



Biocarvão dopado com ZnCl_2 para a adsorção de Cr^{6+} : estudos preliminares para tratamento de efluentes da indústria metalúrgica

Luiza C. B. Pascoal¹, André M. Caldeira¹, Jussara A. O. Cotta^{1*}, Chinedum C. Anyika(PQ)^{2,3}, Filipe G. Fagundes¹, Augusto C. S. Bezerra⁴, Alan R. T. Machado^{1,2**}

¹Departamento de Ciências Exatas, Universidade do Estado de Minas Gerais, João Monlevade, Minas Gerais, 35930-314, Brazil

²Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais, Universidade do Estado de Minas Gerais, Frutal, Minas Gerais, 38202-436, Brazil

³Department of Soil Science and Land Management, Federal University of Technology, Minna, PMB 65 Minna, Nigeria

⁴Departamento de Engenharia de Transportes, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Minas Gerais, 30421-169, Brazil.

RESUMO

RESUMO - A contaminação de efluentes industriais por metais da galvanoplastia é um desafio significativo. Embora existam soluções para a remoção de íons metálicos, elas são limitadas por altos custos e baixa eficiência. A adsorção é uma técnica eficaz para remover metais de soluções aquosas, utiliza materiais sólidos com alta porosidade e área superficial específica. Neste contexto, o biocarvão, material carbonáceo obtido pela pirólise de biomassa residual, destaca-se como uma alternativa promissora, embora ainda pouco explorada, no tratamento de efluentes da indústria metalúrgica. Para contribuir com essa lacuna de pesquisa, este trabalho tem como objetivo avaliar a capacidade adsorviva do biocarvão produzido a partir do bagaço de cana-de-açúcar e ativado com cloreto de zinco na remoção de íons cromo (VI), investigando o efeito da temperatura final de pirólise sobre suas propriedades de adsorção. O biocarvão foi produzido em um forno de tambor duplo com aquecimento entre 350 °C e 500 °C por 3 horas. Para a ativação, o biocarvão foi impregnado com solução de ZnCl_2 e aquecido em mufla sob atmosfera de nitrogênio em diferentes temperaturas. As amostras foram caracterizadas por MEV, EDS e adsorção de nitrogênio. As amostras foram submetidas a testes de adsorção de Cr(VI) por meio de experimentos de cinética de adsorção. A concentração de Cr(VI) foi monitorada por meio do método da difenilcarbazida, utilizando espectrofotometria UV-Vis. Os resultados mostraram que o aumento da temperatura de pirólise resultou em estruturas mais ordenadas e compactas, com poros menores, dessa maneira esse efeito foi mais pronunciado no $\text{SBdZnCl}_2@1000$. No teste de adsorção de Cr(VI) , o $\text{SBdZnCl}_2@800$ apresentou a maior capacidade adsorviva, sugerindo que, além da área superficial, a presença de Zn no biocarvão pode ter influenciado a adsorção. Por isso, foi escolhida para avaliação em ensaios que variaram temperatura, pH, dosagem do biocarvão ativado e concentração inicial de Cr(VI) . Para a compreensão dos mecanismos, os dados experimentais foram ajustados a modelos cinéticos e de equilíbrio de adsorção. Os resultados mostraram que a temperatura de pirólise afeta a capacidade adsorviva. A cinética de adsorção foi avaliada por modelos, sendo melhor descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem, com coeficiente de determinação (R^2) de 0,98, indicando uma forte interação entre Cr(VI) e o biocarvão ativado.

Palavras-chave: Biomassa; Galvanoplastia; MEV/ED; estudo cinético; quimissorção.

Introdução

A modificação do biocarvão por meio da dopagem com ZnCl_2 para tratamento de águas residuais tem atraído interesse significativo em estudos recentes^{1,2}. O ZnCl_2 funciona como um poderoso agente desidratante, reprimindo a formação de alcatrões cuja evolução durante a pirólise resulta no bloqueio dos poros dos substratos. Além disso, o ZnCl_2 funciona como um agente desidratante, aumenta a evolução da funcionalidade aromática na lignina e funciona como um ácido de Lewis; portanto, não reage com carbono, preservando assim sua estabilidade. Apesar da importância da estabilidade térmica no aumento da afinidade de adsorção e na supressão da degradação da biomassa pirolisada, ainda há escassez de evidências sobre como o grau relativo de alta temperatura final de produção afeta a magnitude da estabilidade térmica de adsorventes dopados com ZnCl_2 e, por sua vez, sua afinidade de adsorção. Segundo os autores, a decomposição do carvão diminui com o aumento da temperatura de produção, embora isso possa não se traduzir em maior afinidade de sorção. Neste estudo, biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar (SB) dopado com ZnCl_2 e pirolisado em diferentes temperaturas, foi caracterizado

e posteriormente utilizado para avaliar a adsorção de cromo hexavalente em água. Os objetivos deste estudo foram (i) caracterizar SBdZnCl_2 para a adsorção de Cr^{6+} em água; (ii) Presumir um mecanismo para adsorção de Cr^{6+} em água sob o substrato termicamente mais estável.

Experimental

Preparação e Ativação do Biocarvão de Bagaço de Cana-de-Açúcar. O bagaço de cana-de-açúcar utilizado neste estudo foi coletado na Usina Cerradão, localizada em Frutal, Minas Gerais, Brasil. A produção do biochar seguiu a metodologia descrita por Pinto et al. (2023)³, utilizando um forno de tambor duplo. A ativação química do biochar com ZnCl_2 (5 mol.L⁻¹) foi realizada seguindo o procedimento descrito por Carolino et al. (2025)⁴.

Caracterização das amostras de biocarvão ativado

A morfologia e a composição química das amostras de biocarvão foram analisadas por TGA, XRD, SEM/EDS, mapeamento EDS e área superficial N_2 BET.



Estudo da adsorção de cromo hexavalente em biocarvão ativado

O estudo da adsorção de Cr^{6+} em biocarvões ativados envolveu experimentos nos quais o tempo de contato, o pH da solução, a dosagem do material e a concentração de adsorbato foram variados. A quantificação de Cr^{6+} foi realizada pelo método da 1,5-difenilcarbazida⁵ com um espectrofotômetro UV-Vis (Genesys 180, Thermo Fisher Scientific, EUA). A capacidade de adsorção da amostra $\text{SBdZnCl}_2@800$ foi superior à das demais amostras avaliadas, sendo escolhido como o material mais promissor para futuras investigações de desempenho.

O ponto de carga zero (pHPZC) foi determinado segundo Martins et al. (2024)⁶. Para investigar o mecanismo de adsorção, uma solução de 20 mL de Cr^{6+} (1000 mg/L), com o pH ajustado para 3,0, foi adicionada a 0,100 g de $\text{SBdZnCl}_2@800$. Após 60 minutos de contato sob agitação a 200 rpm, a mistura foi filtrada. A fase sólida foi então seca em uma estufa a 100 °C e posteriormente analisada por MEV/EDS.

Resultados e Discussão

A morfologia do biocarvão dopado com ZnCl_2 (SBdZnCl_2) é mostrada na Figura 1. As imagens indicam estrutura acessível e compactada, que são caracterizados por superfícies lisas e vários microporos, indicando homogeneidade na formação da estrutura de poros. Todos eles têm canais abertos, apresentando microporos. A análise por MEV/EDS identificou C, O, Cl e Zn como os principais elementos, sendo que os teores de O, Cl e Zn diminuíram com o aumento da temperatura, enquanto o teor de C permaneceu elevado. A área superficial específica variou de 74,814 m² g⁻¹ a 668,612 m² g⁻¹ com o aumento da temperatura.

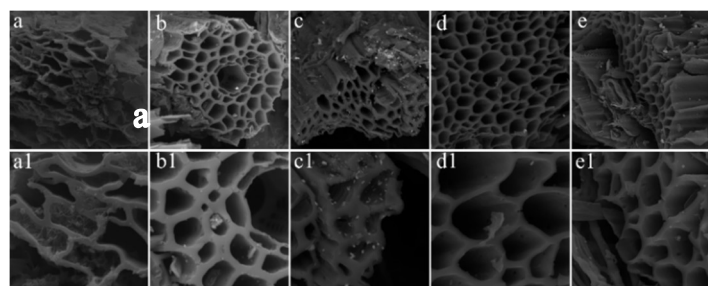


Figura 1. As imagens SEM de: $\text{SBdZnCl}_2@300$ (a&a1), $\text{SBdZnCl}_2@400$ (b&b1), $\text{SBdZnCl}_2@600$ (c&c1), $\text{SBdZnCl}_2@800$ (d&d1), $\text{SBdZnCl}_2@1000$ (e&e1).

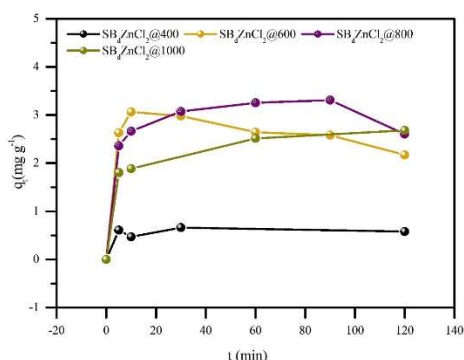


Figura 2. Cinética de adsorção de $\text{SBdZnCl}_2@400$, $\text{SBdZnCl}_2@600$, $\text{SBdZnCl}_2@800$ e $\text{SBdZnCl}_2@1000$.

Para $\text{SBdZnCl}_2@800$, o tempo de contato ideal para a remoção de Cr(VI) foi de 60 minutos (Figura 2), onde a porcentagem de remoção aumentou de 49,8% para 68,7%. Ensaios variando o pH inicial da solução revelaram que o melhor desempenho ocorreu em pH 3, removendo 69% do Cr(VI) . A remoção de Cr(VI) aumentou com o aumento da dose de biocarvão ativado.

Os parâmetros das isothermas obtidos a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich e os resultados da cinética de adsorção de Cr^{6+} são mostrados nas Tabelas 1 e 2. O modelo de Freundlich se adequou melhor ao processo de adsorção, sugerindo que o Cr^{6+} foi adsorvido de forma heterogênea nos sítios de ligação de $\text{SBdZnCl}_2@800$ devido aos grupos funcionais de superfície e às estruturas cristalinas altamente ordenadas presentes. O coeficiente de correlação (R^2) indicou que os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem ($R^2 = 0,956$). Além disso, o valor da quantidade de q_e de Cr^{6+} adsorvido (3,13 mg g⁻¹) calculado a partir do modelo de pseudo-segunda ordem foi mais consistente com o valor de q_e experimental (3,31 mg g⁻¹). Isso implica que o processo de adsorção foi melhor representado pelo modelo de pseudo-segunda ordem, indicando que a quimissorção de Cr^{6+} em $\text{SBdZnCl}_2@800$ foi o mecanismo limitante da taxa. Portanto, deduziu-se que os íons Cr^{6+} foram adsorvidos na superfície de $\text{SBdZnCl}_2@800$ por ligação química, por exemplo, por meio de troca de ligantes e reações de quelação.

Tabela 1. Constantes e coeficientes de correlação dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich para adsorção de Cr^{6+} em $\text{SBdZnCl}_2@800$

T(°C)	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
	$q_{\text{max}}(\text{mg g}^{-1})$	$K_L(\text{L mg}^{-1})$	R^2	$K_F(\text{L mg}^{-1})$	N	R^2
25	12.26	0.03	0.95	1.26	0.43	0.99

Tabela 2. Dados do estudo do modelo cinético para a remoção de íons Cr^{6+} da água

Modelo cinético	Parâmetros cinéticos	valor	Modelo cinético	Parâmetros cinéticos	valor
Pseudo-primeira ordem	q_e , exp	3.31	Difusão intrapartícula	C	1.36
	q_e , cal	3.04		Kd	0.20
	kl	0.275		R^2	0.49
	R^2	0.955		Adj R^2	0.699
	Adj R^2	0.977			
Pseudo-segunda ordem	q_e , cal	3.13	Elovich	A	0.11
	k2	0.20		B	0.06
	R^2	0.956		R^2	0.29
	Adj R^2	0.978		Adj R^2	0.499

Conclusões

O biocarvão ativado com Zn é uma alternativa promissora para a remoção de Cr(VI) em efluentes industriais, com potencial para contribuir significativamente para o tratamento de águas contaminadas pela galvanoplastia. Observa-se que o tratamento térmico e a ativação química influenciam diretamente em suas propriedades adsorptivas.

Agradecimentos

Aos programas PIBIC/CNPq/UEMG, PAPQ/UEMG, PQ/UEMG

Referências

- El-Nemr, M. A., Hassaan, M. A., & Ashour, I. *Scientific Reports*, **2023**, 13(1), 11556.
- Ding, K., Zhou, X., Hadiatullah, H., Lu, Y., Zhao, G., Jia, S., Zhang, R., & Yao, Y. *Journal of Hazardous Materials*, **2021**, 420, 126551.
- Pinto, B. C., et al. *Waste Disposal & Sustainable Energy*, **2023**, 5(1), 75–88.
- Carolino, J. M., et al. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, **2025**, 7, 19–26.
- Mouco-Novegil, B. A., Hernández-Córdoba, M., & López-García, I. *Molecules*, **2024**, 29(1).
- Martins, T. A.; De Sá, F. P.; Pereira, J.; Oliveira, T. F. *Desalination and Water Treatment*, **2024**, 317, 100110.