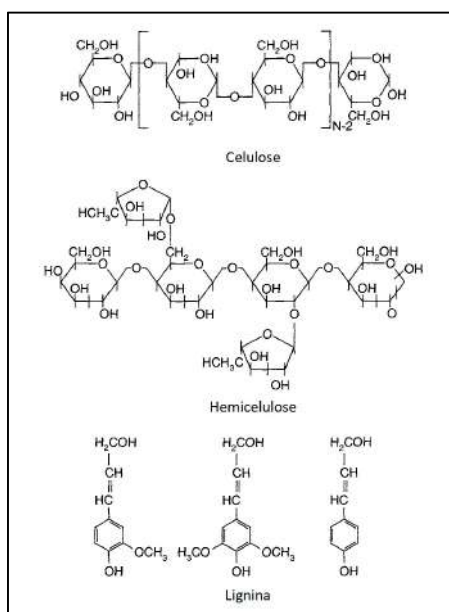


Figura 7: Estruturas químicas da celulose, hemicelulose e lignina. Fonte: MARSH e REINOSO, 2006.

Com controle de temperatura e atmosfera (passagem de gás no material), no intervalo entre 150 e $450^\circ C$ inicia-se a pirólise, etapa que tem conexão direta com desenvolvimento dos poros e processo de dilatação estrutural. A reação com ácido fosfórico nessas condições estabiliza a estrutura da celulose para que não haja a decomposição da celulose em produtos voláteis. Além disso, a inserção de fosfatos separa as espécies orgânicas e provoca uma dilatação da estrutura (MARSH e REINOSO, 2006). Na Figura 8 mostra o fosfato proveniente do ácido fosfórico inserido no polímero de celulose.

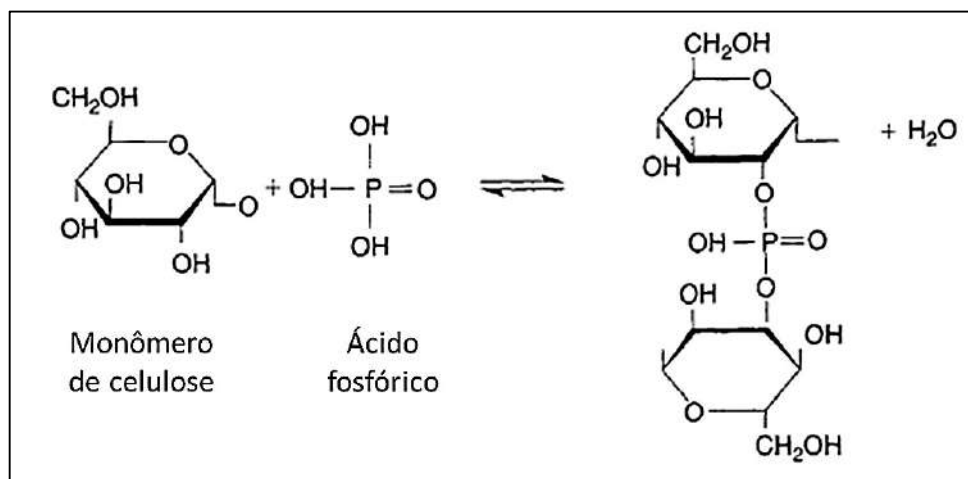


Figura 8: Inserção de fosfato no polímero vegetal celulose. Fonte: Marsh e Reinoso, 2006.

Em temperaturas maiores que 450°C, as ligações com os fosfatos são desestabilizadas devido à temperatura, havendo redução nessas ligações, ou seja, o ácido fosfórico abandona a matriz do carvão. Com isso, ocorre uma contração na estrutura, produzindo um arranjo mais denso e compacto com poros mais acessíveis (MARSH e REINOSO, 2006).

Após o resfriamento do produto resultante da etapa de pirólise, é importante que seja feita uma extração do agente químico para desobstruir os poros ou para que este reagente não dificulte o processo de adsorção (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018; WORCH, 2012). A Figura 9 mostra as etapas essenciais para o processo de ativação química com impregnação de ácido fosfórico sobre uma matéria-prima crua. O procedimento de ativação tem início na impregnação com ácido fosfórico (representado pelas circunferências de cor cinza) em um material. No próximo passo, a matéria impregnada com ácido fosfórico é submetida ao processo de pirólise, onde adquire a cor preta e com excesso de ácido nos poros. Após a pirólise, é feita a extração deste ácido sobressalente para desobstruir os poros do carvão ativado, finalizando a ativação química.

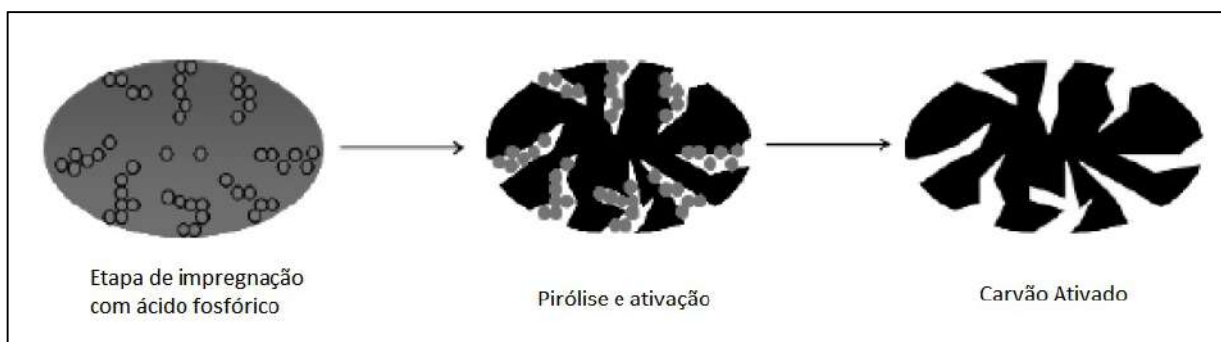


Figura 9: Etapas da ativação química com ácido fosfórico sobre matéria-prima crua. Fonte: Soares, 2014.

A quantidade de ácido fosfórico provoca o aumento dos grupos ácidos superficiais. O aumento da concentração destes grupos ácidos é causado pelo aumento do teor de fósforo e oxigênio (ZUO, YANG, *et al.*, 2009). A acidez de um material, normalmente, é medida através da Titulação de Boehm, que consiste em uma metodologia simples de titulação para quantificar os grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos. Estas funções ácidas possuem nível de força alta, média e fraca, respectivamente (HAO, BJÖRKMAN, *et al.*, 2014; BOEHM, 1994; HAO, BJÖRKMAN, *et al.*, 2014; WORCH, 2012; WU, LI e LIU, 2018).

3.6.3. Fatores que influenciam na adsorção

O processo de adsorção pode sofrer influência de acordo com as características do adsorvente utilizado e do meio (solução) em que o adsorvato se encontra. Alguns destes fatores serão discutidos a seguir.

3.6.3.1. Natureza do adsorvente

Área específica: é uma das mais importantes características para um adsorvente. A capacidade de adsorção de um sólido adsorvente é diretamente proporcional à sua área específica, ou seja, quanto maior a área específica disponível, maior será a quantidade de metal adsorvida (HUNG, LO, *et al.*, 2005; WORCH, 2012).

Superfície interna: a adsorção aumenta com o aumento da superfície interna do adsorvente (WORCH, 2012).

Química da superfície: a presença de grupos funcionais na superfície do adsorvente pode afetar o desempenho de adsorção do carvão ativado, dependendo do tipo de adsorvato. É

visto em trabalhos na literatura (KHEDR, SHOUMAN, *et al.*, 2014; ENNIYA, RGHIOUI e JOURANI, 2018) que carvões ativados contendo superfícies com propriedades ácidas possuem maior eficiência na adsorção de Cr^{6+} .

3.6.3.2. Influência do meio

Temperatura: a adsorção diminui com o aumento da temperatura, pois trata-se de um processo exotérmico (WORCH, 2012).

pH: o pH do meio pode modificar a carga elétrica da superfície do carvão ativado ou a espécie em solução do Cr^{6+} . Estas alterações podem ajudar ou não a interação adsorvato-adsorvente.

3.7. Biomassas utilizadas para carvões ativados

O Brasil é um país com vasto território, o que possibilita intensa atividade na área da agricultura. Para síntese dos carvões ativados, foram utilizados no presente estudo resíduos provenientes da produção agrícola: palha da cana-de-açúcar e casca de coco. A utilização destas matérias-primas possibilita o reaproveitamento de resíduos abundantes no território brasileiro, bem como produzir adsorventes de baixo custo, ou seja, os LCAs.

3.7.1. Palha de cana-de-açúcar

O Brasil é líder em produção da cana-de-açúcar, sendo responsável por 39% da produção mundial, seguido da Índia com 19% (RURAL LIQUID FERTILISERS, 2017). A Companhia Nacional de Abastecimento (Conab) divulgou em abril de 2018 um acompanhamento agrícola com levantamento da produção de cana-de-açúcar correspondente a 633 milhões de toneladas na safra 2017/2018.

Após o cultivo, a planta é moída para obtenção do caldo da cana-de-açúcar. O caldo da cana é fonte para fabricar dois produtos importantes (açúcar e etanol), formando o Setor Sucroalcooleiro. Com a extração do caldo, restam a palha e o bagaço da cana-de-açúcar como resíduos majoritários.

A palha da cana é um material lignocelulósico que pode ser utilizado como fonte de carbono para a síntese de carvão ativado. Sua composição química pode variar de acordo com o tipo de cana, tipo de solo, técnicas de colheitas, entre outros. Na Tabela 5 são apresentados os componentes principais da palha com o valor da sua composição média.

Tabela 5: Composição química média palha de cana-de-açúcar

Componentes	%(m/m)
Celulose	29
Hemicelulose	30
Lignina	30
Cinzas	3
Extrativos	8

Fonte: MENDES, MARQUES, *et al.*, 2015

A Figura 10 mostra a palha na cana-de-açúcar, que é similar a uma folha seca e está localizada na parte inferior da planta, possuindo aspecto quebradiço. Para cada tonelada de cana colhida são gerados 140 kg de palha (SANTOS, QUEIRÓZ, *et al.*, 2012), que equivale a 88,6 milhões de toneladas de palha na safra 2017/2018. Atualmente, boa parte desta palha é queimada para cogeração de energia nas usinas sucroalcooleiras. O aproveitamento deste resíduo na produção de carvão ativado para tratamento de efluentes contendo Cr^{6+} seria mais interessante do ponto de vista tecnológico.

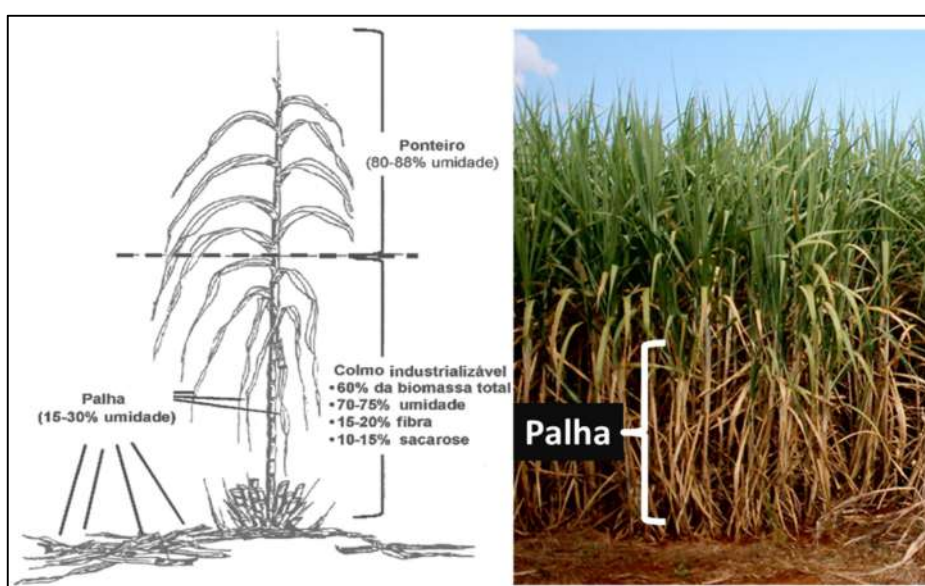


Figura 10: Palha da cana-de-açúcar.

3.7.2. Casca do coco

A produção de coco verde (*Cocos nucifera* Linn) no Brasil também se destaca no cenário mundial. Dados estatísticos revelam que em 2016, o Brasil ocupou a 4ª posição com uma quantidade de 2,6 milhões de toneladas de coco produzidas (FAO).

No Brasil, o coco verde é consumido no seu estado imaturo para consumo da água do fruto (*in natura* ou processada). Nas cidades litorâneas existem grandes quantidades de cocos descartados por comerciantes que vendem esse fruto, o qual a casca representa 80% a 85% do seu peso bruto. Esse elevado volume de coco descartado tem sido designado em aterros sanitários e lixões, sendo potenciais emissores de metano devido à sua decomposição e ocupantes de grande espaço nos aterros, além da destruição da paisagem urbana (MATTOS, ROSA, *et al.*, 2004; ANDRADE, PASSOS, *et al.*, 2004).

O resíduo sólido do coco é composto pelo mesocarpo, que é a parte espessa e fibrosa do fruto; pelo epicarpo, que é uma camada lisa que fica na parte mais externa da casca e pelo endocarpo, que é a camada que envolve a parte comestível (ANDRADE, PASSOS, *et al.*, 2004; MATTOS, ROSA, *et al.*, 2004). Um esquema do corte longitudinal feito no coco pode ser visto na Figura 11 com as respectivas partes que o compõem.

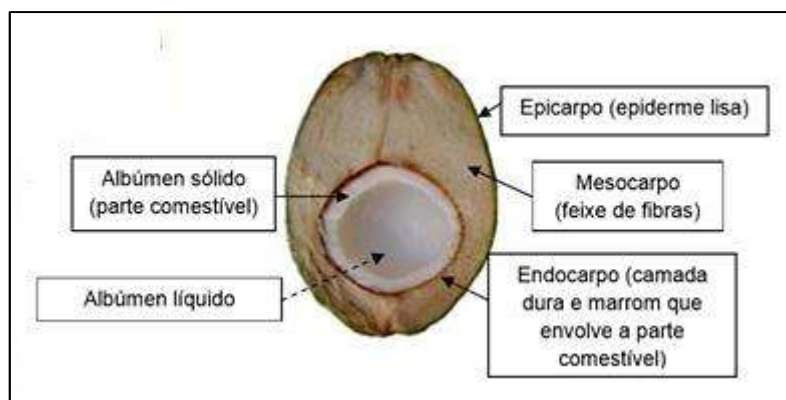


Figura 11: Corte longitudinal no coco, com suas partes.

Após processamento, a casca do fruto – epicarpo, mesocarpo e endocarpo – é possível verificar duas frações resultantes: fibras e pó. Este resíduo possui grande potencial na transformação em material adsorvente, já que apresenta elevado teor de matéria orgânica composta principalmente por lignina (35-45%) e celulose (23-43%) (PINO, 2005).

Desenvolver alternativas para o aproveitamento da casca do coco é uma solução para minimizar os impactos ambientais causados pela disposição inadequada do elevado volume de resíduos sólidos do coco.

3.8. Cinética de Adsorção

O estudo cinético fornece a velocidade com que o fenômeno de adsorção (adsorvato-adsorvente) ocorre. Esta velocidade pode sofrer variação de acordo com a natureza do adsorvato, do adsorvente e do meio em que ocorre o processo (SCHNEIDER, 2008).

O modelo cinético de Lagergren é o mais utilizado para processos de adsorção de íons metálicos na fase líquida (KHEDR, SHOUMAN, *et al.*, 2014; PINO, 2005). Para obtenção da taxa de sorção, aplica-se a equação de pseudo-primeira ordem ou pseudo-segunda ordem.

Geralmente, o modelo de pseudo-primeira não se aplica bem em toda faixa de tempo e a equação só é bem ajustável nos primeiros 20-30 min de adsorção (PINO, 2005). Já o modelo de pseudo-segunda ordem considera a ocorrência de duas reações: a primeira é rápida e atinge o equilíbrio em um tempo curto; a segunda é uma reação lenta que pode continuar por um longo período de tempo (KHEDR, SHOUMAN, *et al.*, 2014).

Outro modelo empregado é o de Difusão Intrapartícula, o qual assume que o transporte do adsorvato da fase líquida para a fase sólida é a etapa que controla a taxa do processo (KHEDR, SHOUMAN, *et al.*, 2014; SCHNEIDER, 2008).

Em diversos trabalhos na literatura, o modelo que fornece melhor ajuste na cinética de adsorção em carvões ativados é o de pseudo-segunda ordem do Lagergren. Foi visto ainda que o mesmo modelo tem um bom ajuste para íons de metais pesados, tais como, Cr^{6+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} (PAP, KNUDSEN, *et al.*, 2017; KRISHNAN, SREEJALEKSHMI e BAIJU, 2011; RAI, SHAHI, *et al.*, 2016; DOKE e KHAN, 2017; POLOWCZYK, URBANO, *et al.*, 2016; KHEDR, SHOUMAN, *et al.*, 2014; DOBROWOLSKI e OTTO, 2016).

As equações que representam os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Difusão Intrapartícula são mostrados na Tabela 6, bem como os respectivos parâmetros que são obtidos quando estes modelos são empregados.

Tabela 6: Modelos cinéticos e parâmetros

Modelo	Equação	Constante da taxa de adsorção	Quantidade de íons adsorvida no equilíbrio
Pseudo-primeira ordem	$\log(q - q_t)$ $= \log(q) - \frac{k_1}{2,303}t$	$k_1(\text{min}^{-1})$	$q(\text{mg g}^{-1})$
Pseudo-segunda ordem	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q^2} + \frac{1}{q}t$	$k_2(\text{gm g}^{-1}\text{min}^{-1})$	$q(\text{mg g}^{-1})$
Difusão Intrapartícula	$q_t = k_{id}t^{1/2} + C$	$k_{id}(\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1/2})$	Não possui

4. Metodologia Experimental

Neste capítulo serão descritos os procedimentos experimentais feitos para desenvolvimento do trabalho proposto. As etapas compreendem no preparo dos adsorventes, caracterização dos carvões ativados, teste de adsorção de cromo hexavalente e avaliação do desempenho dos carvões ativados na adsorção de cromo hexavalente.

4.1. Preparo dos adsorventes

Na etapa de preparo, foram obtidos três carvões ativados provenientes de diferentes biomassas abundantes no território brasileiro.

4.1.1. Carvão ativado Alphacarbo G830 Super

O carvão ativado Alphacarbo G830 Super é um carvão comercial que foi cedido pelo fabricante (Alphacarbo Industrial Ltda.) para fins de pesquisa. É um carvão proveniente da madeira e ativado com ácido fosfórico. No laboratório, foi submetido apenas a um tratamento térmico a 500°C por 2 horas, em um reator de leito fixo com vazão ascendente de nitrogênio a 60 mL min⁻¹. Este carvão foi denominado “CA” neste trabalho.

4.1.2. Carvão ativado da palha da cana-de-açúcar

A biomassa da palha de cana-de-açúcar foi fornecida já moída (Complexo Bioenergético Itarumã S.A, Goiás, Brasil) e o primeiro tratamento recebido foi a secagem de massa equivalente a 30 g durante 24h na estufa, com temperatura em torno de 110°C. A Figura 12 mostra a palha da cana-de-açúcar moída, que é a matéria-prima para sintetizar o carvão ativado.



Figura 12: Palha da cana-de-açúcar *in natura* moída fornecida pelo Complexo Bioenergético Itarumã S.A, Goiás, Brasil.

A palha seca foi pesada e depois impregnada com ácido fosfórico concentrado comercial 85% (em massa), com razão mássica palha/ácido de 1:3. A impregnação foi feita utilizando uma bureta para medir o volume exato e gotejar o ácido sobre a palha que estava dentro de um gral de porcelana. O gotejamento do ácido foi feito lentamente, misturando-o com auxílio de pistilo de porcelana para garantir a homogeneidade do material. Após a adição de todo volume de ácido, o material foi colocado na estufa por 72h, com temperatura em torno de 110°C.

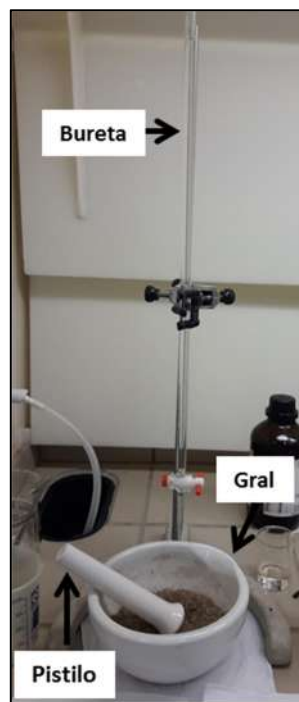


Figura 13: Aparelhagem para impregnação da biomassa com H₃PO₄.

Após as 72h, o material foi resfriado em dessecador por 1h. Depois disto, a palha impregnada e com temperatura ambiente, foi macerada com gral e pistilo. A massa foi transferida para um reator com leito fixo para a realização da pirólise da palha. Nesta etapa, o material sólido foi submetido a uma rampa de aquecimento, passando vazão ascendente de gás nitrogênio a 60 mL min^{-1} . A programação de aquecimento foi a seguinte: taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ até 120°C e nesta temperatura permaneceu por 1h; depois, taxa de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ de 120°C até 500°C e nesta temperatura manteve-se por 2h. Ao terminar a pirólise, o material foi resfriado com o auxílio da corrente de gás nitrogênio durante 1h (MENDES, MARQUES, *et al.*, 2015).

A última etapa da ativação é a retirada do excesso de ácido fosfórico utilizado na impregnação. Para isto foi empregado um sistema de filtração à vácuo, onde o sólido foi colocado em um papel de filtro e este papel foi posto em um funil de Büchner. Com a aparelhagem montada, fez-se a passagem de água destilada a 60°C através do sólido, verificando com papel indicador de pH (0 – 14) o pH da água de lavagem (MENDES, MARQUES, *et al.*, 2015). Quando o pH da água de lavagem igualou-se ao pH da água destilada, o procedimento foi cessado e o carvão obtido (denominado “CP”) foi colocado na estufa por 24h para secagem, a uma temperatura de 110°C .

4.1.3. Carvão ativado da casca de coco

A casca de coco (Figura 14) fornecida pela Biomar Ind. e Com. Ltda. (SC, Brasil) foi moída em moinho de facas da marca Wiley Mill (Figura 15) para viabilizar o processo de ativação com o ácido fosfórico 85% (massa).



Figura 14: Casca de coco *in natura* fornecida pelo Biomar Ind. e Com. Ltda.

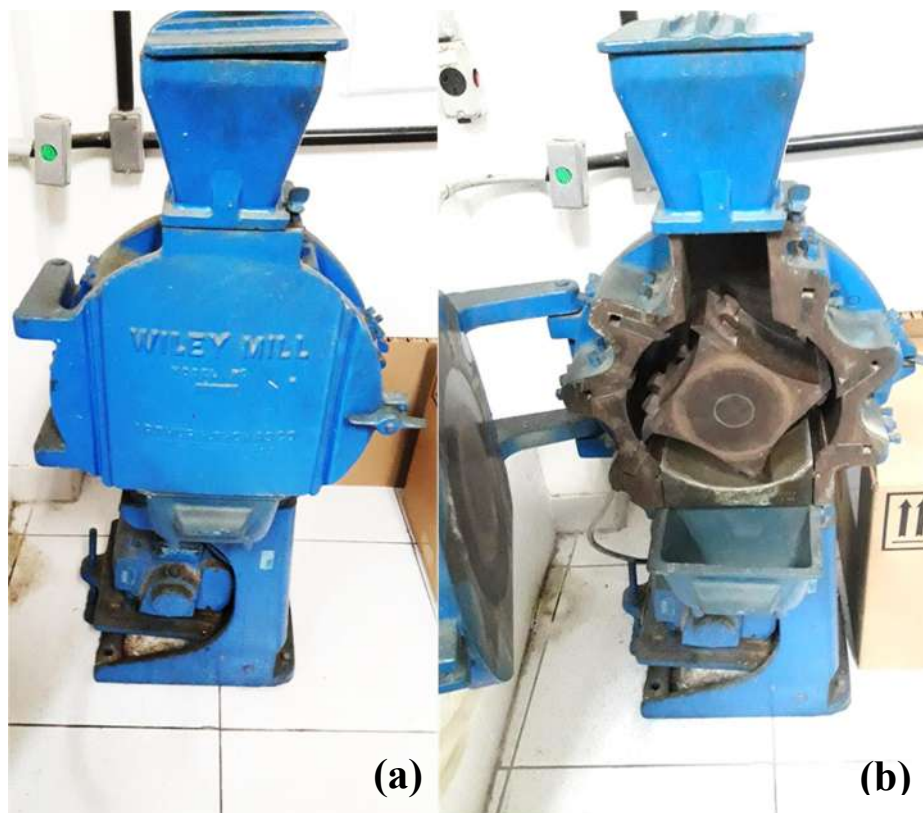


Figura 15: Moinho de facas Wiley Mill com compartimento fechado (a) e aberto (b).

A etapa de moagem foi a única diferença entre o procedimento de ativação com a palha da cana-de-açúcar e da casca de coco. Após moer a casca de coco, empregou-se a mesma metodologia descrita anteriormente no item 4.1.2 para obter o carvão ativado com ácido fosfórico a partir da casca de coco (denominado “CC”).

4.2. Caracterização dos carvões ativados

4.2.1. Análise Textural

A área superficial específica (S_{BET}) dos carvões foi obtida por fisissorção de N_2 empregando-se o método Brunauer-Emmett-Teller (BET), assim como a área de microporos (S_{micro}). Ambos obtidos em equipamento ASAP 2420 Micromeritics a -196°C com as amostras previamente degaseificadas a 350°C . O diâmetro médio foi obtido por método Brauner-Joyner-Hallender (BJH) na dessorção.

4.2.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Microanálises semiquantitativas dos carvões foram realizadas em equipamento de microscopia eletrônica de varredura em MEV Convencional Inspect F50 da FEI equipado com detector para análise EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva). As amostras foram recobertas com alvo de ouro sob vácuo a 18 mA em metalizador analógico.

4.2.3. Titulação de Boehm

Os grupos funcionais ácidos da superfície dos carvões ativados foram mensurados e identificados pela metodologia de Boehm. A titulação de Boehm identifica grupos funcionais, tais como grupos carboxílicos (-COOH), hidroxil fenólicos (-OH) e lactonas (-COOR). Tem-se que o hidróxido de sódio (NaOH) neutraliza os grupos carboxílicos, lactonas e fenólicos de acordo com as Figuras 16, 17 e 18, respectivamente. Na neutralização com NaOH, íon de hidrogênio dos grupos carboxílicos e dos fenólicos é substituído pelo sódio proveniente do NaOH, formando carboxilato de sódio em ambos os casos. Já na reação com as lactonas, há formação de carboxilato de sódio e fenol.

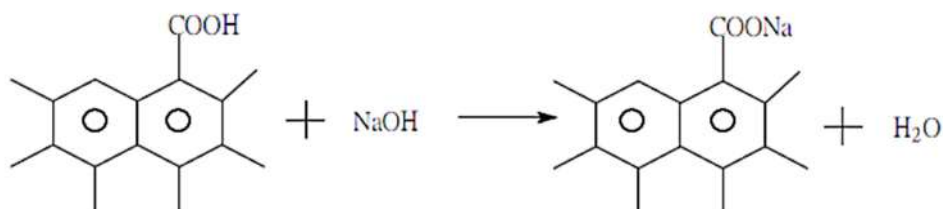


Figura 16: Grupo carboxílico neutralizado pelo hidróxido de sódio.

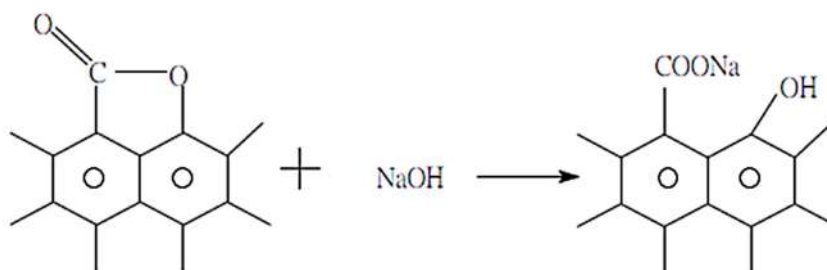


Figura 17: Lactona neutralizada pelo hidróxido de sódio.

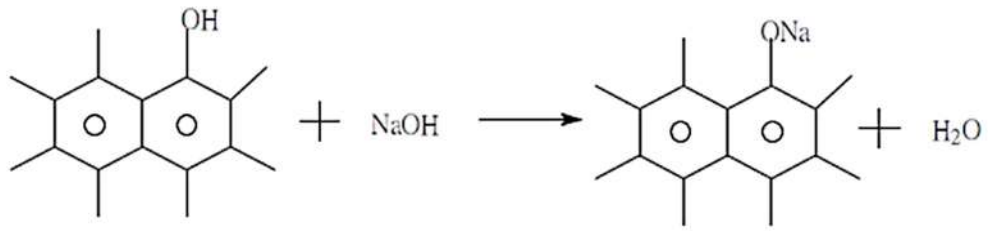


Figura 18: Grupo fenólico neutralizado pelo hidróxido de sódio.

O carbonato de sódio (Na_2CO_3) neutraliza grupos carboxílicos e lactonas, por ser uma base mais fraca que o hidróxido de sódio, como mostrado nas figuras a seguir.

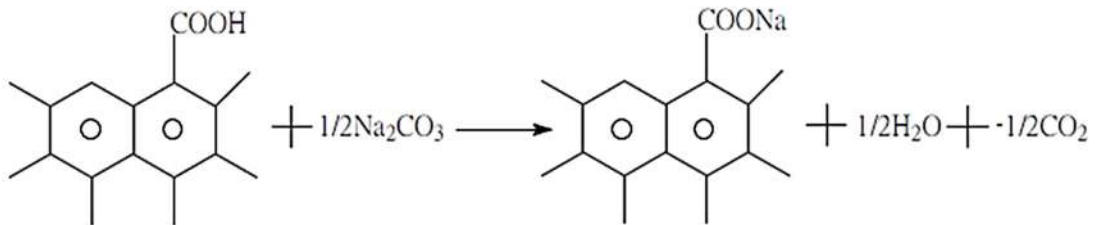


Figura 19: Grupo carboxílico neutralizado pelo carbonato de sódio.

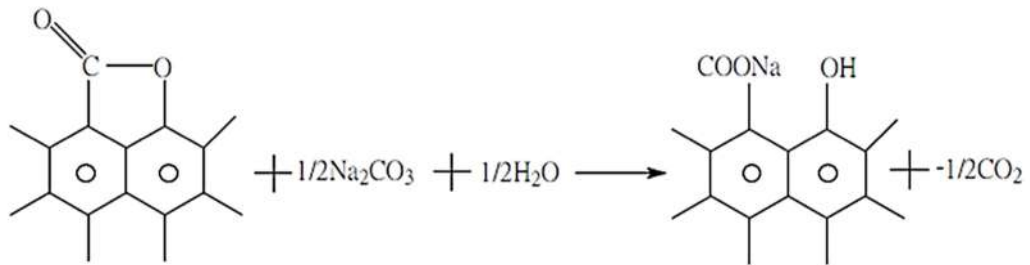


Figura 20: Lactona neutralizada pelo carbonato de sódio.

O bicarbonato de sódio (NaHCO_3) neutraliza apenas os grupos carboxílicos (BOEHM, 1994; ZUO, YANG, *et al.*, 2009), por ser a base mais fraca em relação às duas citadas anteriormente.

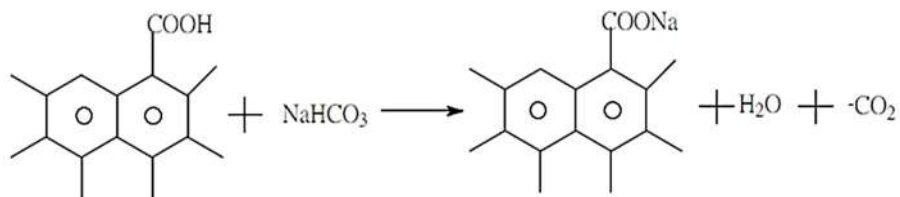


Figura 21: Grupo carboxílico neutralizado pelo bicarbonato de sódio.

Na metodologia, foi utilizado 1g do carvão ativado e colocou-se em contato com 25 mL de soluções de NaOH 0,1 Eq L⁻¹, Na₂CO₃ 0,05 Eq L⁻¹ e NaHCO₃ 0,05 Eq L⁻¹, em erlenmeyers de 125 mL. Os três frascos foram fechados e agitados em placa de agitação magnética por 24h. Após este tempo, as soluções foram filtradas e tituladas em duplicata de 10 mL com solução de ácido clorídrico (HCl 0,1 Eq L⁻¹) e duas gotas de indicador alaranjado de metila. Os grupos funcionais presentes nos carvões ativados foram calculados pela Equação 1:

$$M = \frac{(E_b \cdot V_b) - (E_a \cdot V_a)}{W} \quad (1)$$

Onde: E_b, concentração da base (Eq L⁻¹); V_b, volume da alíquota de base, que estava no erlenmeyer após 24h, utilizado nas duplicatas da titulação (L); E_a, concentração do ácido (Eq L⁻¹); V_a, média dos volumes de ácido gasto nas titulações (L); W, massa do carvão utilizada (g); M, Eq g⁻¹ de carvão (equivalente de grupo ácido para cada grama de carvão).

4.2.4. Ponto de carga zero (PZC) pelo método *drift*

Para determinação do pH_{PZC}, empregou-se a metodologia *drift*. Utilizou-se 10 mL de solução NaCl 0,01 mol L⁻¹ e ajustou-se o pH para valores de 2 a 8 (pH_{inicial}) com 0,1 mol L⁻¹ de NaOH e 0,1 mol L⁻¹ de HCl. Sete erlenmeyer distintos de 125 mL receberam, cada um, 30 mg de carvão ativado e as soluções com pH ajustado foram adicionadas a estes erlenmeyer, cada um contendo uma solução com pH diferente. Todos os sistemas foram agitados em um shaker da marca Solab modelo SL 221 durante 48h a 150 rpm e 25°C. Finalizando, cada solução teve o pH medido (pH_{final}). Com estas informações, foi possível traçar um gráfico pH_{final} X pH_{inicial}. O ponto de interseção entre a linha que passa pela origem (pH_{final} = pH_{inicial}) e a curva é o pH_{PZC} (PRAHAS, KARTIKA, *et al.*, 2008; GATABI, MILANI MOGHADDAM e GHORBANI, 2016). Cabe ressaltar que todas as medidas de pH, tanto no ajuste quanto no pH_{final}, foram feitas com pHmetro digital Inolab Multi 720.

4.3. Teste de adsorção

Solução de Cr^{6+} (40 mg L^{-1}) foi preparada a partir de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) e utilizada para o teste com cada carvão (CA, CP e CC). Utilizou-se 200 mg de carvão com 100 mL da solução Cr^{6+} sob agitação magnética por 2h em erlenmeyer de 125 mL (Figura 22). Alíquotas de 5 mL foram retiradas em intervalos de tempo regulares (5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 e 120 min) e filtradas com microfiltro Millipore Millex – GV PVDF $0,22 \mu\text{m}$ para análise por espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível (UV-Vis) num equipamento Varian Cary 500 para determinação da concentração do Cr^{6+} restante na solução. O pH se manteve constante e igual a 5,0.



Figura 22: Teste de adsorção de Cr^{6+} em carvões ativados.

Para medir a concentração de Cr^{6+} nos processos de adsorção, foi feito um espectro de varredura no espectrofotômetro na faixa 200 – 800 nm para identificar o comprimento de onda de maior sensibilidade para o íon metálico a ser analisado. Para isto, foi utilizada uma solução de 25 mg L^{-1} de Cr^{6+} e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ como sal precursor de cromo. E, por fim, uma curva de calibração do mesmo cátion foi feita para quantificar o Cr^{6+} nas alíquotas retiradas. Para a curva de calibração (absorbância *versus* concentração de Cr^{6+}), preparou-se soluções 5, 10, 20, 10 e 60 mg L^{-1} de Cr^{6+} a partir do $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e as absorbâncias destas soluções medidas no equipamento Varian Cary 500.

4.4. Avaliação do desempenho dos carvões ativados

4.4.1. Capacidade de adsorção do carvão ativado

A quantidade de Cr^{6+} adsorvida, na condição de equilíbrio químico, pelos diferentes carvões foi calculada utilizando a Equação 2, onde obteve-se a quantidade de cromo hexavalente adsorvida por cada grama de carvão ativado.

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m} \quad (2)$$

Onde: q_{eq} é massa de Cr^{6+} adsorvida por carvão (mg g^{-1}); C_0 e C_{eq} são concentrações inicial e no equilíbrio, respectivamente, do íon cromo em solução (mg L^{-1}); V é o volume em litros (L) da solução, e m é a massa do carvão ativado em gramas (g).

Além disso, a capacidade de adsorção foi também avaliada em percentual de Cr^{6+} adsorvido no tempo de 2h do teste de adsorção, aplicando Equação 3.

$$\%_{ads.} = \frac{(C_0 - C_{2h})}{C_0} \times 100\% \quad (3)$$

Onde: $\%_{ads.}$ é a porcentagem de Cr^{6+} adsorvida pelo carvão; C_0 e C_{2h} são concentrações inicial e no tempo de 2h, respectivamente, do íon restante na solução (mg L^{-1}).

4.4.2. Cinética de adsorção

Para a cinética de adsorção, foram aplicados dois modelos cinéticos aos dados experimentais obtidos nos testes com cada carvão. As equações de Lagergren de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram escolhidas para avaliação cinética por terem vasta utilização em trabalhos na literatura, além de fornecerem um bom ajuste linear, como já relatado no tópico 3.8.

O modelo de pseudo-primeira ordem é representado pela seguinte equação:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_{eq}' - q_t) \quad (4)$$

Integrando-se a Equação 4 de $t=0$ até $t=t$ e $q_t=0$ até $q_t=q_t$, obtém-se:

$$\log\left(\frac{q_{eq}'}{q_{eq}' - q_t}\right) = \frac{k_1}{2,303}t \quad (5)$$

A Equação 5 ainda pode ser reorganizada através de uma linearização, obtendo a seguinte forma:

$$\log(q_{eq}' - q_t) = \log(q_{eq}') - \frac{k_1}{2,303}t \quad (6)$$

A Equação 6 representa a taxa de uma reação de pseudo-primeira ordem, onde:

q_{eq}' : quantidade de adsorvato retido no carvão ativado no equilíbrio (mg g^{-1}) obtida pelo modelo de pseudo-primeira ordem.

q_t : quantidade de adsorvato retido no tempo t (mg g^{-1}).

k_1 : constante de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

Com uma curva de $\log(q_{eq}' - q_t)$ versus t é possível aplicar o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, obtendo através do coeficiente angular a constante k_1 e do coeficiente linear, o q_{eq}' .

Para um modelo de segunda ordem, a equação pode ser escrita por:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_{eq}'' - q_t)^2 \quad (7)$$

Fazendo a integração da Equação 7 de $t=0$ até $t=t$ e $q_t=0$ até $q_t=q_t$ resulta em:

$$\frac{1}{q_{eq}'' - q_t} = \frac{1}{q_{eq}''} + k_2 t \quad (8)$$

Fazendo um rearranjo na equação integrada, obtém-se:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2(q_{eq}'')^2} + \frac{t}{q_{eq}''}} \quad (9)$$

A partir da Equação 9 é possível obter uma linearização:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2(q_{eq}'')^2} + \frac{1}{q_{eq}''} t \quad (10)$$

Onde:

q_{eq}'' : quantidade de adsorvato retido no carvão ativado no equilíbrio (mg g^{-1}) obtida pelo modelo de pseudo-segunda ordem.

q_t : quantidade de adsorvato retido no tempo t (mg g^{-1}).

k_2 : constante de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

O gráfico de t/q_t em relação à t da Equação 10 fornece uma relação linear do modelo de pseudo-segunda ordem de Lagergren, onde q_{eq}'' e k_2 são determinados a partir do coeficiente angular e coeficiente linear da reta, respectivamente, sem a necessidade de saber nenhum outro parâmetro.

As curvas linearizadas dos dois modelos foram avaliadas através do coeficiente de correlação (R^2) de cada uma. Quanto mais próximo de 1 for o R^2 , melhor o modelo se ajusta ao processo de adsorção do Cr^{6+} .

5. Resultados e Discussões

5.1. Preparo dos adsorventes

Com a moagem realizada no moinho de facas, a casca de coco deixou de apresentar fibras mais alongadas (Figura 14) e passou a apresentar fibras com tamanhos menores, conforme ilustrado na Figura 23. Isso proporcionou maior superfície de contato para posterior impregnação/ataque com o ácido fosfórico, visando a disponibilizar maior acesso do ácido ao material lignocelulósico.



Figura 23: Casca de coco moída em moinho de facas.

No processo de impregnação dos materiais lignocelulósicos com o H_3PO_4 , foi possível notar que a palha da cana-de-açúcar e a casca de coco foram adquirindo coloração mais escura que o material inicial. O escurecimento pode estar relacionado à formação de produtos da degradação de carboidratos que compõem os polímeros naturais (hemicelulose e celulose), decorrente à catálise causada pelo ácido (SANTOS, QUEIRÓZ, *et al.*, 2012). Os produtos de degradação são formados pela quebra da ligação glicosídica que unem os açúcares, mostrado na Figura 24.

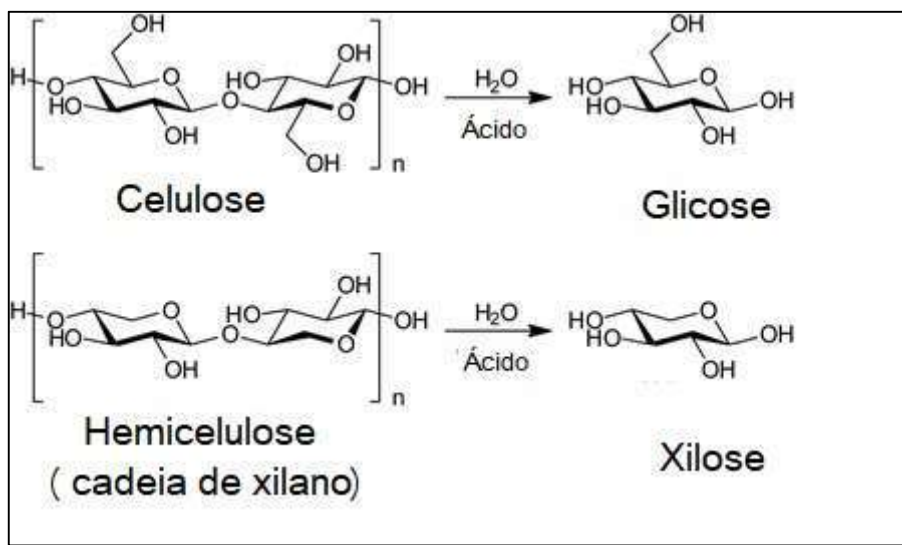


Figura 24: Degradação dos polímeros celulose e hemicelulose em meio ácido.
 Fonte: Kobayashi, Kaiki, *et al.*, 2016.

A Figura 25 mostra os materiais impregnados com ácido fosfórico, antes de serem submetidos ao aumento de temperatura, comparando-os com o estado *in natura*, onde é visto o leve escurecimento da palha da cana e um escurecimento mais acentuado na casca de coco.

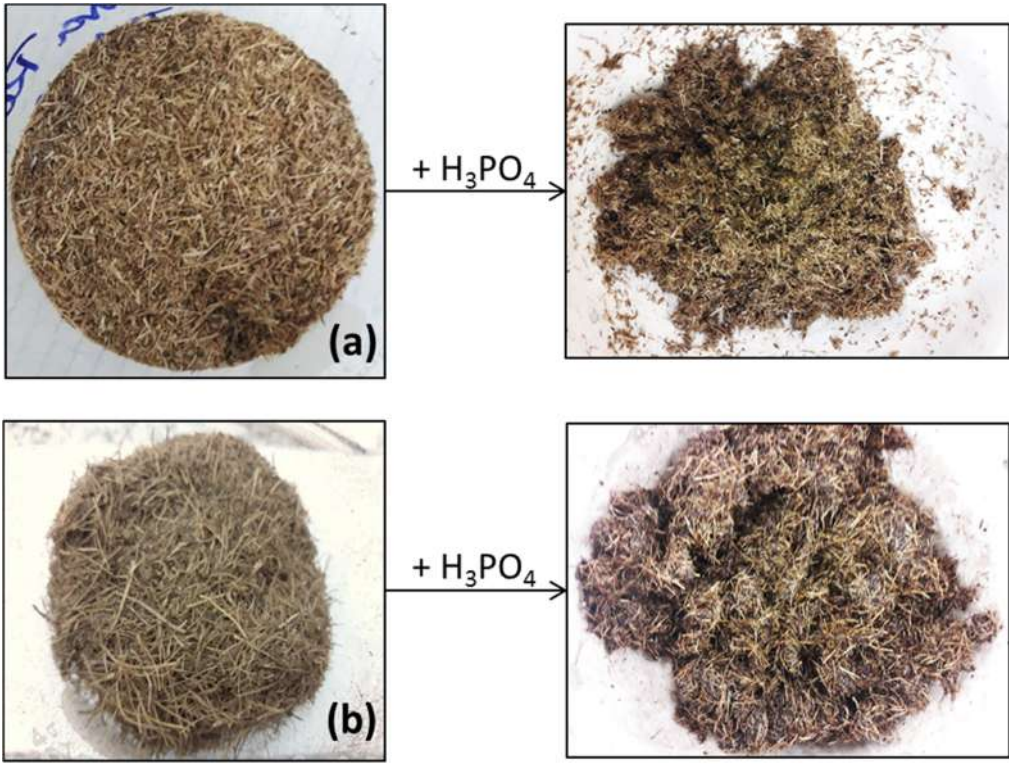


Figura 25: Impregnação com ácido fosfórico da palha da cana-de açúcar (a) e da casca de coco (b), causando escurecimento em relação ao material *in natura*.

Depois de impregnar com ácido fosfórico, os materiais foram colocados em uma estufa (aproximadamente 110°C) por 24h. Ao retirar os materiais da estufa (Figura 26), notou-se que os mesmos estavam com cor preta, provavelmente porque o aumento da temperatura acelerou a degradação dos carboidratos, como já mencionado. Além disso, a desidratação para remover H₂O ocorre em temperaturas até 150°C (MARSH e REINOSO, 2006; SANTOS, QUEIRÓZ, *et al.*, 2012; WORCH, 2012).

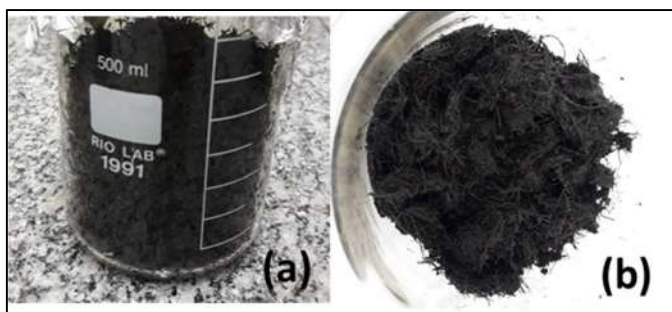


Figura 26: Palha da cana (a) e casca de coco (b) impregnadas com ácido fosfórico após serem retiradas da estufa.

Além da coloração preta, foi observado que as estruturas fibrosas de ambos os materiais diminuíram drasticamente. Isto porque o ácido provoca ruptura do complexo celulose-hemicelulose-lignina (SANTOS, QUEIRÓZ, *et al.*, 2012).

Ainda nesta mesma etapa, o material retirado da estufa apresentou partículas formadas por aglomerados de pó, que eram facilmente macerados com auxílio de um pistilo quando colocados em um gral. A maceração completa do sólido foi necessária para não prejudicar a transferência de calor na pirólise. A Figura 27(a) mostra o pó aglomerado resultante do tratamento com a casca de coco e, Figura 27(b), uma porção do material que foi macerada no gral, proporcionando uma granulometria mais fina.

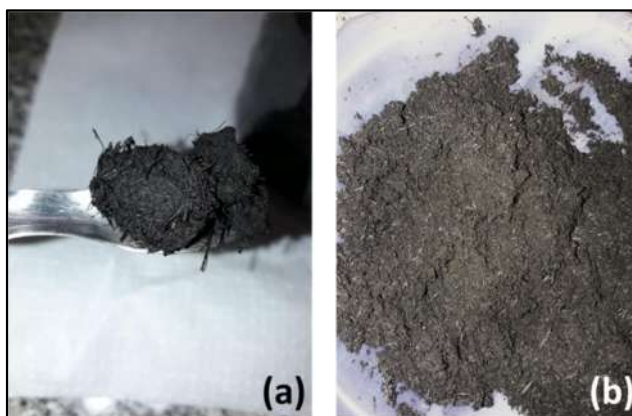


Figura 27: Pó aglomerado em uma espátula (a) e parte do material sólido macerado em um gral (b).

Após a etapa de pirólise, também foi notada, novamente, diminuição das estruturas fibrosas nos materiais. Isto pode ter ocorrido pela alta temperatura do processo de pirólise, juntamente com o ácido fosfórico impregnado na biomassa. Também foi observada a perda de massa do material causada pela decomposição da matéria-prima em alcatrão e produtos voláteis devido à elevação de temperatura, conforme também observados por outros investigadores (MAULINA e IRIANSYAH, 2018).

Ao retirar o excesso de ácido fosfórico com água destilada a 60°C, as primeiras gotas da água de lavagem possuíam pH entre 2 e 3. A lavagem foi feita até o pH da água de lavagem, que escoava pelo funil de Büchner, atingir pH 5-6. Este valor é o pH da água destilada a 60°C no início, antes de entrar em contato com o sólido no funil de Büchner.

5.2. Caracterização dos carvões ativados

A Tabela 7 mostra os resultados da análise textural dos carvões e da composição química obtida por EDS. A composição química mostrada na tabela é resultante da média de três áreas distintas vistas no microscópio, em cada carvão ativado. Com estes resultados, tem-se que os carvões ativados são materiais com alta área específica (S_{BET}), em função da ativação com H_3PO_4 . CA e CP apresentaram a maior contribuição de microporos (a área de microporos, S_{micro} , correspondeu a 32-35% da área total), enquanto o carvão CC apresentou menos do que 10%. Estes aspectos são importantes para um material adsorvente, tendo em vista que o adsorvato necessita de fácil acesso aos sítios ativos do carvão para ser adsorvido mais rápido e com maior eficiência. Sendo assim, quanto maior fração de S_{micro} o material possuir, mais difícil será a adsorção do adsorvato no carvão ativado. Os íons de cromo terão mais dificuldade de difundirem nos poros devido ao tamanho dos microporos.

Tabela 7: Análise textural e composição química por EDS dos carvões

Carvão ativado	Composição química (%m/m)					S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	S_{micro} ($m^2 g^{-1}$)
	C	O	Al	Si	P		
CA	87,2	3,1	0,5	0,9	8,3	1343	437
CP	87,4	3,0	0,2	2,1	7,3	1279	451
CC	83,1	3,6	0,3	1,3	11,7	1699	164

S_{BET} : área específica; S_{micro} : área de microporos

Nas referências da literatura, foram encontrados os seguintes valores de área específica, quando empregado o H_3PO_4 como agente de ativação e a casca de coco como matéria-prima: $441 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (LI, LIU e LIU, 2011), $668 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (AMUDA, GIWA e BELLO, 2007), $1150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (MORENO-PIRAJÁN, GARCIA-CUELLO e GIRALDO, 2011) e $1441 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (RIOS, SILVA, *et al.*, 2009). Estas diferenças aparecem por serem empregadas diferentes formas de preparo, como mudanças na temperatura de pirólise, concentração do ácido fosfórico empregado, entre outros fatores. Apenas Rios, Silva, *et al.*, (2009) obtiveram carvão ativado com área específica próxima e todos os carvões ativados vistos nas referidas literaturas possuem área específica menor que o carvão sintetizado neste trabalho, o da casca de coco. Mostrando que a metodologia empregada forneceu bons resultados para área específica quando comparada com outros grupos de pesquisa.

A utilização de palha da cana-de-açúcar é uma novidade no meio científico. O grupo de Mendes, Marques, *et al.*, (2015) tem feito publicações voltadas para a síntese de carvão ativado utilizando este insumo da palha, obtendo em seu trabalho 3 carvões com áreas específicas: 875, 1415 e $1279 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. O último valor é semelhante ao CP deste trabalho. Os outros valores sofrem variação devido ao estudo realizado em relação ao efeito do tipo de moagem e concentração do ácido que foi impregnado. Os materiais pré-tratados com moinho de bolas (1415 e $1279 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) forneceram melhores características de distribuição dos poros do que aqueles moídos em moinho de martelo ($875 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

A quantidade de inorgânicos identificada por EDS (Tabela 7) é proveniente da composição intrínseca de cada biomassa, podendo ser variável de acordo com a matéria-prima utilizada (YEGANEH, KAGHAZCHI e SOLEIMANI, 2006).

O teor de fósforo presente nos materiais é proveniente dos complexos superficiais oxigenados, COPO_3 e CPO_3 , formados na ativação com fósforo mostrados na Figura 28 (MENDES, MARQUES, *et al.*, 2015). Observa-se que tanto o teor de oxigênio quanto a área específica têm a mesma tendência observada para o teor de fósforo obtido pela análise de EDS. Quanto mais fósforo presente no carvão, maior é o teor de oxigênio também. E, ainda, para maiores teores de fósforo incorporado no carvão ativado, maior é área específica do material. Isto ocorre por que os compostos de fósforo provocam dilatação na estrutura lignocelulósica, promovendo o desenvolvimento dos poros no material (MARSH e REINOSO, 2006). Foi visto em trabalhos na literatura este tipo de comportamento para ativação de materiais lignocelulósicos com H_3PO_4 . Nahil e Williams (2012) viram que ao adicionar mais H_3PO_4 em galhos de algodão havia um aumento na área específica do carvão

ativado. Da mesma maneira, Liou (2010) observou a mesma tendência utilizando bagaço de cana-de-açúcar e casca de semente de girassol.

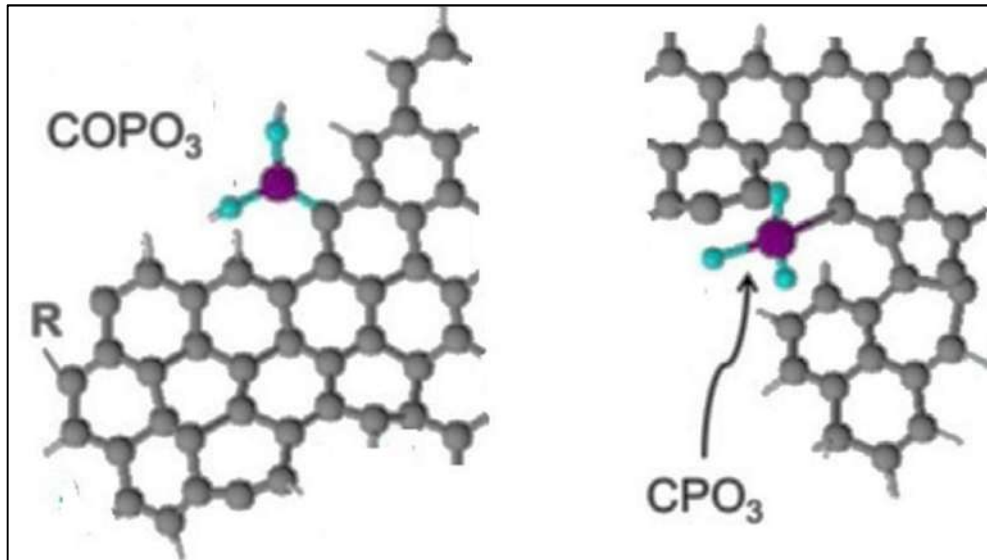


Figura 28: Complexos superficiais formados por fósforo e oxigênio no carvão ativado, onde roxo, P; cinza, C; azul, O; prata, H . Fonte: VALERO-ROMERO, GARCÍA-MATEOS, *et al.*, 2017.

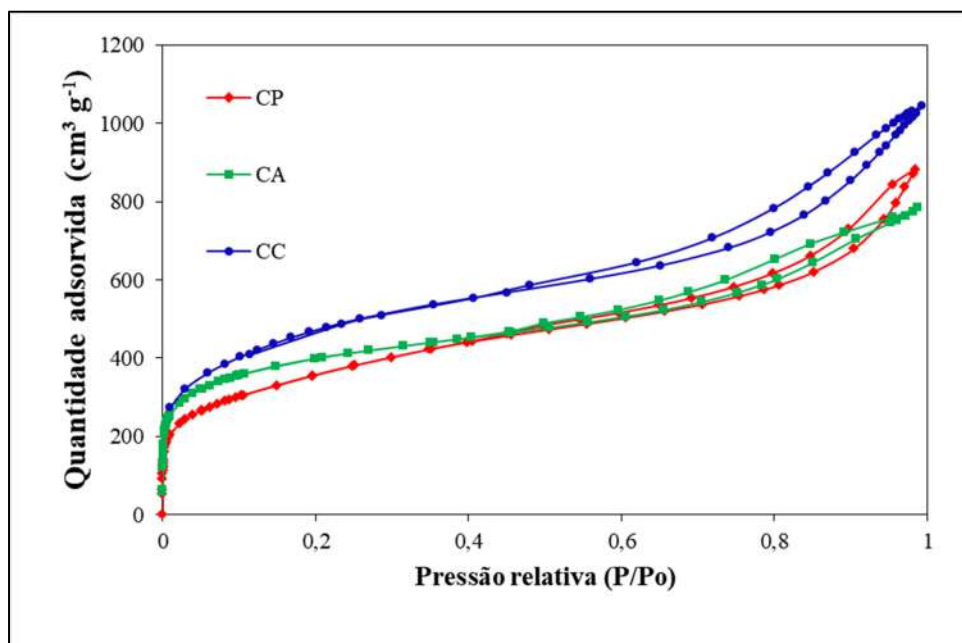


Figura 29: Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a $-196^\circ C$ d os carvões ativados CA, CP e CC.

Apesar da mesma metodologia empregada para ativação, os materiais sintetizados possuem propriedades texturais diferentes. Isto indica que as propriedades texturais desenvolvidas no processo de ativação vão depender da matéria-prima empregada na síntese do carvão ativado. Esta discrepância é observada, provavelmente, pelos constituintes básicos das biomassas (lignina, celulose e hemicelulose) não serem iguais em cada material orgânico, levando a diferentes mecanismos na evolução dos poros do carvão (LIOU, 2010; YEGANEH, KAGHAZCHI e SOLEIMANI, 2006).

Os carvões ativados apresentaram isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a -196°C mostradas na Figura 29. O formato das curvas dos carvões CP e CC sugere isotermas típicas de materiais com distribuição de meso e microporosos do tipo II modificada, com loop de histerese iniciando em torno de 0,4 de pressão relativa com poros do tipo H3 em formato de fenda. Entretanto, o carvão CA apresenta isoterma do tipo IV também com loop de histerese iniciando em torno de P/Po 0,4 com poros do tipo H2 de gargalo estreito e corpo largo (MENDES, MARQUES, *et al.*, 2015; SING, EVERETT, *et al.*, 1985; BRUNAUER, DEMINGS, *et al.*, 1940).

De acordo com a distribuição de poros representada pelo gráfico da Figura 30, todos os carvões apresentaram distribuição heterogênea de diâmetro de poros com contribuição de micro e mesoporos. Além disso, os carvões CP e CC apresentaram duas regiões de frequência de mesoporos, entre 25-45 Å e 45-500 Å, enquanto o carvão CA apresentou apenas uma distribuição de frequência de mesoporos na região de 45-200 Å.

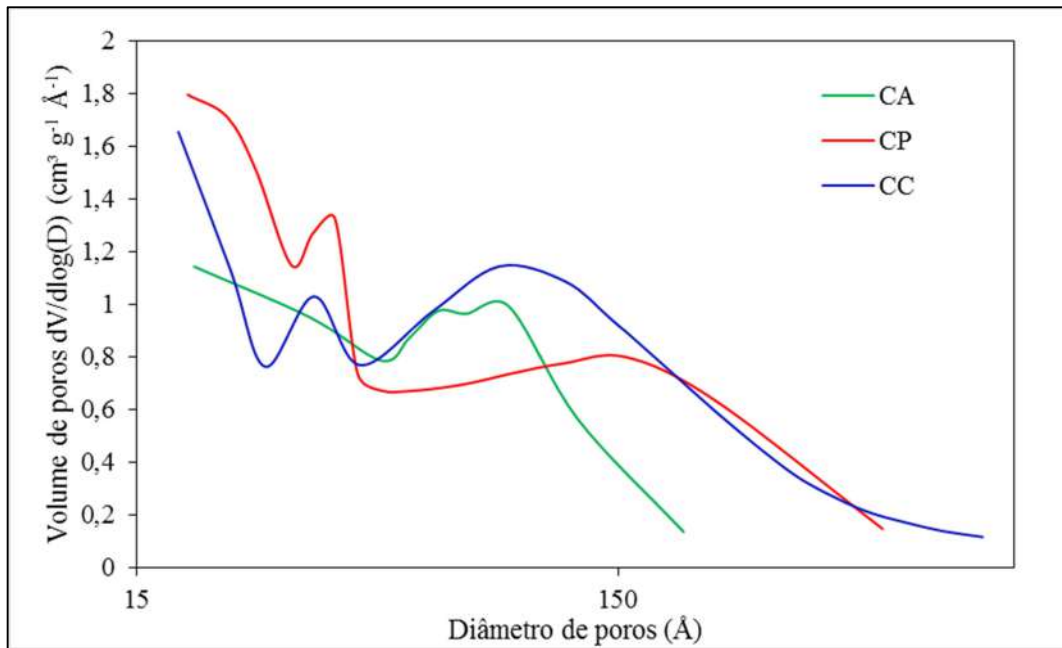


Figura 30: Distribuição de diâmetro de poros dos carvões ativados.

. Os gráficos $\text{pH}_{\text{final}} \times \text{pH}_{\text{inicial}}$ da análise de PZC são mostrados na Figura 31 e a acidez dos carvões é mostrada na Tabela 8. Os materiais possuem quantidades totais de grupos ácidos (Fenólicos + Lactônicos + Carboxílicos) próximos: CA ($1,30 \text{ mEq g}^{-1}$), CP ($1,38 \text{ mEq g}^{-1}$) e CC ($1,53 \text{ mEq g}^{-1}$). A literatura reporta que carvões com propriedades ácidas possuem baixos valores de PZC (PRAHAS, KARTIKA, *et al.*, 2008), o que é consistente com os resultados da Titulação de Boehm apresentados na Tabela 8.

. A relação entre PZC e a Titulação de Boehm foi feita através da quantidade dos grupos carboxílicos, já que estes possuem maior força ácida que os fenólicos e os lactônicos. Como os carvões CP e CC possuem mais grupos carboxílicos (os quais conferem maior acidez à superfície) do que CA, aqueles carvões acabam por ter valores de PZC menores. A diferença entre os grupos carboxílicos de CP e CC não foi suficiente para alterar significativamente o PZC destes dois carvões. Comparando o PZC de CA e CC, observa-se que CC possui mais grupos carboxílicos que CA e, logo, CC apresentou menor PZC que CA.

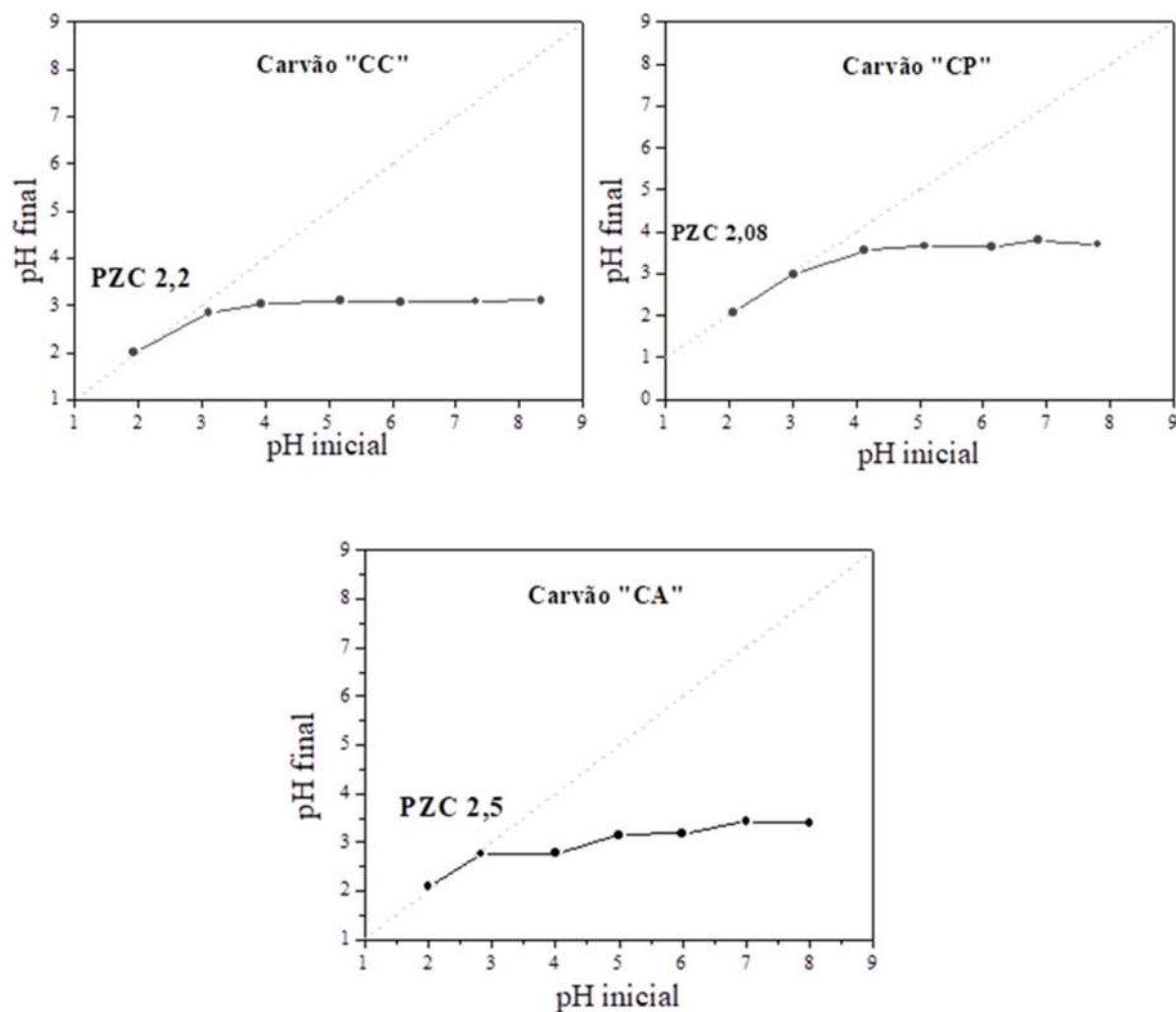


Figura 31: Gráficos pH final X pH inicial da análise de PZC dos carvões ativados.

Tabela 8: Resultados da Titulação de Boehm e do PZC

Carvão ativado	Grupos ácidos superficiais (mEq g ⁻¹ de carvão)			PZC
	Fenólicos	Lactônicos	Carboxílicos	
CA	0,80	0,14	0,36	2,5
CP	0,58	0,06	0,74	2,1
CC	0,62	0,00	0,91	2,2

O PZC é um parâmetro importante para avaliar a eficiência do carvão ativado na adsorção, já que fornece a informação de como a superfície do carvão está carregada (positiva

ou negativa) em relação ao pH do meio. O pH_{PZC} é o valor de pH onde o somatório de cargas na superfície do carvão equivale a zero. Para valores de $pH < pH_{PZC}$, a superfície dos carvões está carregada positivamente. Já para $pH > pH_{PZC}$, a carga superficial é negativa (KHEDR, SHOUMAN, *et al.*, 2014; SUN, YUE, *et al.*, 2014) . Como foi dito na metodologia experimental, manteve-se o pH natural da água destilada (5,0) durante o ensaio de adsorção. Logo, $pH > pH_{PZC}$ para todos os carvões e, então, possuem carga superficial negativa no teste de adsorção com cromo hexavalente.

As imagens obtidas por MEV (aumento de 2000x) dos carvões ativados encontram-se na Figura 2, onde é vista a estrutura porosa desenvolvida devido à ativação química com ácido fosfórico em associação com o processo de pirólise. Nos trabalhos de Gottipati e Mishra (2010) e Li, Liu e Li (2011), as imagens de MEV, de um carvão ativado obtido da casca de coco por ativação com H_3PO_4 , mostrou que o adsorvente tem uma superfície porosa e irregular, assim como observado nas imagens da Figura 2. Este aspecto do carvão ativado não é referente apenas quando se emprega a casca de coco como matéria-prima. Em trabalhos utilizando folhas de palmeiras (KHEDR, SHOUMAN, *et al.*, 2014), semente de manga (RAI, SHAHI, *et al.*, 2016), madeira de eucalipto (LIMA, QUINÁIA, *et al.*, 2014), entre outras biomassas, foram vistas imagens de MEV contendo a irregularidade na textura dos carvões ativados. Esta irregularidade pode ser atribuída à heterogeneidade dos compostos lignina, celulose e hemicelulose distribuídos na matriz lignocelulósica do material, fazendo com que o processo de formação da estrutura porosa do carvão seja desorganizado.

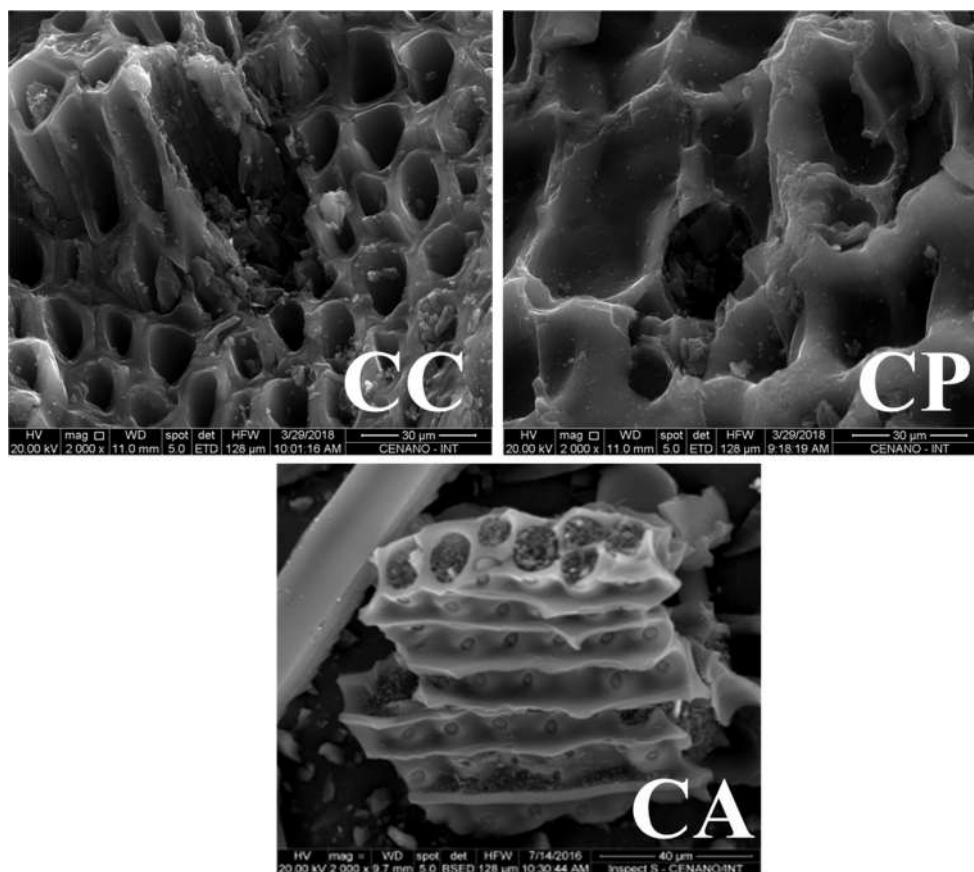


Figura 32: Imagens representativas da MEV dos carvões ativados com aumento de 2000x.

5.3. Teste de adsorção

Para analisar os resultados de adsorção de cromo, realizou-se o espectro de varredura (Figura 33) e uma curva de calibração (Figura 34), como descrito na metodologia experimental. O comprimento de onda ideal, de maior sensibilidade, foi de 351 nm para as análises das soluções aquosas contendo Cr^{6+} .

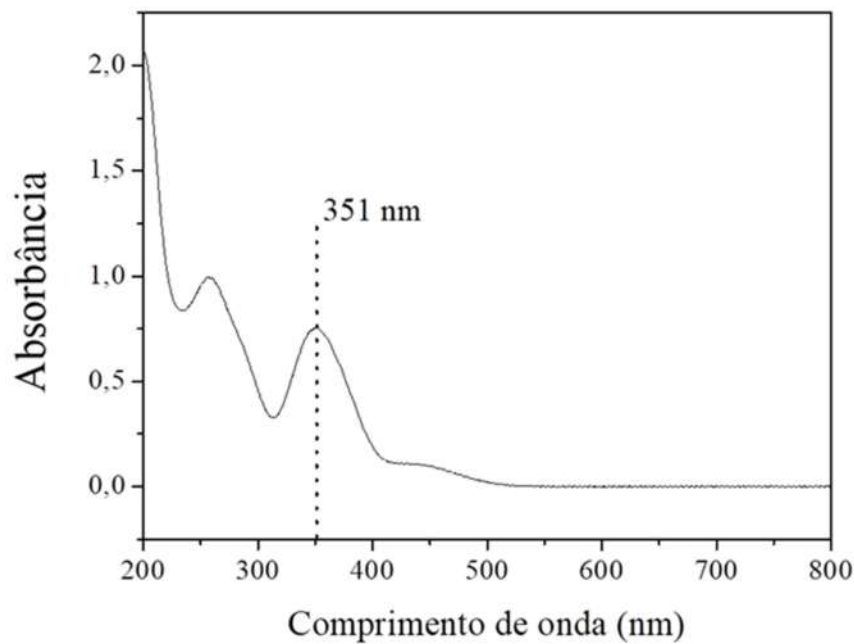


Figura 33: Espectro de varredura da solução de Cr^{6+} (25 mg L^{-1}) obtido por espectrofotometria de absorção.

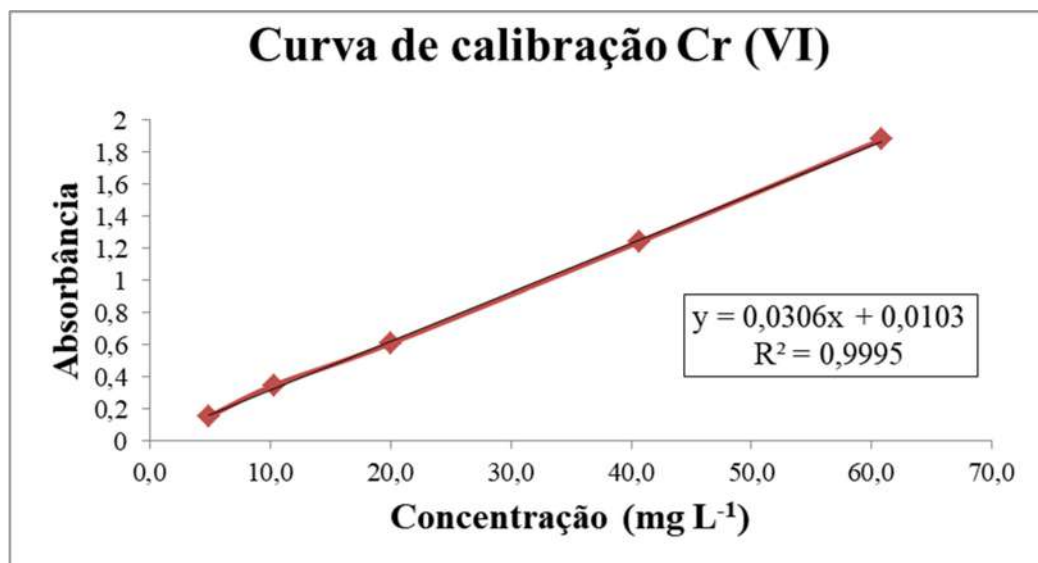


Figura 34: Curva de calibração do cromo hexavalente por espectroscopia de absorção, no comprimento de onda 351 nm.

As alíquotas retiradas depois de 2h de adsorção foram comparadas visualmente com a solução inicial (C_0) 40 mg L^{-1} de Cr^{6+} . As imagens da Figura 35 mostram essa comparação, onde o descoloramento mais acentuado das soluções C_0 em relação às de $t = 120 \text{ min}$ ocorreu

quando o teste foi realizado com CC e CA, indicando a diminuição do cromo hexavalente devido à adsorção deste íon metálico no carvão ativado.

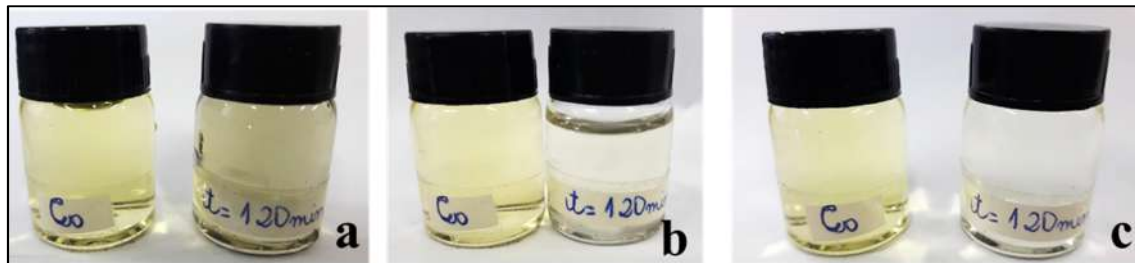


Figura 35: Amostra da solução de concentração inicial do Cr^{6+} (C_0) e alíquotas retiradas após $t = 120$ min nos testes de adsorção com CP (a), CA (b) e CC (c).

A Figura 2936 mostra um gráfico de concentração de Cr^{6+} ao longo do tempo para cada carvão ativado. O teste com adsorvente CC foi o que teve menor quantidade de Cr^{6+} remanescente em solução ($7,5 \text{ mg L}^{-1}$), ou seja, foi o carvão ativado que mais adsorveu Cr^{6+} no intervalo de 2h, seguido de CA ($10,1 \text{ mg L}^{-1}$) e CP ($27,6 \text{ mg L}^{-1}$).

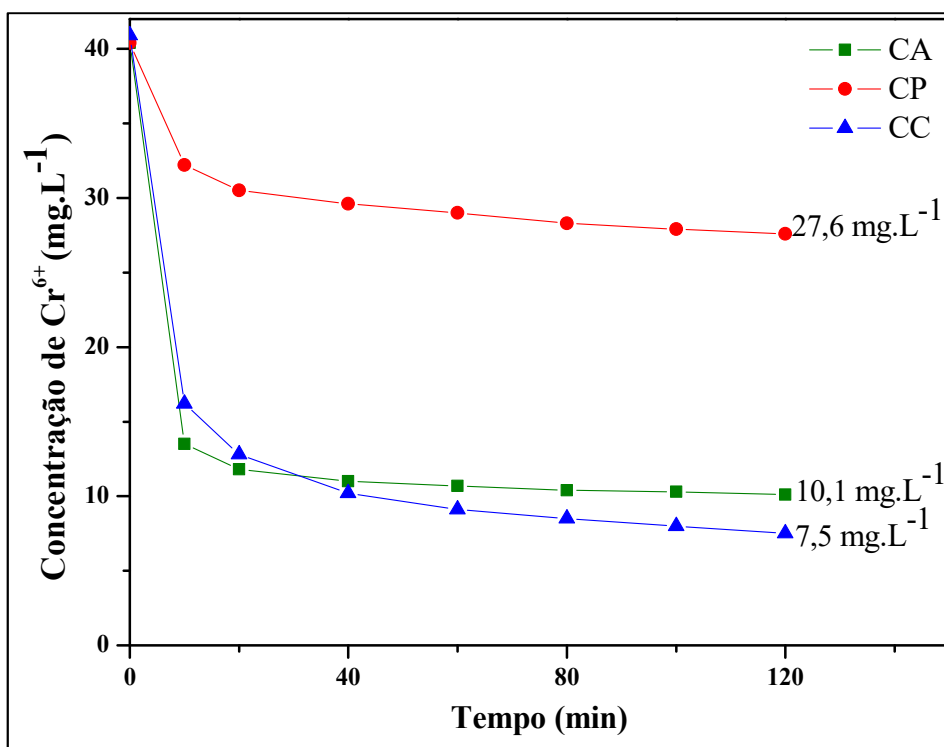


Figura 296: Gráfico de concentração de Cr^{6+} em relação ao tempo dos testes de adsorção com os carvões ativados CA, CP e CC.

5.4. Avaliação do desempenho dos carvões ativados

A capacidade de adsorção de Cr^{6+} para cada carvão ativado encontra-se na Tabela 9. Para uma avaliação mais simples e imediata, a porcentagem de adsorção é muito útil. Já os valores de q_{eq} são importantes para dimensionar a quantidade de carvão necessária para adsorver a carga de Cr^{6+} de um determinado efluente.

Tabela 9: Desempenho dos carvões ativados: %_{ads.} e q_{eq} .

Carvão ativado	% _{ads.}	$q_{\text{eq}} \left(\frac{\text{mg de Cr}^{6+}}{\text{g de carvão}} \right)$
CA	75%	15,13
CP	32%	6,33
CC	82%	16,63

Como mostra a Figura 29, o carvão CC adsorveu maior quantidade de Cr^{6+} em relação aos outros. Sendo assim é o que também possui maior percentual de adsorção, bem como adsorve maior quantidade de Cr^{6+} por massa de carvão ativado. Logo após, CA e CP completam a ordem de capacidade de adsorção.

Na Tabela 10, a seguir, estão alguns valores que exprimem a capacidade de adsorção de carvões ativados da literatura. Existem carvões ativados que exibem altos valores de q_{eq} , como os da casca da maçã de madeira, ramos de palmeira e caroço de azeitona, que estão bem distantes dos valores de q_{eq} do presente trabalho. Porém, são vistos outros valores de q_{eq} que são inferiores aos dos carvões ativados do presente trabalho. O CA e o CC superam a capacidade adsorptiva de diversos carvões ativados vistos na literatura. Até mesmo CP, que obteve menor adsorção de Cr^{6+} neste trabalho, ultrapassa em eficiência de adsorção alguns carvões de trabalhos realizados nas referências bibliográficas. Com isto, o desempenho dos carvões sintetizados é comparável e até mesmo supera a quantidade de Cr^{6+} adsorvida, em relação aos outros grupos de pesquisa.

Tabela 10: Valores de q_{eq} para carvões ativados vistos em referências da literatura.

Matéria-prima do carvão ativado	q_{eq} $\left(\frac{mg \text{ de } Cr^{6+}}{g \text{ de carvão}}\right)$	Referência
Casca da maçã de madeira	473,91	Gottipati e Mishra (2010).
Ramos de palmeira	120	Khedhr, Shouman, <i>et al.</i> (2014)
Caroço de azeitona	50	Attia, Khedr e Elkholy (2010)
Casca de coco	16,63	No presente trabalho
Carvão comercial (Alphacarbo)	15,13	No presente trabalho
Cana-do-reino	12,5	Sun, Yue, <i>et al.</i> (2014)
Semente de manga	7,8	Rai, Shahi, <i>et al.</i> (2016)
Fibra de coco	5,1	Chwastowski, Staroń, <i>et al.</i> (2017)
Carvão da palha da cana-de-açúcar	6,33	No presente trabalho
Turfa canadense	5,1	Chwastowski, Staroń, <i>et al.</i> (2017)
Carvão Ativado Comercial	1,45	Maneechakr e Karnjanakom (2017)

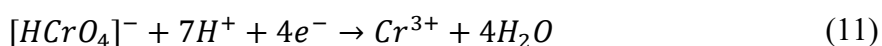
Os resultados de adsorção denotam a contribuição das propriedades texturais dos materiais na adsorção como fator majoritário e controlador, já que os três carvões apresentaram propriedades de acidez semelhantes. O carvão CC com maior área e menos microporos apresentou a maior eficiência de adsorção. O carvão CA também apresentou boa adsorção devido à elevada área específica. Por outro lado, o carvão CP resultou na menor eficiência devido à menor área específica e maior contribuição de microporos. A mesma tendência foi observada no trabalho realizado por Chen, Wang, *et al.* (2011). Além disso, a distribuição de poros na Figura 30 mostrou que CP possui maior frequência na faixa de microporos, quando comparado a CC e CA. Enquanto CC teve maior frequência na região de mesoporos, seguido por CA.

Os materiais CA e CP possuem propriedades texturais próximas, porém as eficiências de adsorção do Cr^{6+} tiveram valores distantes. O bom desempenho do CA comparado a CP pode estar relacionado ao seu maior PZC de 2,5. Na condição de adsorção, em pH 5,0, o Cr^{6+} predomina na forma $[HCrO_4]^-$ (PANDA, TIADI, *et al.*, 2017; DOBROWOLSKI e OTTO, 2016). Além disso, em pH acima do PZC, a superfície do carvão estará carregada

negativamente, tornando mais difícil a adsorção de íons com carga negativa. Então, como CA possui maior PZC, sua superfície possui menos carga negativa que CP, o que provoca menor repulsão eletrostática entre $[\text{HCrO}_4]^-$ e os sítios de adsorção do carvão.

Observa-se também na Figura 29 que há uma queda acentuada da concentração de Cr^{6+} logo nos 10 minutos iniciais de teste e a concentração do íon metálico permanece diminuindo ao longo do tempo de forma mais suave até 2h para todos os carvões ativados. Ao longo do tempo, a alta quantidade de íons $[\text{HCrO}_4]^-$ aprisionados nos poros pode causar repulsão entre outros íons $[\text{HCrO}_4]^-$ que ainda estão em solução aquosa.

Segundo a literatura (ATTIA, KHEDR e ELKHOLY, 2010), é possível ocorrer a redução de Cr^{6+} para Cr^{3+} segundo a equação 11:



A carga do adsorvato é alterada de negativa para positiva quando ocorre a redução da espécie $[\text{HCrO}_4]^-$ para Cr^{3+} , o que explica outro mecanismo de adsorção que pode ocorrer nas faixas de pH 2-5 para os materiais deste trabalho. Os íons Cr^{3+} são atraídos pela carga negativa na superfície dos carvões ativados ou até mesmo pelas espécies $[\text{HCrO}_4]^-$ adsorvidas no carvão.

Embora os carvões testados sejam eficientes na adsorção de Cr^{6+} presente em solução aquosa, as condições empregadas não permitiram alcançar a concentração de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ determinada pela Resolução nº 430 do CONAMA para lançamento de efluentes.

A Tabela 11 mostra os parâmetros cinéticos de Lagergren. Observou-se que todos os carvões tiveram o melhor ajuste para o modelo de pseudo-segunda ordem, para o qual o fator de correlação R^2 foi mais próximo de 1. Vale ressaltar que os valores de q_{eq} experimentais foram semelhantes aos q_{eq} calculados pelo mesmo modelo.

Tabela 11: Fatores dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem

Carvão Ativado	q_{eq} (exp.)	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
		k_1	q_{eq} (calc.)	R^2	k_2	q_{eq} (calc.)	R^2
CA	15,13	0,03998	3,86	0,80789	0,04311	15,27	0,99997
CP	6,33	0,03091	3,89	0,94353	0,01782	6,67	0,99802
CC	16,63	0,03652	7,96	0,92399	0,01275	17,15	0,99984

Além dos valores descritos na tabela, as figuras a seguir mostram os gráficos da linearização dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para todos os carvões ativados.

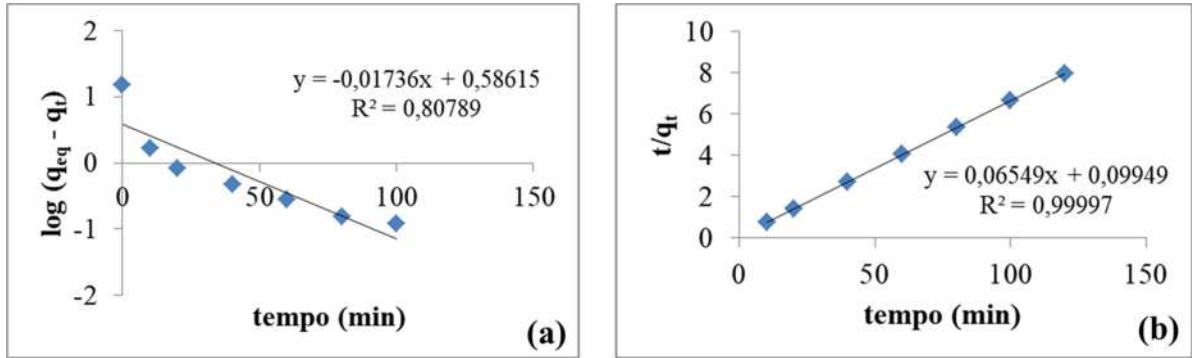


Figura 30: Gráfico de linearização da equação de pseudo-primeira ordem (a) e pseudo segunda-ordem (b) do modelo de Lagergren para o carvão CA.

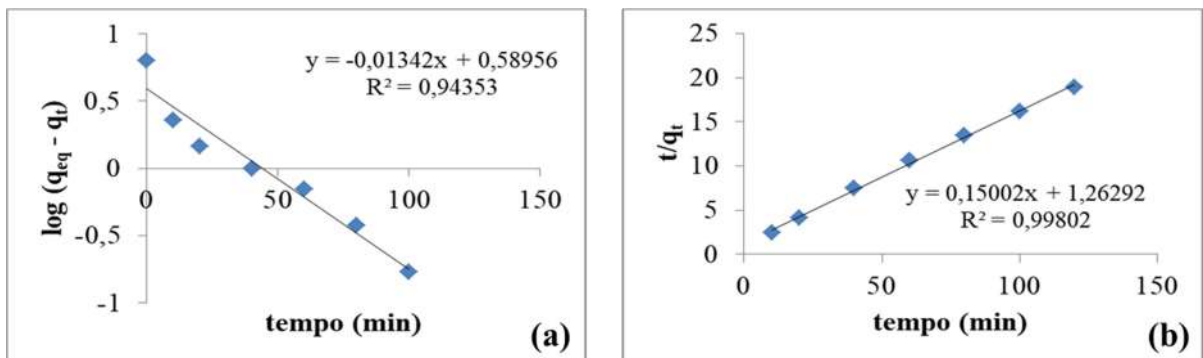


Figura 31: Gráfico de linearização da equação de pseudo-primeira ordem (a) e pseudo segunda-ordem (b) do modelo de Lagergren para o carvão CP.

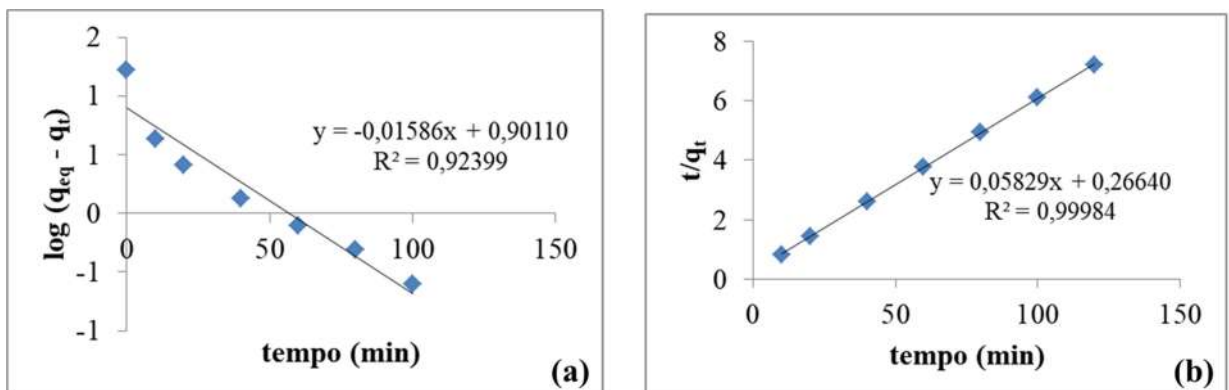


Figura 32: Gráfico de linearização da equação de pseudo-primeira ordem (a) e pseudo segunda-ordem (b) do modelo de Lagergren para o carvão CC.

Os resultados para cinética de Lagergren pseudo-segunda ordem foram satisfatórios e concordaram com os trabalhos vistos na literatura para adsorção de Cr^{6+} em carvão ativado (DOKE e KHAN, 2017; RAI, SHAHI, *et al.*, 2016; KHEDR, SHOUMAN, *et al.*, 2014; POLOWCZYK, URBANO, *et al.*, 2016; DOBROWOLSKI e OTTO, 2016), onde todos tiveram melhor ajuste para tal modelo.

E, ainda, foi observado o perfil característico da cinética de pseudo-segunda (Figura 36). Como já mencionada, a primeira etapa é rápida e atinge o equilíbrio em curto período de tempo, seguida de uma segunda etapa de adsorção lenta por um longo período de tempo (KHEDR, SHOUMAN, *et al.*, 2014).

6. Conclusão

As metodologias de síntese e caracterização propostas neste estudo permitiram obter carvões ativados a partir da palha de cana-de-açúcar e casca de coco, resíduos de biomassas abundantes no território brasileiro.

Os carvões ativados preparados se mostraram eficientes na remoção de cromo hexavalente em solução aquosa e comparáveis ao carvão ativado comercial de madeira. A superfície específica total e de microporos, assim como a distribuição de diâmetro de poros foram fatores determinantes para eficiência na adsorção, sendo o carvão da casca de coco com o melhor desempenho devido a menor quantidade de microporos em relação aos outros carvões.

Para carvões com superfície específica total e de microporos semelhantes, parâmetros relacionados à acidez, como o ponto de carga zero (PZC), foram utilizados para comparar o desempenho na adsorção, como foi visto com CP e CA. A cinética de adsorção mostrou melhor ajuste para o Modelo de Lagergren de pseudo-segunda ordem em todos os carvões ativados.

Apesar dos bons resultados obtidos, a eficiência dos carvões ativados não foi o suficiente para atingir o limite de Cr^{6+} ($0,1 \text{ mg L}^{-1}$) no efluente, como exigido pela legislação brasileira em vigor.

7. Sugestões futuras

- Modificar alguns parâmetros, como pH do meio e quantidade de carvão ativado utilizado, visando elevar a eficiência de adsorção do carvão ativado.
- Verificar se existe alguma relação da composição química da matriz lignocelulósica (celulose, lignina e hemicelulose) com o desenvolvimento da estrutura porosa e/ou dos grupos funcionais da superfície.
- Variar a concentração inicial de Cr^{6+} nos testes de adsorção para fazer estudo das isotermas de adsorção.
- Fazer várias repetições do teste de adsorção para uma análise estatística do erro experimental.
- Testar os carvões ativados para adsorção de outros íons de metais pesados.
- Verificar a competitividade de adsorção nos carvões ativados entre outros íons de metal pesado e o Cr^{6+} , realizando teste de adsorção com solução aquosa contendo Cr^{6+} e outro(s) íon(s) de metal pesado.
- Estudar a viabilidade econômica do processo.

Referências Bibliográficas

ALVES, L. C. **Caracterização do cromo presente no lodo de galvanoplastia: avaliação técnica e econômica de processos de remoção**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, p. 97. 2016.

AMBURSA, M. M. et al. Comparison of adsorption Efficiency of Asphalt derived Activated carbon and commercial activated carbon for removal of Zn²⁺ Cr⁶⁺ and Pb²⁺ from waste water. **Archives of Applied Science Research**, v. 6, n. 3, p. 122-130, 2011.

AMUDA, O. S.; GIWA, A. A.; BELLO, I. A. Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon. **Biochemical Engineering Journal**, v. 36, p. 174-181, 2007.

ANDIA, J. P. M. **Remoção de Boro de Águas e Efluentes de Petróleo por Adsorção**. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ). Rio de Janeiro, p. 168. 2009.

ANDRADE, A. M. D. et al. Pirólise do coco-da-baía (*Cocos nucifera* Linn) e análise do carvão vegetal. **Sociedade de Investigações Florestais**, Viçosa, v. 28, n. 5, p. 707-714, 2004.

ATSDR. **Toxicological profile for chromium**. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Atlanta, p. 590. 2012.

ATTIA, A. A.; KHEDR, S. A.; ELKHOLY, S. A. Adsorption of chromium ion (VI) by acid activated carbon. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 27, n. 1, p. 183-193, 2010. ISSN 0104-6632.

BARAKAT, M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 4, p. 361-377, 2011.

BASU, S.; GHOSH, G.; SAHA, S. Adsorption characteristics of phosphoric acid induced activation of bio-carbon: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and batch adsorber design. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 117, p. 125-142, Julho 2018.

BERTAGNOLLI, C. **Bioadsorção de cromo na alga *Sargassum filipendula* e em seus derivados**. UNICAMP. Campinas. 2013.

BHARGAVA, P. et al. Health Issues and Heavy Metals. **Austin Journal of Environmental Toxicology**, v. 3, n. 1, 2017.

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

BRUNAUER, S. et al. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, n. 7, p. 1723-1732, 1940.

CHEN, T. et al. Synthesis of ordered large-pore mesoporous carbon for Cr(VI) adsorption. **Materials Research Bulletin**, v. 46, p. 1424-1430, 2011.

CHWASTOWSKI, J. et al. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions using Canadian peat and coconut fiber. **Journal of Molecular Liquids**, v. 248, p. 981-989, 2017.

CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar**. Companhia Nacional de Abastecimento. Brasília, p. 73. 2018. (2318-7921).

CONAMA. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Conselho Nacional do Meio Ambiente. [S.l.]. 2011.

DNPM. **Sumário Mineral 2015**. Departamento Nacional de Produção Mineral. Brasília, p. 135. 2016. (0101 2053).

DOBROWOLSKI, R.; OTTO, M. Study of chromium(VI) adsorption onto modified activated carbons with respect to analytical application. **Adsorption**, v. 16, p. 279-286, 2016.

DOKE, K. M.; KHAN, E. M. Equilibrium, kinetic and diffusion mechanism of Cr(VI) adsorption onto activated carbon derived from wood apple shell. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. 252-260, 2017.

ENNIYA, I.; RGHIOUI, L.; JOURANI, A. Adsorption of hexavalent chromium in aqueous solution on activated carbon prepared from apple peels. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 7, p. 9-16, 2018.

ENNIYA, I.; RGHIOUI, L.; JOURANI, A. Adsorption of hexavalent chromium in aqueous solution on activated carbon prepared from apple peels. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 7, p. 9-16, 2018.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. **FAOSTAT**. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>>. Acesso em: 26 Junho 2018.

FONSECA, A. A. **Simulação do processo de adsorção PSA para separação da mistura etanol-água**. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Campinas. 2011.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 407-418, 2011.

GATABI, M. P.; MILANI MOGHADDAM, H.; GHORBANI, M. Point of zero charge of maghemite decorated multiwalled carbon nanotubes fabricated by chemical precipitation method. **Journal of Molecular Liquids**, v. 216, p. 117-125, 2016.

GODOY, R. **Remediação de Cromo Hexavalente Utilizando Polissulfeto de Cálcio – Estudo de Caso: Rio de Janeiro**. PUC - Rio. Rio de Janeiro, p. 105. 2014.

GONZÁLEZ-GARCÍA, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, n. 1, p. 1393-1414, fevereiro 2018.

GOTTIPATI, R.; MISHRA, S. Process optimization of adsorption of Cr(VI) on activated carbons prepared from plant precursors by a two-level full factorial design. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, p. 99-107, 2010.

HAO, W. et al. Activated Carbons for Water Treatment Prepared by Phosphoric Acid Activation of Hydrothermally Treated Beer Waste. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, p. 15389-15397, 2014.

HUNG, Y.-T. et al. Granular Activated Carbon Adsorption. In: WANG, L. K.; HUNG, Y.-T.; SHAMMAS, N. K. **HANDBOOK OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING: Physicochemical Treatment Processes**. 1^a. ed. Totowa: Humana Press, v. 3, 2005. Cap. 15, p. 628.

IFGW. Portal Unicamp. **Site do Instituto de Física "Gleb Wataghin"**. Disponível em: <<https://portal.ifi.unicamp.br/a-instituicao/departamentos/dfa-departamento-de-fisica-aplicada/laboratorio-de-materiais-e-dispositivos-lmd>>. Acesso em: 29 Junho 2018.

IHME. GBD Compare. **Institute for Health Metrics and Evaluation**, 2016. Disponível em: <<https://vizhub.healthdata.org/gbd-compare/>>. Acesso em: 28 Maio 2018.

IHSANULLAH et al. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications. **Separation and Purification Technology**, v. 157, p. 141-161, 2016.

JAISHANKAR, M. et al. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. **Interdisciplinary Toxicology**, v. 7, n. 2, p. 60-72, Junho 2014.

JAN, A. T. et al. Heavy Metals and Human Health: Mechanistic Insight into Toxicity and Counter Defense System of Antioxidants. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 16, p. 29592–29630, 2015. ISSN doi:10.3390.

JÄRUP, L. Hazards of heavy metal contamination. **British Medical Bulletin**, v. 68, p. 167-182, 2003. ISSN DOI: 10.1093.

KARMAN, S. B.; DIAH, S. Z. M.; GEBESHUBER, I. C. Raw Materials Synthesis from Heavy Metal Industry Effluents with Bioremediation and Phytomining: A Biomimetic Resource Management Approach. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2015, 2015. ISSN doi: 10.1155.

KELIDASHI, R. Environmental Pollution: Health Effects and Operational Implications for Pollutants Removal. **Journal of Environmental and Public Health**, v. 2012, n. 1, p. 2, Março 2012.

KHEDR, S. et al. Effect of Physical and Chemical Activation on the Removal of Hexavalent Chromium Ions Using Palm Tree Branches. **ISRN Environmental Chemistry**, v. 2014, 2014.

KOBAYASHI, H. et al. Hydrolysis of woody biomass by a biomass-derived reusable heterogeneous catalyst. **Chemical Science**, v. 7, p. 692-696, 2016.

KOPELEVITCH, I. V.; MURACA, D.; DORIA, M. M. Portal Unicamp. **Site do Instituto de Física "Gleb Wataghin"**. Disponível em: <<https://portal.ifi.unicamp.br/a-instituicao/departamentos/dfa-departamento-de-fisica-aplicada/laboratorio-de-materiais-e-dispositivos-lmd>>. Acesso em: 29 Junho 2018.

KRISHNAN, K. A.; SREEJALEKSHMI, K. G.; BAIJU, R. S. Nickel(II) adsorption onto biomass based activated carbon obtained from sugarcane bagasse pith. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 10239-10247, 2011.

KURNIAWAN, T. A. et al. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. **Chemical Engineering Journal**, v. 118, p. 83-98, 2006.

LI, L.; LIU, S.; LIU, J. Surface modification of coconut shell based activated carbon for the improvement of hydrophobic VOC removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, p. 683-690, 2011.

LIMA, L. S. D. et al. Characterization of activated carbons from different sources and the simultaneous adsorption of Cu, Cr, and Zn from metallurgic effluent. **Separation and Purification Technology**, v. 122, p. 421-430, 2014.

LIMA, L. S. D. et al. Characterization of activated carbons from different sources and the simultaneous adsorption of Cu, Cr, and Zn from metallurgic effluent. **Separation and Purification Technology**, v. 122, p. 421-430, 2014.

LIU, T.-H. Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, p. 129-142, 2010.

MANEECHAKR, P.; KARNJANAKOM, S. Adsorption behaviour of Fe(II) and Cr(VI) on activated carbon: Surface chemistry, isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 106, p. 104-112, 2017.

MARSH, H.; REINOSO, F. R. **Activated Carbon**. 1ª. ed. [S.l.]: Elsevier Science, 2006.

MATTOS, A. L. A. et al. **Beneficiamento da casca de coco verde**. EMBRAPA. [S.l.]. 2004.

MAULINA, S.; IRIANSYAH, M. Characteristics of activated carbon resulted from pyrolysis of the oil palm fronds powder. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 309, 2018.

MENDES, F. M. T. et al. High Surface Area Activated Carbon from Sugar Cane Straw. **Waste Biomass Valor**, v. 6, p. 433-440, 2015.

MERMA, A. G. **Eletrocoagulação de soluções contendo óleo**. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ). Rio de Janeiro, p. 128. 2008.

MORENO-PIRAJÁN, J. C.; GARCIA-CUELLO, V. S.; GIRALDO, L. The removal and kinetic study of Mn, Fe, Ni and Cu ions from wastewater onto activated carbon from coconut shells. **Adsorption**, v. 17, p. 505-514, 2011.

MUNIZ, D. H. D. F.; OLIVEIRA-FILHO, E. C. Metais pesados provenientes de rejeitos de mineração e seus efeitos sobre a saúde e o meio ambiente. **Universitas: Ciências da Saúde**, v. 4, n. 1/2, p. 83-100, 2006. ISSN 1678-5398.

NAHIL, M. A.; WILLIAMS, P. T. Pore characteristics of activated carbons from the phosphoric acid chemical activation of cotton stalks. **Biomass and Bioenergy**, v. 37, p. 142-149, Fevereiro 2012.

OMS. **Preventing disease through healthy environments: A global assessment of the burden of disease from environmental risks**. Organização Mundial da Saúde. França. 2016.

OPAS. OPAS/OMS Brasil. **Organização Pan-Americana da Saúde**, 10 Janeiro 2018. Disponível em: <https://www.paho.org/bra/index.php?option=com_content&view=article&id=5576:onu-meio-ambiente-e-oms-concordam-em-colaborar-para-conter-os-riscos-ambientais-para-a-saude&Itemid=839>. Acesso em: 28 Maio 2018.

PANDA, H. et al. Studies on adsorption behavior of an industrial waste for removal of chromium from aqueous solution. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 23, p. 132-139, 2017.

PAP, S. et al. Utilization of fruit processing industry waste as green activated carbon for the treatment of heavy metals and chlorophenols contaminated water. **Journal of Cleaner Production**, v. 162, p. 958-972, 2017.

PINO, G. A. H. **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (Cocos nucifera)**. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ). Rio de Janeiro, p. 113. 2005.

POLOWCZYK, I. et al. Equilibrium and kinetic study of chromium sorption on resins with quaternary ammonium and N-methyl-D-glucamine groups. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 395-404, 2016.

PRAHAS, D. et al. Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. **Chemical Engineering Journal**, v. 140, p. 32-42, 2008.

RAI, M. K. et al. Removal of hexavalent chromium Cr (VI) using activated carbon prepared from mango kernel activated with H₃PO₄. **Resource-Efficient Technologies**, v. 2, p. 63-70, 2016.

RAJESWARI, T. R.; SAILAJA, N. Impact of heavy metals on environmental pollution. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences**, n. 3, p. 175-181, Outubro 2014. ISSN 0974-2115.

RIOS, R. B. et al. Adsorption of methane in activated carbons obtained from coconut shells using H₃PO₄ chemical activation. **Adsorption**, p. 271-277, 2009.

RUDZINSKI, W.; PLAZINSKI, W. Theoretical description of the kinetics of solute adsorption at heterogeneous solid/solution interfaces: On the possibility of distinguishing between the diffusional and the surface reaction kinetics models. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 13, p. 5827-5840, Abril 2007.

RURAL LIQUID FERTILISERS. Rural Liquid Fertilisers. **RLF**, 2017. Disponível em: <<https://www.ruralliquidfertilisers.com/fact-sheet/sugarcane/>>. Acesso em: 25 Junho 2018.

SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C. D.; PAIVA, P. R. P. Cromita. In: LUZ, A. B. D.; LINS, F. A. F. **Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações**. 2^a. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. Cap. 18, p. 990.

SANTOS, F. A. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.

SANTOS, F. A. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, Janeiro 2012.

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, p. 79. 2008.

SING, K. S. W. et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure & Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

SOARES, L. A. **Síntese, ativação e caracterização de carvão obtido a partir da cana-de-açúcar e avaliação da capacidade de adsorção**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, p. 71. 2014.

SUCUTTI, S. Cable News Network. **CNN International**, 20 Outubro 2017. Disponível em: <<https://edition.cnn.com/2017/10/19/health/pollution-1-in-6-deaths-study/index.html>>. Acesso em: 28 Maio 2018.

SUN, Y. et al. Enhanced adsorption of chromium onto activated carbon by microwave-assisted H₃PO₄ mixed with Fe/Al/Mn activation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 265, p. 191-200, 2014.

TCHOUNWOU, P. B. et al. Heavy Metals Toxicity and the Environment. **NIH Public Access**, v. 2012, n. 101, p. 133-164, Agosto 2014.

UNESCO. World Water Assessment Programme (WWAP). **Site da Unesco**. Disponível em: <<http://www.unesco.org/new/en/natural-sciences/environment/water/wwap/facts-and-figures/all-facts-wwdr3/fact-36-industrial-wastewater/#topPage>>. Acesso em: 10 Julho 2018.

VALERO-ROMERO, M. J. et al. Role of surface phosphorus complexes on the oxidation of porous carbons. **Fuel Processing Technology**, v. 157, p. 116-126, 2017.

VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. **Hydrometallurgy**, v. 59, p. 203-216, 2001.

WORCH, E. **Adsorption Technology in Water Treatment**. 1ª. ed. Berlim: De Gruyter, 2012.

WU, H.; LI, Z.; LIU, H. Development of carbon adsorbents with high surface acidity and basicity from polyhydric alcohols with phosphoric acid activation for Ni(II) removal. **Chemosphere**, v. 206, p. 115-121, Abril 2018.

YEGANEH, M. M.; KAGHAZCHI, T.; SOLEIMANI, M. Effect of Raw Materials on Properties of Activated Carbons. **Chemical Engineering & Technology**, v. 29, n. 10, p. 1247-1251, 2006.

YOSHINAGA, M. et al. A comprehensive study including monitoring, assessment of health effects and development of a remediation method for chromium pollution. **Chemosphere**, v. 201, p. 667-675, Março 2018.

ZAFRA-STONE, S. et al. Benefits of chromium(III) complexes in animal and human health. In: VICENT, J. B. **The Nutritional Biochemistry of Chromium(III)**. 1ª. ed. [S.l.]: Elsevier Science, 2007. Cap. 9, p. 292.

ZUO, S. et al. Significance of the carbonization of volatile pyrolytic products on the properties of activated carbons from phosphoric acid activation of lignocellulosic material. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 994-1001, 2009.