

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Bioadsorção de Cromo (III) utilizando carvão da Pachira Aquatica Aubl.

AUTORES:

Joemil Oliveira de Deus Junior, Karine Fonseca Soares de Oliveira, Maria Antônia Cavalcante de Oliveira, Darliane Santos Relva, Renata Martins Braga.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

BIOADSORÇÃO DE CROMO (III) UTILIZANDO CARVÃO DA PACHIRA AQUATICA AUBL.

Abstract

Produced water is the largest effluent generated during oil extraction, being a complex mixture of organic and inorganic substances in high concentrations. Heavy metals offer great risks to the environment due to their ability to accumulate along the food chain causing public health problems and severe damage to the ecosystem. Biosorption has been gaining ground in the literature for using agro-industrial and forestry residues as bioadsorbents, a sustainable way of treating effluents, being able to capture various contaminants present in a fluid phase without using chemical additives, making the technology cheap, effective, simple and with regeneration capacity of the saturated biosorbent. Thus, in this work, a charcoal was developed from *Pachira Aquatica* Aubl to be applied as a biosorbent in the removal of chromium ions in a synthetic effluent composed of several metallic ions. Charcoal was characterized by analytical techniques such as: immediate analysis, Boehm titration, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Scanning Electron Microscopy (SEM) to identify the surface properties of charcoal. Then, the material was subjected to adsorption tests in a finite bath to determine the influence of the biosorbent mass and the contact time on the removal of Cr(III) in a multielement solution. The adsorption kinetics and the equilibrium isotherm were evaluated by some mathematical models available in the literature. The FTIR and the Boehm Titration showed the presence of organic functional groups, as well as pores and porous channels on the surface of the coal through the SEM, contributing to the mass transfer and the interaction between the biosorbent and the fluid. These properties favor the adsorption process between metals such as chromium in aqueous solution and the surface of the biosorbent. The percentage of removal of Cr(III) ions in solution was greater than 89% for dosages of 10 g/L of biosorbent and 100% for dosages above this value. The equilibrium time found was 300 minutes for the kinetics experiments and the experimental data were better suited to the intraparticle diffusion model. While for the isotherm, the Langmuir model obtained the best correlation, showing that the adsorption probably occurs in a monolayer and with a limited number of sites. Therefore, CPA charcoal is effective to remove about 40 ppm of chromium ions in multi-element effluents such as produced water.

Introdução

No processo produtivo do petróleo diversos rejeitos são gerados, dentre eles, a água produzida (AP) que é trazida à superfície em grandes volumes durante todas as etapas do processo de produção. Sendo este subproduto responsável pelo maior fluxo de resíduos da indústria petrolífera, ele tem em sua constituição alto grau de salinidade, contaminantes (orgânicos e inorgânicos), elevada concentração de metais pesados, materiais radioativos, dentre outras substâncias que são nocivas para a saúde humana e geram impactos ambientais (CHAUDHARY, et al. 2019; OLIVEIRA et al., 2021).

Os metais pesados em específico são de extrema preocupação quando encontrados em grandes quantidades no meio ambiente. Devido ao seu alto número atômico e massa molar, a capacidade acumulativa se torna elevada, prejudicando fauna, flora, recursos hídricos, solos, e consequentemente os seres humanos (AKSHITHA et al., 2022). O cromo é um dos metais encontrados na água produzida e, quando absorvido por seres vivos, ele pode ter resultados carcinogênicos ou tóxicos levando a problemas de saúde pública e ambientais (AGARWAL et al., 2020). Desta forma, visando a diminuição dos impactos ambientais com o descarte destes resíduos, é inevitável que sejam realizados tratamentos para diminuir a concentração de tais substâncias nocivas no efluente.

A biadsorção é um dos processos de tratamento de efluentes que vem ganhando cada vez mais destaque, devido ao seu baixo custo, alto desempenho, baixo impacto ambiental e capacidade de regeneração do bioadsorvente. Ela consiste na adesão das moléculas contaminantes na superfície do sólido e tem se mostrado promissora para remoção de metais pesados utilizando materiais de fácil obtenção e renováveis, como os resíduos agrícolas (MESIAS et al., 2022). Sendo assim, este trabalho tem como objetivo desenvolver e testar um bioadsorvente a partir da *Pachira Aquatica* Aubl. para a remoção de íons de cromo (III) em efluentes sintéticos complexos que simulem as condições da água produzida.

Metodologia

- **Síntese do bioadsorvente**

As cascas dos frutos de *Pachira Aquatica* Aubl. foram coletadas na zona urbana de Natal (RN), limpas e secas. Em seguida, a biomassa foi carbonizada a uma temperatura de 450 °C, com taxa de aquecimento de 2 °C/min por 60 min. O carvão resultante foi triturado e peneirado na faixa granulométrica entre 0,300 mm e 0,834 mm. O material foi lavado e seco naturalmente por 24 h, então foi obtido o carvão bioadsorvente proveniente da casca da *Pachira Aquatica* chamado de CPA.

- **Caracterização do bioadsorvente**

A determinação da análise imediata foi baseada nas ASTMs E871-82, E1755- 01, E872-82 e E870-82 para obtenção dos percentuais de umidade, cinzas, voláteis e carbono fixo presentes nas amostras de biomassa desses valores. A titulação de Boehm foi realizada seguindo a metodologia adaptada de ROCHA (2014) em que 1,0 g do CPA foi adicionada em soluções padrão de HCl (0,1 mol/L), NaOH (0,1 mol/L), Na₂CO₃ (0,05 mol/L), NaHCO₃ (0,05 mol/L) em recipientes separados e colocando-os sob agitação por 24h em temperatura ambiente numa mesa agitadora. Por fim, foi realizada a filtração e os sobrenadantes foram titulados com as soluções de NaOH (0,1 mol/L) e HCl (0,1 mol/L). A Espectroscopia do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi realizada para identificar grupos funcionais presentes na superfície do bioadsorvente por um espectrofotômetro de infravermelho da Shimadzu IRPrestige-21, na região entre 4000 e 400 cm⁻¹, por transmitância utilizando pastilha de KBr. O perfil morfológico da superfície do bioadsorvente foi obtido através de Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV, da Hitachi TM-3000 operando em 15,0 kV e com escala de ampliação entre 15 e 3000x.

- **Adsorção em banho finito**

Já os testes de adsorção de íons Cr³⁺ foram realizados em banho finito através do estudo da massa de bioadsorvente adicionada e do tempo de contato sólido/líquido. Foram produzidas soluções sintéticas multielementares para simular as condições complexas da água produzida, sendo preparadas a partir da dissolução sais Cr(NO₃)₃·9H₂O (Sigma-Aldrich, 99%), Pb(NO₃)₂ (VETEC, 99%), Cu(NO₃)₂·6H₂O (VETEC, 99%), Ni(NO₃)₂·9H₂O (VETEC, 99%) e Zn(NO₃)₂·6H₂O (Sigma-Aldrich, 99%). O estudo da massa foi realizado pesando separadamente 0,1 g, 0,2 g, 0,3 g, 0,4 g, 0,5 g, 0,6 g, 0,7 g, 0,8 g, 0,9 g, 1,0 g, 1,2 g, 1,4 g de CPA em Erlenmeyers de 125 mL e depois adicionados 50 mL de efluente sintético contendo cerca de 40 ppm de íons Cr³⁺. Os frascos foram fechados e colocados sob agitação, mesa agitadora TECNAL TE-420, por 180 minutos. Posteriormente, foi realizada a separação sólido-líquido através de filtração e a concentração residual de íons Cr³⁺ no sobrenadante foi direcionado para análise em um Espectrofotômetro de Absorção Atômica (EAA) Shimadzu AA_6300 com atomização por chama.

O estudo do tempo foi realizado pesando 0,3 g de CPA em Erlenmeyers de 125 mL e adicionados 50 mL de efluente sintético com 40 ppm de íons de cromo (III). Os recipientes foram selados e colocados sob agitação a 150 rpm, as alíquotas foram retiradas em 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240 e 300 min. Em seguida, as amostras foram filtradas e o sobrenadante foi direcionado para análise da concentração residual de íons Cr^{3+} no EAA.

• Estudo da adsorção

Os dados experimentais de concentração residual dos íons de cromo foram utilizados para calcular a capacidade adsortiva (mg/g) do bioadsorvente e então aplicados nos modelos teóricos de isoterma de adsorção e cinética de adsorção. Para a isoterma, foram utilizados os modelos de Langmuir e Freundlich em suas formas linearizadas. Enquanto para a cinética os dados experimentais foram comparados com os modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e de difusão intrapartícula. As equações utilizadas estão mostradas no Quadro 1.

Capacidade adsortiva $q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$	Modelo de Langmuir $\frac{C_e}{q} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{\max}}$	Modelo de Freundlich $\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$
Modelo de Pseudoprimera ordem $q = q_e (1 - \exp(-k_1 t))$	Modelo de Pseudosegunda ordem $q = \frac{k_2 t q_e^2}{1 + k_2 t q_e}$	Modelo de Difusão Intrapartícula $q = k_d \times t^{0.5} + C$

Quadro 1 – Equações de modelos teóricos de isoterma e cinética de adsorção utilizados.

Resultados e Discussão

As micrografias obtidas no MEV, Figura 1, foi possível observar a heterogeneidade da superfície do CPA, a presença de poros e canais porosos de diversos tamanhos e distribuídos irregularmente. A porosidade e a área superficial são características consideradas importantes para os processos de adsorção (NASCIMENTO et al., 2020). A formação dos poros na superfície do carvão está associada com a degradação provocada pelo aumento da temperatura durante a carbonização, uma vez que ocorre a perda de compostos voláteis e de água (LI et al., 2017).

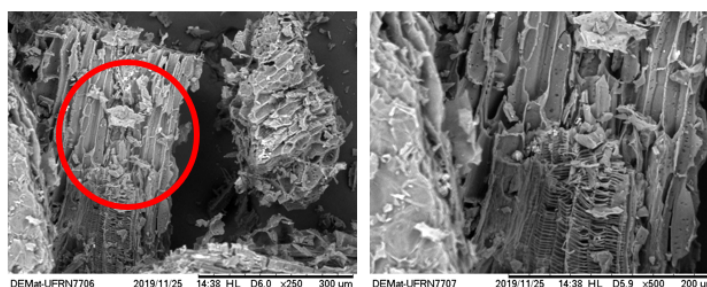


Figura 1 – Micrografias do bioadsorvente CPA nas ampliações x250 e x500.

A análise imediata mostrou que o CPA apresenta mais da metade da sua composição em carbono fixo (51,03%), sendo a outra metade dividida entre voláteis (25,59%), cinzas (15,91%) e umidade (7,47%), assim como mostra a Figura 2a. Dessa, forma fica evidenciada a presença

significativa de compostos inorgânicos e orgânicos (cinzas, voláteis e carbono fixo) que são importantes para provocar forças físicas que resultam em interações adsorbato/adsorvente favoráveis para a adsorção (HOKKANEN et al., 2016).

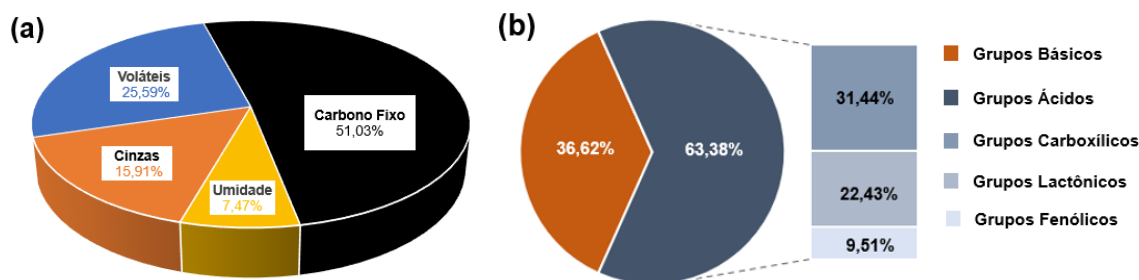


Figura 2 – Resultados da análise imediata (a) e da titulação de Boehm (b) para o CPA.

Os resultados obtidos para a titulação de Boehm, mostrados na Figura 2b, apontaram que a concentração total de grupos básicos na superfície do CPA representou cerca de 36,62% do total, sendo menor do que o total de grupos ácidos (63,38%). A predominância da concentração de grupos ácidos está associada com a sua grande concentração em compostos lignocelulósicos e também com a sua faixa de temperatura de degradação, que inicia após 500 °C, acima da temperatura utilizada durante a carbonização para produção do CPA (ROCHA, 2014).

A Figura 3 mostra o perfil de infravermelho do bioadsorvente, que apresenta caráter bastante complexo devido a presença dos biopolímeros celulose, hemicelulose e lignina em sua composição. Foram identificadas bandas que sugerem a presença de grupos funcionais como os fenóis (3500 – 3400 cm^{-1}), ácidos carboxílicos (3500-3400 cm^{-1} , 1700-1600 cm^{-1}), alifáticos (3000-2700 cm^{-1}) e aromáticos (1800-1100 cm^{-1} , 900-500 cm^{-1}) na superfície do CPA (MORADI-CHOGHAMARANI et al., 2019; NERIS et al., 2019). A presença desses grupos funcionais é considerada um bom indicativo para a adsorção de metais, uma vez que eles agem como sítios ativos que contribuem positivamente para a captura desses contaminantes (OLIVEIRA et al., 2021). Dessa forma, os resultados corroboram com a titulação de Boehm, onde foi apontada a presença de grupos carboxílicos, fenólicos e lactônicos em concentrações significativas na superfície do material.

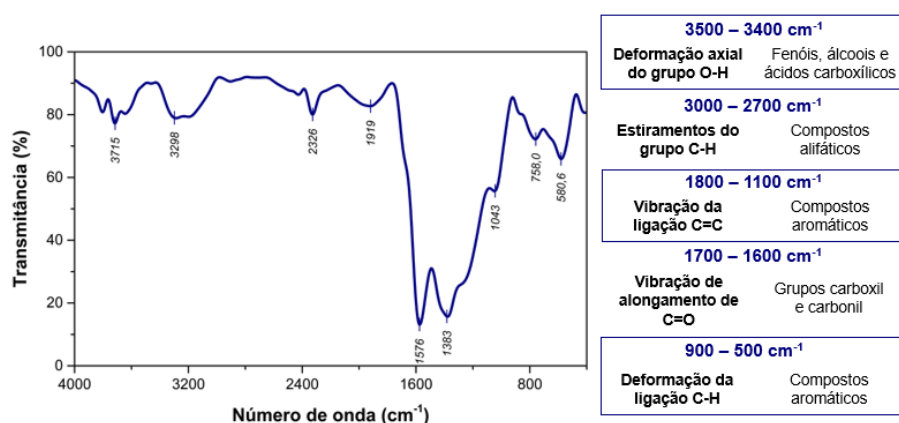


Figura 3 – Espectro de infravermelho do CPA.

Foram realizados os testes de adsorção para estudar o efeito da variação de massa de bioadsorvente adicionada e do tempo de contato no percentual de remoção de íons Cr^{3+} . A Figura 4

mostra o percentual de remoção do metal em função do da massa de bioadsorvente (g) e também em função do tempo de contato adsorvente/adsorbato (min). É possível notar que a partir da massa de 0,6 g (12 g de bioadsorvente por litro de solução) de CPA adicionada ao meio, o percentual de remoção atinge 100%, sendo este o ponto ótimo encontrado na curva, uma vez que a partir daí o aumento da massa não acarreta em nenhum ganho na remoção do contaminante. Em contrapartida, na avaliação do tempo de contato, é importante notar que o percentual máximo de remoção atingido foi de 69,43% para 300 minutos. Ambas as curvas apresentam caráter crescente, e o tempo de equilíbrio do sistema foi atingido em 300 minutos.

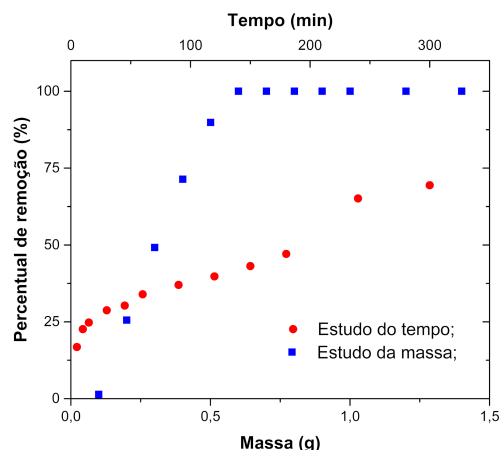


Figura 4 – Percentual de remoção de íons de cromo em função do tempo (min) e da massa (g).

A Figura 5 mostra os dados experimentais da isoterma de adsorção sendo comparados com os modelos linearizados de Langmuir (a) e Freundlich (b). O modelo de Langmuir obteve melhor correlação, com R^2 de 0,9830, enquanto o modelo de Freundlich apresentou coeficiente de correlação de apenas 0,5819. O valor máximo de capacidade adsorptiva obtido na equação de Langmuir foi de 3,0030 mg/g, estando muito próximo do obtido experimentalmente que foi de 3,77 mg/g. A correspondência dos dados obtidos experimentalmente com esse modelo sugere que a adsorção ocorre em monocamada, com um número limitado de sítios ativos de energia equivalente e que podem comportar apenas uma molécula adsorvida.

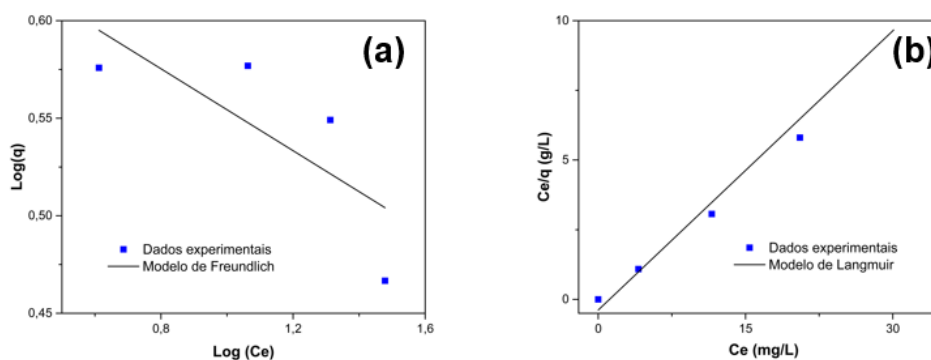


Figura 5 – Correlação entre os dados experimentais para os modelos de Langmuir (a) e Freundlich (b).

A Figura 6 mostra os dados experimentais em comparação com os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula. Dentre os três modelos estudados o difusão intrapartícula apresentou o melhor coeficiente de correlação com 0,9411, seguido pelo de pseudo segunda ordem ($R^2=0,7319$) e pseudo primeira ordem ($R^2=0,5980$). Dessa forma, pode-se inferir que o mecanismo determinante para a velocidade do processo de adsorção é a difusão intrapartícula, sendo a espessura da camada limite calculada através do parâmetro C da equação, com o valor aproximado de 0,6420 mg/g. Como esse coeficiente linear (C) não é nulo, então o processo de difusão intra filme é quem controla o processo, ao invés da difusão intra poro.

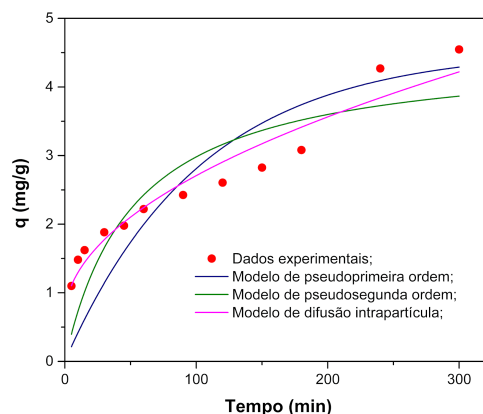


Figura 6 – Dados experimentais aplicados aos modelos cinéticos de adsorção.

Conclusões

O bioadsorvente CPA foi preparado a partir de um resíduo do fruto da *Pachira Aquatica* Aubl. agregando, assim, valor comercial a este subproduto agroflorestal. A sua caracterização através de análise imediata, titulação de Boehm e análise do infravermelho (FTIR) mostraram que existem compostos orgânicos (fenóis, ácidos carboxílicos e carbonilas) e inorgânicos (minerais) presentes no CPA que são favoráveis para a interação adsorvato/adsorvente e podem atuar como sítios ativos no processo de adsorção. Assim como as micrografias evidenciaram a presença de poros e canais porosos na superfície do material, que também contribuem para o processo de remoção de metais. Já os testes de adsorção em banho finito mostraram que o bioadsorvente foi capaz de remover completamente cerca de 40 ppm de Cr^{3+} em solução multielementar, para dosagens acima de 12 g/L de bioadsorvente, e o tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio foi de 300 minutos. Dessa forma, o bioadsorvente se mostrou eficaz na remoção de íons de cromo de efluentes aquosos complexos, se tornando uma alternativa de baixo custo e biodegradável para ser utilizada frente aos adsorventes comerciais.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP, do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES). Os autores também agradecem ao LabTam, Petrobras e UFRN por todo o apoio para o desenvolvimento desta pesquisa.

Referências Bibliográficas

AGARWAL, Ankita *et al.* A review on valorization of biomass in heavy metal removal from wastewater. **Journal Of Water Process Engineering**, [S.L.], v. 38, p. 101602, dez. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101602>.

AKSHITHA, Vignesh *et al.* Evaluation of heavy metal contamination and human health risk using geo-statistical techniques in selected shallow hard rock aquifers of southwest India. **Groundwater For Sustainable Development**, [S.L.], v. 19, p. 100812, nov. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gsd.2022.100812>.

CHAUDHARY, Binod K. *et al.* Spatial variability of produced-water quality and alternative-source water analysis applied to the Permian Basin, USA. **Hydrogeology Journal**, [S.L.], v. 27, n. 8, p. 2889-2905, 19 nov. 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10040-019-02054-4>.

HOKKANEN, Sanna *et al.* A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. **Water Research**, [S.L.], v. 91, p. 156-173, mar. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.008>.

LI, Hongbo *et al.* Mechanisms of metal sorption by biochars: biochar characteristics and modifications. **Chemosphere**, [S.L.], v. 178, p. 466-478, jul. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.072>.

MESIAS, Grace García *et al.* Utilización de subproductos agroindustriales para la bioadsorción de metales pesados. **Studies In Environmental And Animal Sciences**, [S.L.], v. 3, n. 3, p. 1590-1611, 2 set. 2022. South Florida Publishing LLC. <http://dx.doi.org/10.54020/seasv3n3-022>.

MORADI-CHOGHAMARANI, Farzad *et al.* Determining organo-chemical composition of sugarcane bagasse-derived biochar as a function of pyrolysis temperature using proximate and Fourier transform infrared analyses. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, [S.L.], v. 138, n. 1, p. 331-342, 2 abr. 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-019-08186-9>.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do *et al.* ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais. E-book. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267>.

NERIS, Jordan Brizi *et al.* Evaluation of single and tri-element adsorption of Pb²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ ions in aqueous solution on modified water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) fibers. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 7, n. 1, p. 102885, fev. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2019.102885>.

OLIVEIRA, Karine Fonseca Soares de *et al.* Cashew nut shell (*Anacardium occidentale* L) charcoal as bioadsorbent to remove Cu²⁺ and Cr³⁺. **Research, Society And Development**, [S.L.], v. 10, n. 2, p. 1-18, 1 fev. 2021. Research, Society and Development. <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v10i2.12238>.

ROCHA, Pablo Diniz. **Avaliação comparativa de tratamentos termo-químicos visando a produção de absorvente a partir de resíduos agroindustriais para remoção de fenol em soluções aquosas**. 2014. 146 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia Mecânica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.