

**Remoção de Cr(VI) por adsorção empregando carvão ativado comercial e carvão vegetal produzido a partir da casca de arroz****Removal of Cr(VI) by adsorption on commercial activated carbon and vegetal carbon from rice husk**

DOI:10.34117/bjdv5n6-148

Recebimento dos originais: 25/04/2019

Aceitação para publicação: 07/05/2019

**Lúcia Allebrandt da Silva Ries**

Professora Doutora

Instituição: Universidade Estadual do Rio Grande do Sul (UERGS)

Endereço: Rua Inconfidentes, 389, Bairro Primavera, Novo Hamburgo – RS, CEP 93340-140

E-mail: lucia-ries@uergs.edu.br

**Joyce Helena da Silveira**

Discente do Curso de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia

Instituição: Universidade Estadual do Rio Grande do Sul (UERGS)

Endereço: Av. Bento Gonçalves, 8855, Bairro Agronomia, Porto Alegre – RS, CEP 91540-000

E-mail: joyce-silveira@uergs.edu.br

**RESUMO**

Carvões ativados comerciais e carvão vegetal de baixo custo, produzido a partir da pirólise rápida (600 °C) da casca de arroz, foram estudados frente à remoção de Cr(VI), empregando soluções sintéticas diluídas. Os materiais adsorventes foram caracterizados em relação à morfologia, composição química, área superficial, porosidade e tamanho de grão. A eficiência na remoção de Cr(VI) foi avaliada através de ensaios de adsorção, variando a concentração de adsorvente, tempo de contato, pH e agitação da solução. Os resultados obtidos revelaram elevada capacidade de adsorção de Cr(VI) por parte dos carvões ativados comerciais, consequência da elevada área superficial apresentada pelos mesmos. Incrementos na dosagem do adsorvente, no tempo de contato e na agitação da solução, assim como, reduções no tamanho de partícula do adsorvente e no pH da solução acentuaram as propriedades de adsorção. Por sua vez, o carvão vegetal produzido a partir da pirólise da casca de arroz, sem ativação da superfície, apresentou resultados promissores, alcançando eficiência similar à apresentada pelos carvões ativados comerciais estudados, podendo ser considerado como um material adsorvente de baixo custo e eficiente na remoção de baixas concentrações de Cr(VI).

**Palavras-Chave:** Cr(VI); cromo hexavalente; carvão ativado; carvão vegetal de baixo custo; casca de arroz.

**ABSTRACT**

Commercial activated carbon and low-cost vegetal carbon, produced from the rapid pyrolysis (600 °C) of the rice husk, were studied in relation to removal of Cr(VI), using synthetic aqueous solutions. The adsorbent materials were characterized in terms of morphology, chemical composition, surface area, porosity and grain size measurements. The removal efficiency was evaluated by adsorption assays, varying the adsorbent concentration, contact time, pH and agitation of the solution. The results showed high Cr(VI) adsorption capacity by the commercial activated carbon, as a consequence of the high surface area presented by them. Increases in adsorbent dosage, contact time and the solution agitation, as well as reductions in the particle size of the adsorbent and in the pH of the solution accentuated the adsorption properties. On the other hand, the vegetal carbon produced from the pyrolysis of the rice husk, without surface activation, showed promising results, reaching similar efficiency to the one presented by the commercial activated carbons studied, could be considered as a low-cost and efficient adsorbent material to be used for removal of low concentrations of Cr(VI).

**Keywords:** Cr(VI); hexavalent chromium; activated carbon; low-cost vegetal carbon; rice husk.

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial tem proporcionado melhorias na qualidade de vida da população mundial, em contrapartida, paralelamente tem sido responsável pelo aumento da poluição ambiental (ENNIYA, RGHIOUI e JOURANI, 2018). A contaminação dos recursos hídricos e do solo gerada pelo lançamento de efluentes industriais em corpos d'água tem gerado crescente preocupação por parte da sociedade, indústrias e órgãos de saneamento e fiscalização ambiental. Entre os contaminantes mais prejudiciais, encontram-se os metais pesados (Cr, Pb, Cd, Ni, Hg, Zn e Cu), considerados potencialmente tóxicos, bioacumulativos e não biodegradáveis (BURAKOV et al., 2018). Tais elementos ao serem lançados no meio ambiente, sem prévio tratamento, podem contaminar o solo, subsolo e lençóis freáticos, trazendo sérias consequências para a saúde de todos os seres vivos (LIU et al., 2007). O cromo é um dos metais pesados que tem recebido maior atenção devido à sua elevada toxicidade. O elemento pode existir em diferentes estados de oxidação, sendo o Cr(III) e o Cr(VI) os de maior estabilidade e predominância. Em sua forma trivalente, é considerado um elemento essencial para os seres vivos, atuando no controle da glicose e de lipídeos no metabolismo de mamíferos (GUIMARÃES, 2018; VINCENT, 2000; KOTAŚ e STASICKA, 2000). Por outro lado, na forma hexavalente, é nocivo aos seres vivos, sendo considerado pela Environmental Protection Agency um dos poluentes ambientais mais tóxicos ao meio ambiente e à saúde humana, com alto potencial carcinogênico e mutagênico (EPA, 1998). Devido à elevada solubilidade e à facilidade de interconversão apresentada, os órgãos ambientais de saneamento costumam definir limites para ambas as espécies químicas

(FRANGUELLI, 2018; MARKIEWICZ et al., 2015). No Brasil, a partir da criação da Resolução 357 de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), os parâmetros de lançamento de efluentes industriais em corpos d'água foram estabelecidos objetivando o não comprometimento dos ecossistemas e seres vivos. Buscando minimizar os impactos causados, limites máximos de  $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$  foram fixados para Cr(III) e Cr(VI), respectivamente (BRASIL, 2005; BRASIL, 2011).

As principais fontes de cromo em efluentes industriais são o curtimento de couro, indústrias de galvanização, tingimento têxtil, processamento de metais, produção de cimentos, tintas, pigmentos, fertilizantes agrícolas e preservantes de madeira (ALTUN e KAR, 2016) e para que os efluentes possam ser descartados no meio ambiente, torna-se necessário que a concentração seja reduzida aos níveis estabelecidos. Algumas das tecnologias para remoção de cromo e outros metais pesados em efluentes industriais incluem precipitação química, troca iônica, filtração por membrana, eletrólise, extração, adsorção e outras (WU et al., 2017). A adsorção é uma das tecnologias mais confiáveis, apresentando vantagens sobre as demais devido a seu relativo baixo custo, relativa facilidade de operação e de combinação com outras tecnologias e eficiência de depuração (BURAKOV et al., 2018; SANTHOSH et al., 2016). A adsorção empregando carvão ativado (CA) tem sido uma escolha popular em países desenvolvidos (FU e WANG, 2011). Devido à sua estrutura porosa, constituída por camadas de carbono hidrofóbico e grupos funcionais superficiais hidrofílicos, o emprego de carvão ativado, como material adsorvente, representa uma opção eficiente na remoção de metais pesados presentes em concentrações traço. Entretanto, devido ao custo envolvido na etapa de ativação do material, o emprego em grandes proporções torna-se dispendioso, limitando sua aplicação (DI NATALE et al., 2007). Além disso, muitos fatores afetam a eficiência dos adsorventes no processo de remoção de metais pesados, entre esses, pode-se citar a concentração inicial da espécie metálica, temperatura, dosagem do adsorvente, agitação, pH e tempo de contato (ENNIYA, RGHIOUI e JOURANI, 2018; BISHT et al., 2016; ELABBAS et al., 2016; KARTHIKEYAN, RAJGOPAL e LIMA ROSE MIRANDA, 2005). Dessa forma, o conhecimento das características estruturais, morfológicas e químicas dos adsorventes empregados, bem como das condições ótimas operacionais para a remoção de Cr(VI), tornam-se fundamentais para maximizar a capacidade de adsorção desses materiais, e assim, promover um tratamento mais eficiente e econômico.

A preocupação por tratamentos eficientes e econômicos encontrou, nos últimos anos, um largo campo de pesquisa relacionado à produção e aplicação de materiais adsorventes provenientes de resíduos agroindustriais (ARAMPATZIDOU e DELIYANNI, 2016). Os significativos avanços no desempenho do agronegócio, observado nas últimas décadas no Brasil, implicaram na geração de elevada quantidade desses resíduos, os quais constituem, atualmente, um grande desafio a ser superado, pois podem ser responsáveis pelo agravamento de problemas ambientais globais, como o efeito estufa, a destruição da camada de ozônio e o comprometimento da biodiversidade; além de impactos ambientais locais, como a poluição do ar e a contaminação do solo e de águas superficiais e subterrâneas (ROSA et al., 2011). Conceitos relacionados à minimização, recuperação, aproveitamento e biotransformação de resíduos são cada vez mais difundidos e necessários para a otimização do agronegócio, redução dos impactos ambientais e geração de novos produtos de alto valor agregado (COSTA FILHO et al., 2017).

Nesse contexto, o presente trabalho apresentou dois objetivos: i) determinar as condições ótimas para remoção de Cr(VI) empregando carvões ativados comerciais; ii) avaliar a eficiência na remoção de Cr(VI) empregando carvão vegetal produzido a partir da pirólise da casca de arroz, sem ativação da superfície, e traçar um paralelo com a eficiência apresentada pelos carvões ativados comerciais.

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1. MATERIAIS ADSORVENTES**

Os adsorventes empregados nesse trabalho foram:

- Carvões ativados comerciais de diferentes granulometrias, identificados por “CAP” (Carvão Ativado em Pó), CAg (Carvão Ativado Granular – grãos menores) e CAG (Carvão Ativado Granular – grãos maiores).
- Carvão vegetal de baixo custo produzido a partir da pirólise rápida da casca de arroz a 600 °C (CVA-600). O processo foi realizado em uma planta laboratorial desenvolvida pelo grupo de pesquisa de Intensificação, Modelagem, Simulação, Controle e Otimização de Processos (GIMSCOP) do Departamento de Engenharia Química da UFRGS, conforme metodologia descrita por Raymundo e Trierweiler (2015). Cabe chamar a atenção para o

fato que o material pirolisado não sofreu qualquer processo de limpeza ou de ativação em sua superfície.

## 2.2. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, MORFOLÓGICA E QUÍMICA DOS ADSORVENTES

A área superficial dos adsorventes estudados foi determinada pelo método da adsorção de nitrogênio desenvolvido por Brunauer-Emmett-Teller (BET), empregando aparelho da marca Micromeritics, modelo Tristar II 3020, no laboratório de Sólidos e Superfícies do Instituto de Química da UFRGS. O tamanho de partícula dos adsorventes foi determinado através do analisador granulométrico por difração a laser, empregando aparelho da marca Cilas, modelo 1180, no Laboratório de Termoanálise do Departamento de Engenharia de Processos da CIENTEC/RS. A morfologia e a composição química dos adsorventes foram avaliadas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à espectroscopia dispersiva de raios-x (EDS), empregando microscópio JEOL 6060, no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS.

## 2.3. CURVA ANALÍTICA PARA QUANTIFICAÇÃO DE CR(VI)

Para construção da curva analítica foram preparadas soluções de Cr(VI), com concentrações na faixa de 0,2 a 2,0 mg.L<sup>-1</sup>, a partir de uma solução estoque de dicromato de potássio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), preparada por dissolução de 0,7071 g de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> em 500 mL de água destilada. A quantificação de Cr(VI) foi realizada pelo método espectrofotométrico da 1,5-difenilcarbazida em meio ácido (APHA, 1995) empregando espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo Lambda 265. Na faixa de concentração estudada, o comportamento foi linear, sendo o coeficiente de correlação igual a 0,999. Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água destilada.

A eficiência do adsorvente frente à remoção de Cr(VI) foi estimada empregando a Eq. (1), apresentada abaixo:

$$E(\%) = [(C_o - C_e)/C_o] \times 100 \quad (1)$$

onde C<sub>o</sub> e C<sub>e</sub> (mg.L<sup>-1</sup>) representam, respectivamente, as concentrações inicial e residual (no equilíbrio) de Cr(VI).

## 2.4. ENSAIOS DE ADSORÇÃO – CARVÕES ATIVADOS COMERCIAIS

### 2.4.1. Efeito da dosagem do adsorvente

A influência da dosagem de adsorvente no processo de adsorção de Cr(VI) foi avaliada na faixa de 0,005 a 0,35 g de carvão, utilizando 50 mL de solução aquosa, com concentração inicial de 2 mg.L<sup>-1</sup> de Cr(VI) e pH 3,0. Os sistemas foram mantidos em shaker Solab, modelo SL-223, sob agitação orbital de 150 rpm, durante 2 h e temperatura de 25 °C. Após, procedeu-se à filtração, e alíquotas foram retiradas do sobrenadante para determinação da concentração residual de Cr(VI), empregando o método espectrofotométrico da 1,5-difenilcarbazida. Os ensaios foram realizados em triplicata.

#### **2.4.2. Efeito da agitação da solução**

A influência da agitação no processo de adsorção de Cr(VI) foi avaliada na faixa de 0 a 350 rpm, utilizando 50 mL de solução aquosa, com concentração inicial de 2 mg.L<sup>-1</sup> de Cr(VI), pH 3,0 e 0,2 g de carvão ativado. Os sistemas foram mantidos em shaker durante 2 h e temperatura de 25 °C. Após, procedeu-se à filtração, e alíquotas foram retiradas do sobrenadante para determinação da concentração residual de Cr(VI), empregando o método espectrofotométrico da 1,5-difenilcarbazida. Os ensaios foram realizados em triplicata.

#### **2.4.3. Efeito do pH da solução**

A influência do pH da solução no processo de adsorção de Cr(VI) foi avaliada na faixa de 0 a 10, utilizando 50 mL de solução aquosa, com concentração inicial de 2 mg.L<sup>-1</sup> de Cr(VI) e 0,2 g de carvão ativado. Os sistemas foram mantidos em shaker sob agitação orbital de 150 rpm, durante 2 h e temperatura de 25 °C. Após, procedeu-se à filtração, e alíquotas foram retiradas do sobrenadante para determinação da concentração residual de Cr(VI), empregando o método espectrofotométrico da 1,5-difenilcarbazida. Os ensaios foram realizados em triplicata.

#### **2.4.4. Efeito do tempo de contato**

A influência do tempo de contato no processo de adsorção de Cr(VI) foi avaliada, utilizando 50 mL de solução aquosa, com concentração inicial de 2 mg.L<sup>-1</sup> de Cr(VI), pH 3,0 e 0,2 g de carvão ativado. Os sistemas foram mantidos em shaker sob agitação orbital de 150 rpm, por tempos pré-determinados. Após, procedeu-se à filtração, e alíquotas foram retiradas do sobrenadante para determinação da concentração residual de Cr(VI), empregando o método espectrofotométrico da 1,5-difenilcarbazida. Os ensaios foram realizados em triplicata.

## 1.5. ENSAIOS DE ADSORÇÃO – CARVÃO VEGETAL PRODUZIDO POR PIRÓLISE (A 600 °C) DA CASCA DE ARROZ, SEM ATIVAÇÃO DA SUPERFÍCIE

### 1.5.1. Efeito da dosagem do adsorvente

Os ensaios foram realizados de forma análoga aos realizados com os carvões ativados comerciais.

### 1.5.2. Efeito do tempo de contato

Os ensaios foram realizados de forma análoga aos realizados com os carvões ativados comerciais.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, MORFOLÓGICA E QUÍMICA DOS ADSORVENTES

A Tabela 1 resume as características estruturais dos quatro adsorventes estudados.

Tabela 1. Caracterização estrutural dos adsorventes estudados.

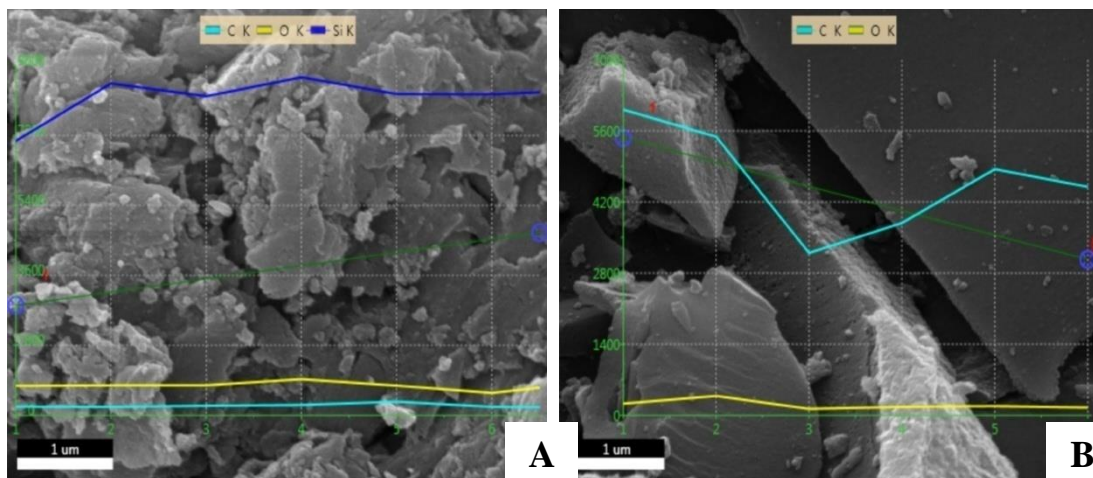
Adsorvente	Área superficial média (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volume do poro médio (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Tamanho de partícula médio (µm)
CAG	658 ± 7	0,0286 ± 0,0005	3,13 x 10 <sup>3</sup>
CAG	860 ± 7	0,212 ± 0,001	1,11 x 10 <sup>3</sup>
CAP	875 ± 7	0,301 ± 0,001	1,07 x 10
CVA-600	11,56	0,0341 ± 0,0005	4,34 x 10

Fonte: Autores.

Os resultados obtidos pela isoterma de BET evidenciaram uma elevada área superficial para os três carvões ativados comerciais, com o carvão em pó apresentando a maior área superficial, cerca de 875 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Por outro lado, a área superficial apresentada pelo carvão vegetal produzido é consideravelmente menor (cerca de 11 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), o que pode ser atribuído ao processo utilizado em sua produção. Carvões ativados são produzidos a partir da carbonização (pirólise) de matérias primas seguida de ativação, química ou física. A capacidade de adsorção de um material é determinada, basicamente, pela sua área superficial, tamanho e distribuição de poros e pela natureza dos grupos funcionais presentes em sua superfície (FOO e HAMEED, 2011). O carvão vegetal empregado nesse estudo foi produzido através da pirólise da casca de arroz, não sofrendo ativação, o que explica o baixo

valor encontrado para sua área superficial. Por outro lado, por ser oriundo da casca de arroz, apresenta-se rico em silício e oxigênio, enquanto que os carvões ativados comerciais apresentam-se ricos em carbono. Resultados da composição química, obtidos por espectroscopia dispersiva de raios-x (EDS) acoplada à microscopia eletrônica de varredura, mostrados na Figura 1, revelaram concentrações médias, em massa, de aproximadamente 70,6% em Si; 16,4% em O e 12,8% em C para o carvão vegetal produzido, e de aproximadamente, 86,1% em C e 13,9% em O para o carvão ativado em pó, não havendo diferença significativa entre os três carvões ativados comerciais estudados.

Figura 1. Microanálise química em linha para os adsorventes estudados: a) CVA-600; b) CAP.

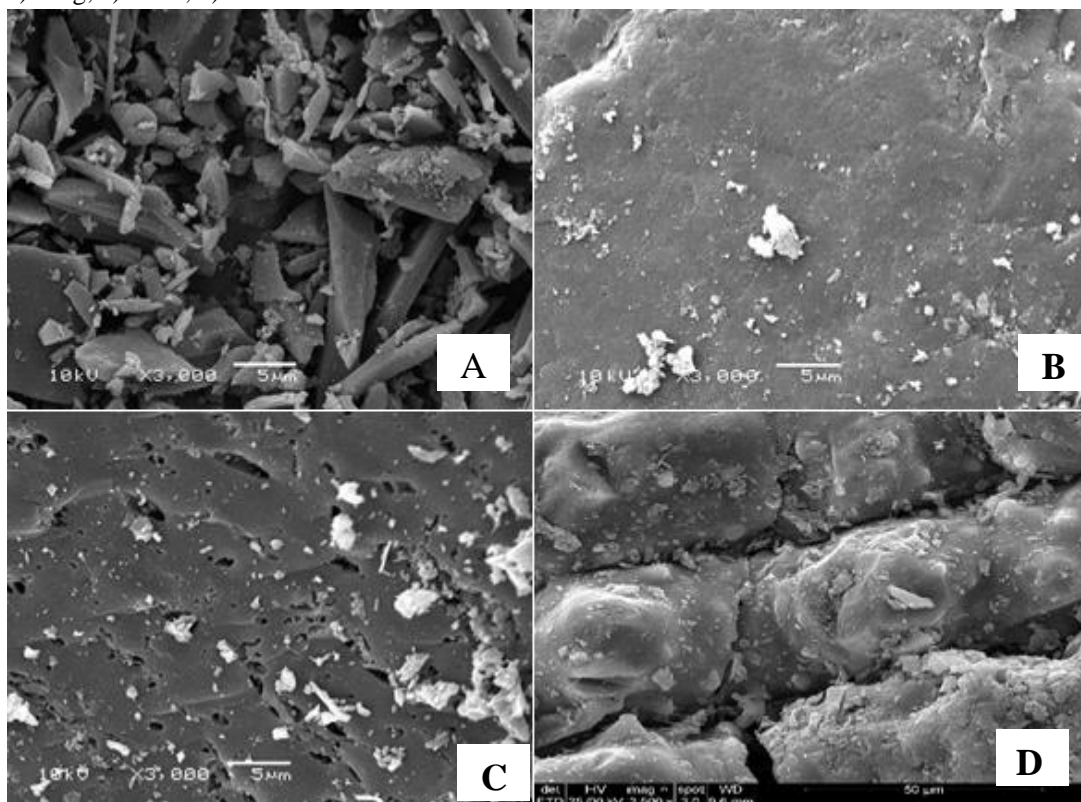


Fonte: Autores.

A Figura 2 apresenta as microscopias eletrônicas de varredura dos adsorventes estudados. Observa-se que os carvões ativados comerciais apresentam superfícies porosas, comprovada pela elevada área superficial determinada (Tabela 1), enquanto que o carvão vegetal apresenta uma superfície rugosa, desprovida de poros, comprovada pela baixa área superficial determinada (Tabela 1).



Figura 2. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para os adsorventes estudados: a) CAP; b) CAg; c) CAG; d) CVA-600. Aumento de 3.000x.



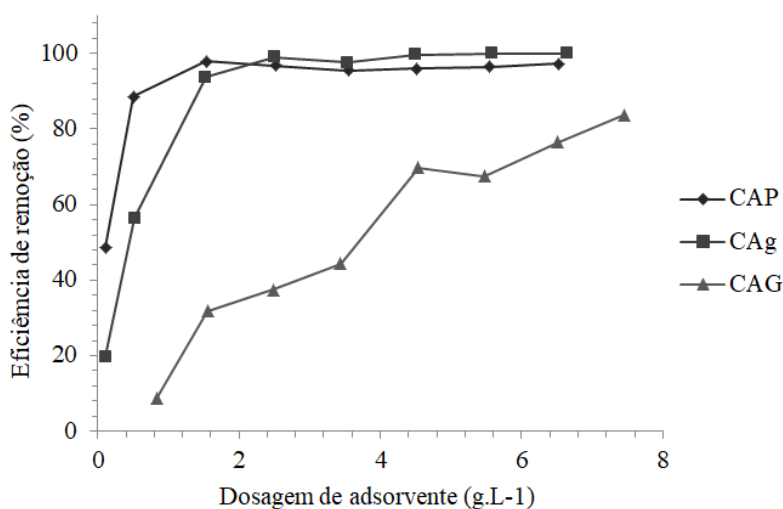
Fonte: Autores.

### 3.2. ENSAIOS DE ADSORÇÃO – CARVÕES ATIVADOS COMERCIAIS

#### 3.2.1. Efeito da dosagem do adsorvente

A dosagem de adsorvente afeta fortemente a eficiência na remoção de cromo. Os resultados experimentais obtidos (Figura 3) revelaram que a remoção de cromo aumenta à medida que a quantidade de adsorvente aumenta, atingindo um equilíbrio de ~100% na remoção com 1,5 g.L<sup>-1</sup> de adsorvente para os CAP e CAg, e um equilíbrio de ~81% na remoção com 7,8 g.L<sup>-1</sup> para o CAG, respectivamente. A eficiência de 100% atingida pelos CAP e CAg, com uma dosagem comparativamente baixa, pode ser atribuída à maior área superficial apresentada por estes, responsável pelo aumento no número de sítios ativos disponíveis. Adições crescentes superiores aos valores máximos encontrados não apresentaram efeito significativo no processo de adsorção, devido ao estabelecimento do equilíbrio entre as espécies de Cr(VI) na fase líquida e as na fase sólida. (DIAS e RIES, 2016).

Figura 3. Influência da dosagem do adsorvente na remoção de Cr(VI).

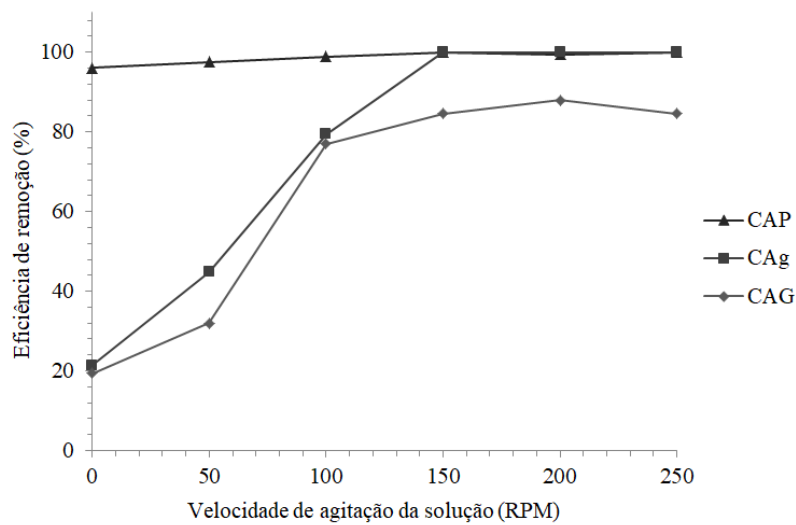


Fonte: Autores.

### 3.2.2. Efeito da agitação da solução

Os resultados obtidos mostraram que a eficiência na remoção de Cr(VI), em geral, aumenta com o aumento da velocidade de agitação da solução (Figura 4). Tal comportamento pode ser atribuído ao aumento no grau de interações entre os íons presentes na solução e os sítios de adsorção existentes no adsorvente. Constatou-se que os CAg e CAG alcançaram um equilíbrio de 100% na remoção a partir de 150 rpm de agitação, enquanto que para o CAP, a agitação da solução não apresentou influência na remoção de Cr(VI), alcançando 100% mesmo em solução totalmente estagnada. Esse comportamento pode ser atribuído ao reduzido tamanho de partícula apresentado pelo carvão ativado em pó (10,7  $\mu\text{m}$ ), responsável pela formação de uma suspensão, a qual favorece à maximização nas interações entre a superfície do adsorvente e os íons em solução. Os carvões granulares (tamanhos de partícula entre 3000 e 1000  $\mu\text{m}$ ), contudo, não formam suspensões, necessitando que a solução seja agitada constantemente para aumentar o grau de interação entre a superfície dos mesmos e os íons em solução. (DIAS e RIES, 2016).

Figura 4. Influência da velocidade de agitação da solução na remoção de Cr(VI).

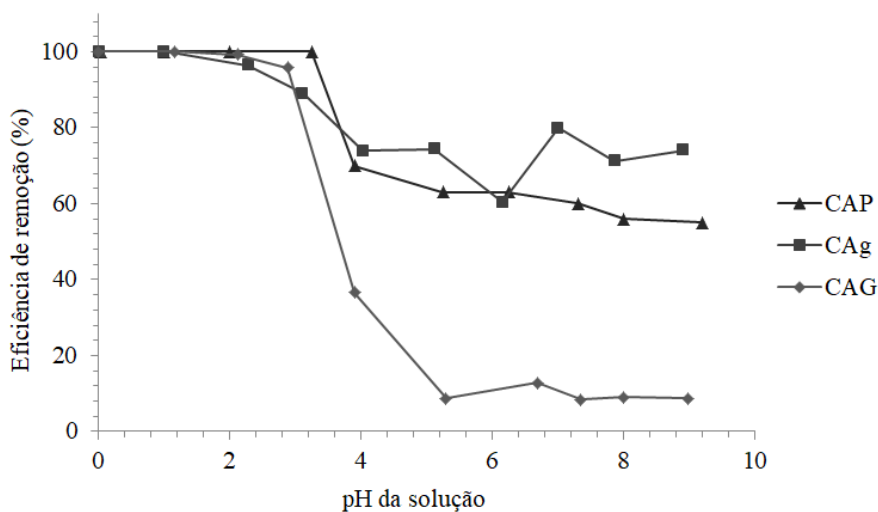


Fonte: Autores.

### 3.2.3. Efeito do pH da solução

O pH da solução apresenta um importante papel no processo de adsorção, pois determina a especiação química do elemento na solução, assim como a carga superficial do adsorvente. Os resultados obtidos demonstraram um comportamento semelhante para os três carvões ativados estudados (Figura 5), com a eficiência na remoção de Cr(VI) aumentando à medida que o pH da solução diminuiu, alcançando 100% de remoção a partir do pH 3,0. (DIAS e RIES, 2016).

Figura 5. Influência do pH da solução na remoção de Cr(VI).

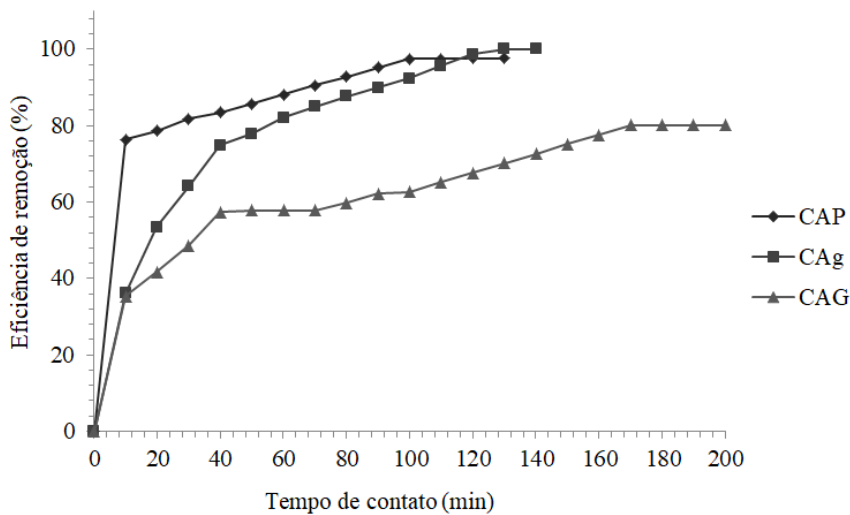


Fonte: Autores.

### 3.2.4. Efeito do tempo de contato

Relevantes informações foram obtidas através da realização deste ensaio, conforme ilustra a Figura 6. Dos carvões ativados estudados, o carvão que melhor resultado apresentou foi o CAP, atingindo 80% na remoção do cromo em aproximadamente 10 minutos. E com cerca de 100 minutos, CAP e CAg atingiram 100% na remoção. Por outro lado, o CAG (constituído por grãos maiores) necessitou de 180 minutos para alcançar um valor máximo de 80% na remoção: um intervalo de tempo elevado para uma remoção 20% inferior. (DIAS e RIES, 2016).

Figura 6. Influência do tempo de contato na remoção de Cr(VI).



Fonte: Autores.

### 3.3. ENSAIOS DE ADSORÇÃO – CARVÃO PRODUZIDO POR PIRÓLISE (A 600 °C) DA CASCA DE ARROZ

A Tabela 2 apresenta a eficiência de remoção de Cr(VI) apresentada pelos diferentes materiais adsorventes estudados.

Tabela 2. Eficiência de remoção apresentada pelos diferentes materiais adsorventes estudados em termos da dosagem do adsorvente e do tempo de contato da solução com o adsorvente.

Adsorvente	Dosagem adsorvente (g.L <sup>-1</sup> )	de Tempo de contato (min)	de Eficiência de remoção (%)
CAP	4,0	100	100
CAG	4,0	120	100
CAG	4,0	180	78,1
CVA-600	4,0	180	83,8
CVA-600	3,4	180	85,5

Fonte: Autores.

### 3.3.1. Influência da dosagem do adsorvente

Os valores experimentais apresentados na tabela 2 demonstram que cerca de 4,0 g.L<sup>-1</sup> dos carvões ativados CAP e CAG removeram 100% de Cr(VI) em 100 e 120 minutos, respectivamente. Por outro lado, o carvão ativado CAG, em 180 minutos, removeu apenas cerca de 78,1%, para a mesma dosagem. O carvão vegetal produzido a partir da pirólise da casca do arroz (a 600 °C) removeu cerca de 85,5% e 83,8% de Cr(VI), em 180 minutos, com dosagens de 3,4 e 4,0 g.L<sup>-1</sup>, respectivamente. Tais resultados demonstram: i) dosagens superiores a 3,4 g.L<sup>-1</sup> não são significativamente eficientes na remoção de Cr(VI), correspondendo esse valor à concentração crítica de adsorvente a ser empregada para a remoção máxima de Cr(VI) nas melhores condições previamente determinadas para os carvões ativados; ii) o excelente desempenho do carvão vegetal produzido, principalmente se comparado à simplicidade do processo de produção empregado em relação ao carvão ativado comercial.

### 3.3.2. Efeito do tempo de contato

Os valores apresentados na tabela 2 revelam que o carvão vegetal empregado na dosagem de 4,0 g.L<sup>-1</sup> removeu cerca de 83,8% de Cr(VI) em 180 minutos, enquanto que o CAP e o CAG removeram 100% em cerca de 100 e 120 minutos, respectivamente. O CAG, por outro lado, demandou 180 minutos para remover cerca de 78,1%. Comparado com os

carvões de maior área superficial estudados (CAP e CAg), o carvão vegetal produzido demandou um tempo de interação maior para uma remoção de Cr(VI) inferior a 100%. Por outro lado, o desempenho superior apresentado em relação ao carvão granular de menor área superficial demonstra a eficiência do material produzido. Menores tempos de interação (cerca de 120 minutos) foram obtidos somente após lavagens ácidas realizadas com o material produzido após a pirólise da casca de arroz (resultados não mostrados nesse trabalho).

#### 4 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos nesse trabalho, conclui-se que:

- Os carvões ativados comerciais estudados apresentaram elevado desempenho na remoção de cromo hexavalente presente em soluções aquosas sintéticas diluídas;
- Incrementos na dosagem do adsorvente, no tempo de contato e na agitação da solução, assim como, reduções no tamanho de partícula do adsorvente e no pH da solução acentuaram as propriedades de adsorção dos carvões ativados comerciais estudados, contribuindo para um tratamento mais eficiente e de menor custo;
- O carvão vegetal produzido a partir da pirólise (a 600 °C) da casca de arroz apresentou resultados promissores, alcançando eficiência elevada e similar à exibida pelos carvões ativados comerciais estudados, demonstrando a relevância do trabalho no que tange a aplicação de um material adsorvente eficiente e de baixo custo para remoção de Cr(VI) em soluções sintéticas diluídas, produzido a partir de um resíduo agroindustrial de elevado impacto ambiental.

#### AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Jorge Otávio Trierweiler, líder do Grupo de Pesquisa Intensificação, Modelagem, Simulação, Controle e Otimização de Processos (GIMSCOP) do Departamento de Engenharia Química da UFRGS, pelas amostras de carvão vegetal.
- Ao Laboratório de Termoanálise do Departamento de Engenharia de Processos da CIENTEC/RS - Unidade em Cachoeirinha/RS, pela realização das análises granulométricas;
- Ao Prof. Edilson Valmir Benvenutti, responsável pelo Laboratório de Sólidos e Superfícies do Instituto de Química da UFRGS, pela realização das análises de área superficial.
- Ao Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS, pela realização das microscopias eletrônicas de varreduras e microanálises químicas.

**REFERÊNCIAS**

ALTUN, T.; KAR, Y. Removal of Cr(VI) from aqueous solution by pyrolytic charcoals. **New Carbon Materials**, v. 31, n. 5., p. 501-509, 2016.

American Public Health Association (APHA). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19 ed. Washington, EUA, 1995.

ARAMPATZIDOU, A. C.; DELIYANNI, E. A. Comparison of activation media and pyrolysis temperature for activated carbons developed by pyrolysis of potato peels for effective adsorption of endocrine disruptor bisphenol-A. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 466, p. 101-112, 2016.

BRASIL. Resolução 357 de 17 de março de 2005. CONAMA. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes [...]. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 17 jan. 2019.

BRASIL. Resolução 430 de 13 de maio de 2011. CONAMA. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005 [...]. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 17 jan. 2019.

BURAKOV, A. E.; EVGENY, V. G.; BURAKOVA, I. V.; KUCHEROVA, A. E.; AGARWAL, S.; TKACHEV, A. G.; GUPTA, V. K. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. **Ecotoxicological and Environmental Safety**, v. 148, p. 702-712, 2018.

BISHT, R.; AGARWAL, M.; SINGH, K. Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: a review. **Journal of Water Reuse and Desalination**, v. 7 (4), p.387-419, 2016.

COSTA FILHO, D. V.; SILVA, A. J.; SILVA, P. A. P.; SOUSA, F. C.; **Aproveitamento de resíduos agroindustriais na elaboração de subprodutos**. II Congresso Internacional das Ciências Agrárias – COINTER – PDVAgro 2017.

DIAS, G.I.; RIES, L.A.S. Remoção de cromo (VI) a partir de soluções aquosas diluídas empregando carvão ativado, In: **Livro de Resumos**. VI SIEPEX - Salão Integrado de Ensino, Pesquisa e Extensão - UERGS, 2016, Bagé - RS.

DI NATALE, F.; LANCIA, A.; MOLINO, A.; MUSMARRA, D. Removal of chromium ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon and char. **Journal of Hazardous Materials**, v. 145, p. 381-390, 2007.

ELABBAS, S.; MANDI, L.; BERREKNIS, F.; PONS, M. N.; LECLERC, J. P.; QUAZZANI, N. Removal of Cr(III) from chrome tanning wastewater by adsorption using two natural carbonaceous materials: eggshell and powdered marble. **Journal of Environmental Management**, v. 166, p. 589-595, 2016.

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.

EPA - **U.S. Environmental Protection Agency**. Toxicological review of hexavalent chromium. Washington, DC, 1998.

FOO, K. I.; HAMEED, B. H. Preparation and characterization of activated carbon from sunflower seed oil residue via microwave assisted  $K_2CO_3$  activation. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 9794–9799, 2011.

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

FRANGUELLI, F.P. **Potencial e cinética de adsorção de cromo hexavalente por fibra de coco in natura (Cocos nucifera)**. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de



Campinas. Faculdade de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Campinas, 2018.

GUIMARÃES, A.P.N. **Determinação dos teores de cromo e manganês as frações bioacessíveis de suplementos alimentares.** Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Juiz de Fora. Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. Juiz de Fora, 2018.

KARTHIKEYAN, T.; RAJGOPAL, S.; LIMA ROSE MIRANDA. Chromium (VI) adsorption from aqueous solution by Hevea brasiliensis sawdust activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. B125, p. 192-199, 2005.

KOTAŠ, J.; STASICKA, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. **Environmental Pollution**, v. 107, n. 3, p. 263-283, 2000.

LIU, S. X.; CHEN, X.; CHEN, X. Y.; LIU, Z. F.; WANG, H. I. J. Activated carbon with excellent chromium (VI) adsorption performance prepared by acid-base surface modification. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, p. 315-319, 2007.

MARKIEWICZ, B. et al. Chromium and its speciation in water samples by HPLC/ICP-MS–technique establishing metrological traceability: a review since 2000. *Talanta*, v. 132, p. 814-828, 2015.

RAYMUNDO, L. M.; TRIERWEILER, J. O. Pirólise rápida de casca de arroz. **XIV Oktoberforum – PPGEQ. Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, p. 1-8, 2015.

ROSA, M.F.; SOUZA FILHO, M.S.M.; FIGUEIREDO, M.C.B.; MORAIS, J.P.S.; SANTAELLA, S.T.; LEITÃO, R.C. **Valorização de Resíduos da Agroindústria.** II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais – II SIGERA. Foz do Iguaçu, PR. v.1 – palestras, p.98-105, 2011.

## **Brazilian Journal of Development**

SANTHOSH, C.; VELMURUGAN, V.; JACOB, G.; JERONG, S. K.; GRACE, A. N.; BHATNAGAR, A. Role of nanomaterials in water treatment applications: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 206, p. 1116-1137, 2016.

VINCENT, J. B. The biochemistry of chromium. **The Journal of Nutrition**, v. 130, n. 4, p. 715-718, 2000.

WU, Y.; MING, Z.; YANG, S.; FAN, Y.; FANG, P.; SHA, H.; CHA, L. Adsorption of hexavalent chromium onto Bamboo Charcoal grafted by Cu<sup>2+</sup> -N-aminopropylsilane complexes: Optimization, kinetic, and isotherm studies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 46, p. 222-233, 2017.