

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

CARLOS ALBERTO FERREIRA DOS SANTOS

**PREPARO DE BIOCARVÕES OBTIDOS A PARTIR DA BIOMASSA DE CASCA
DE PINHÃO PARA SORÇÃO DE ESPÉCIES DE CROMO EM SOLUÇÃO AQUOSA**

**PONTA GROSSA
2021**

CARLOS ALBERTO FERREIRA DOS SANTOS

**PREPARO DE BIOCARVÕES A PARTIR DA BIOMASSA DE CASCA DE PINHÃO
PARA SORÇÃO DE ESPÉCIES DE CROMO EM SOLUÇÃO AQUOSA**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Profa. Dra. Vanessa Egéa dos Anjos.
Coorientador: Prof. Dr. Adriano Gonçalves Viana.

Ponta Grossa

2021

S237 Santos, Carlos Alberto Ferreira dos
Preparo de biocarvões obtidos a partir da biomassa de casca de pinhão para sorção de espécies de cromo em solução aquosa / Carlos Alberto Ferreira dos Santos. Ponta Grossa, 2021.
87 f.

Dissertação (Mestrado em Química - Área de Concentração: Química),
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Profa. Dra. Vanessa Egéa dos Anjos.
Coorientador: Prof. Dr. Adriano Gonçalves Viana.

1. Biochar. 2. Biocarvão. 3. Sorção. 4. Cromo. I. Anjos, Vanessa Egéa dos. II. Viana, Adriano Gonçalves. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Química. IV.T.

CDD: 541



Documento assinado eletronicamente por **Vanessa Egea dos Anjos, Professor(a)**, em 18/09/2021, às 00:03, conforme Resolução UEPG CA 114/2018 e art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



Documento assinado eletronicamente por **Sueli Pércio Quináia, Usuário Externo**, em 20/09/2021, às 08:40, conforme Resolução UEPG CA 114/2018 e art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



Documento assinado eletronicamente por **Eryza Guimarães de Castro, Usuário Externo**, em 06/10/2021, às 13:00, conforme Resolução UEPG CA 114/2018 e art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



A autenticidade do documento pode ser conferida no site <https://sei.uepg.br/autenticidade> informando o código verificador **0621828** e o código CRC **B8310A12**.

AGRADECIMENTOS

Ao meu amado pai (*In memoriam*) que mesmo com suas dificuldades físicas e financeiras, em tudo buscou me encaminhar para o que é justo e digno perante Deus e a família.

Agradeço a minha esposa Elisete, minha filha Rosiele e meu filho Jr, pela compreensão, apoio, amor e amizade, sem as quais não teria suporte para continuar essa jornada.

A minha família, minha mãe e meus irmãos pelo apoio e compreensão pelas minhas ausências durante o período de estudo.

A UEPG pela oportunidade dada em poder participar de seu programa de pós-graduação em química aplicada.

A professora Vanessa pela disponibilidade em me aceitar como seu orientando e por todo ensino e motivação na busca para meu crescimento ético e intelectual como pesquisador.

Ao professor Adriano pelo auxílio em tudo que fosse necessário como meu coorientador.

A todos meus colegas do Laboratório de Especificação Química e Química Ambiental (LEQQA), pelo companheirismo e auxílios durante o desenvolvimento do projeto.

Aos professores e técnicos do Complexo de Laboratórios Multiusuários (CLABMU) da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pelas análises e caracterizações realizadas.

A CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro que possibilitaram que esse trabalho fosse realizado.

A todos os professores e colegas de estudo que de uma forma ou outra contribuíram para minha formação, não somente como químico, mas como ser humano.

Bendito seja Deus, o Pai de nosso Senhor Jesus Cristo, o Pai das misericórdias, Deus de toda a consolação, que nos conforta em todas as nossas tribulações, para que pela consolação com que nós somos confortados por Deus, possamos consolar os que estão em qualquer angústia.

(II Cor 1,3-4)

RESUMO

As espécies metálicas podem ser consideradas nutrientes essenciais ou agentes tóxicos dependendo do seu conteúdo e da forma como são encontrados no meio ambiente. Espécies metálicas, mesmo em baixas concentrações, podem causar efeitos nocivos na biota aquática, podendo também ocorrer transferência para a cadeia trófica. As espécies metálicas em estudo neste trabalho de pesquisa são os compostos solúveis de cromo em suas formas mais estáveis, como o cromo trivalente Cr (III), encontrado como aquocomplexos ($\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$), e na forma hexavalente Cr (VI), geralmente encontrados em suas formas aniônicas CrO_4^{2-} , HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, dependendo da concentração do íon cromo e do pH do meio em que se encontra. O processo utilizado para remover as espécies de cromo presentes em solução aquosa foi o processo de sorção, que é o principal objetivo do projeto, para avaliar a capacidade de sorção das espécies Cr (III) e Cr (VI) em diferentes biossorventes obtidos a partir de biomassa da casca do pinhão, semente de Araucária angustifolia, uma conífera comum nas regiões sul e sudeste do Brasil. As biomassas passaram por um processo de limpeza com água ultrapura e após a secagem foram moídas, peneiradas em tela de 16 mesh e homogeneizadas por quarteamento. As peças separadas foram utilizadas sem tratamento prévio (B), após tratamento ácido com HNO_3 (BH), após tratamento básico com NaOH (BOH), após tratamento térmico por processos de pirólise (biochar) a 650°C (BC6) e 800°C (BC8) e também com ativação química com ZnCl_2 após os processos de pirólise (BCA6) e (BCA8). Os processos de sorção foram avaliados por batelada, com agitação e temperaturas controladas com separação das espécies metálicas na concentração inicial de $50\mu\text{g L}^{-1}$. Os níveis de cromo não absorvidos foram determinados no sobrenadante por Espectroscopia de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica em Forno de Grafite (GFAAS). Os biossorventes mais eficientes para a remoção das espécies Cr (III) e Cr (VI) foram o biocarvão produzido a 800°C (BC8), que apresentou uma remoção de $78 \pm 8\%$ para o Cr (III) e o biocarvão produzido a 800°C com ativação química por ZnCl_2 (BCA8), apresentando uma remoção de $99,7 \pm 0,6\%$ para Cr (VI), muito superior à biomassa sem tratamento (B), que foi de $17,4 \pm 15\%$ para Cr (III) e $15 \pm 8,5\%$ para Cr (VI). Após os processos de sorção, foram realizadas caracterizações por técnicas como Espectroscopia Molecular na Região do Infravermelho, Difração de Raios X, Termogravimetria, Área de Superfície BET, Potencial Zeta, Microscopia SEM-FEG, apenas para o material de partida, neste caso a biomassa não tratada e os biossorventes mais eficientes no processo de sorção de Cr (III) e Cr (VI). Podemos observar a melhora na capacidade de sorção das espécies de cromo em todos os tratamentos utilizados, com melhora seletiva com os biossorventes preparados após tratamento térmico e ativação química após tratamento térmico. Os aumentos na remoção de espécies de cromo podem estar relacionados a mudanças na estrutura dos materiais após os tratamentos, como o aumento da área superficial dos biossorventes bem como a mudança na carga elétrica em sua superfície, o que auxiliou na a seletividade das espécies com carga negativa ou positiva por suas atrações eletrostáticas.

Palavras-chave: Biochar. Biocarvão. Sorção. Cromo.

ABSTRACT

Metallic species can be considered essential nutrients or toxic agents depending on their content and the way they are found in the environment. Metallic species even at low concentrations can cause harmful effects on aquatic biota, and transfer to the trophic chain can also occur. The metallic species under study in this research work are the soluble compounds of chromium in its most stable forms such as the trivalent chromium Cr (III), found as aquocomplexes ($\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$), and in the hexavalent form Cr (VI), generally found in their anionic forms CrO_4^{2-} , HCrO_4^- and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, depending on the concentration of the chromium ion and the pH of the medium in which it is found. The process used to remove the chromium species present in aqueous solution was the sorption process, which is the main objective of the project, to evaluate the sorption capacity of the Cr (III) and Cr (VI) species in different biosorbents obtained from the biomass of the pinhão bark, seed of *Araucária angustifolia*, a conifer common in the south and southeast regions of Brazil. The biomasses went through a cleaning process with ultrapure water and after drying they were ground, sieved on a 16 mesh screen and homogenized by quartering. The separated parts were used without previous treatment (B), after acid treatment with HNO_3 (BH), after basic treatment with NaOH (BOH), after heat treatment by pyrolysis processes (biochar) at 650°C (BC6) and 800°C (BC8) and also with chemical activation with ZnCl_2 after the pyrolysis (BCA6) and (BCA8) processes. The sorption processes were evaluated by batch, with agitation and controlled temperatures with separation of metallic species in an initial concentration of $50\mu\text{g L}^{-1}$. The levels of chromium that were not absorbed were determined in the supernatant using Atomic Absorption Spectroscopy with Electrothermal Atomization in Graphite Furnace (GFAAS). The most efficient biosorbents for the removal of Cr (III) and Cr (VI) species were the biochar produced at 800°C (BC8), which showed a $78 \pm 8\%$ removal for Cr (III) and the biochar produced at 800°C with chemical activation by ZnCl_2 (BCA8), showing a removal of $99.7 \pm 0.6\%$ for Cr (VI), much higher than biomass without treatment (B), which was $17.4 \pm 15\%$ for Cr (III) and $15 \pm 8.5\%$ for Cr (VI). After the sorption processes, characterizations were performed by techniques such as Molecular Spectroscopy in the Infrared Region, X Ray Diffraction, Thermogravimetry, BET Surface Area, Zeta Potential, SEM-FEG Microscopy, only for the starting material, in this case the untreated biomass and the most efficient biosorbents in the sorption process for Cr (III) and Cr (VI). We can observe the improvement in the sorption capacity of the chromium species in all treatments used, with selective improvement with the biosorbents prepared after heat treatment and chemical activation after heat treatment. The increases in the removal of chromium species may be related to changes in the structure of the materials after the treatments, such as the increase in the surface area of the biosorbents as well as the change in the electrical charge on their surface, which helped in the selectivity of the species with negative or positive charge for its electrostatic attractions.

Keywords: Biochar. Sorption. Chromium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Distribuição das espécies de cromo (III) em fase aquosa em função do pH.....	23
Figura 2- Distribuição das espécies de cromo (VI) em fase aquosa em função do pH.....	23
Figura 3- Exemplos de formas de tratamento para remoção das espécies de cromo em solução aquosa.....	27
Figura 4- Processo de sorção.....	28
Figura 5- Possíveis grupos funcionais que podem ser encontrados na superfície de carvões e carvões ativados.....	29
Figura 6- Araucária angustifolia. A) árvore adulta; B) pinha em formação; C) sementes maduras; D) semente cozida e sua casca.....	38
Figura 7- Equipamento de GF AAS pertencente ao C-LABMU (laboratório multiusuário da UEPG)	40
Figura 8- Casca do pinhão triturada.....	45
Figura 9- Fluxograma representativo para o preparo dos biossorventes a partir da casca de pinhão.....	46
Figura 10- Biocarvão obtido pela pirólise da biomassa da casca de pinhão.....	47
Figura 11- Ativação do biocarvão obtido pela pirólise da biomassa da casca de pinhão.....	48
Figura 12- Processo de sorção das espécies de cromo.....	51
Figura 13- Curva analítica obtida na determinação de Cr por GF AAS.....	52
Figura 14- Estudo de sorção de Cr(III) para diferentes biossorventes obtidos a partir da casca de pinhão.....	54
Figura 15- Fotomicrografias obtidas por MEV-FEG para (a) biomassa da casca do pinhão na forma (a) sem tratamento – B, (b) biochar após pirolise a 800°C – BC8, (c) biochar ativado – BCA6 e (d) biochar ativado – BCA8. Imagens com 5,00kx de magnificação.....	56
Figura 16- Espectros de energia EDS obtidos na microanálise semi-quantitativa dos biossorventes (a) sem tratamento – B; (b) biocarvão obtido a 800 °C – BC8; (c); biocarvão ativado obtido a 650 °C – BCA6 e d) biocarvão ativado obtido a 800 °C – BCA8.....	57

Figura 17- Difratoogramas de Raio X obtidos para os bioissorventes preparados a partir da casca do pinhão.....	59
Figura 18- Influência do pH das soluções nos valores de Potencial Zeta para bioissorventes de casca de pinhão.....	63
Figura 19- Espectros de FTIR obtidos para (a) bioissorvente B, (b) bioissorvente BC8, (c) bioissorvente ativado BCA6 e d) bioissorvente ativado BCA8.....	64
Figura 20- 20a espectros Raman a 532 nm e 20b espectros Raman a 638 nm para os bioissorventes BC8 e BCA8.....	66
Figura 21- Porcentagem de sorção de Cr(III) na cor azul e de Cr(VI) na cor laranja para diferentes bioissorventes obtidos a partir da casca de pinhão. (n=3) em pH 4. Barra de erro: estimativa de desvio padrão.....	68
Figura 22- Influência do pH na sorção de Cr(III) e Cr(VI) pelo biochar preparado à 800 °C (a) e o biochar ativado com ZnCl ₂ (b). (n=3). Barra de erro: estimativa de desvio padrão.....	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Programa de aquecimento do forno de grafite para determinação de Cr por GF AAS.....	44
Tabela 2- Composição elementar dos bioissorventes preparados obtidos por análise de EDS. Os resultados estão apresentados em percentagem de massa.....	58
Tabela 3- Características texturas dos bioissorventes de casca de pinhão determinados pelos métodos BET e BJH.....	60
Tabela 4- Valores de Potencial Zeta dos bioissorventes de casca de pinhão em solução aquosa.....	62
Tabela 5- Bandas identificadas por FTIR da biomassa e biocarvões de casca de pinhão.....	65
Tabela 6- Bandas de absorção do espectro Raman.....	67

LISTA DE SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ATSDR	Agência de Registro de Substâncias Tóxicas e de Doenças, do inglês Agency for Toxic Substances and Disease Registry
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	Aquocomplexos de Cromo
Cr (III)	Cromo trivalente
Cr (VI)	Cromo hexavalente
Cr	Cromo
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Íon dicromato
CrO_4^{2-}	Íon cromato
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva, do inglês Energy Dispersive Spectroscopy
FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Chama, do inglês " flame atomic
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier, do inglês Fourier transform infrared spectroscopy
GFAAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Forno Grafite, do inglês "Graphite 13bsorpt atomic 13bsorption spectrometry"
HcrO_4^-	Hidrogenocromato
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICP-MS	Espectrômetro de massas com plasma acoplado indutivamente, do inglês Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
LOD	Limite de Detecção
LOQ	Limite de Quantificação
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura por fonte de Emissão de Campo, do inglês – FIELD EMISSION GUN
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
OMS	Organização Mundial da Saúde
ONU	Organização das Nações Unidas
pH	Escala numérica adimensional utilizada para especificar a acidez ou basicidade de uma solução aquosa
TG	Termogravimetria, do inglês thermogravimetry
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, do inglês “United States Environmental Protection Agency”
USGS	Centro de Pesquisa Geológica dos Estados Unidos, do inglês United States Geological Survey
UV-Vis	Espectroscopia no Ultravioleta visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 ESPÉCIES METÁLICAS: CROMO	20
3.2 MÉTODOS E TÉCNICAS DE TRATAMENTO PARA ESPÉCIES METÁLICAS	25
3.2.1 Sorção	27
3.2.2 Biocarvão ou Biochar	32
3.2.3 Pinhão	36
3.3 MÉTODO DE ANÁLISE PARA QUANTIFICAÇÃO DO CROMO EM SOLUÇÃO AQUOSA	39
4 PARTE EXPERIMENTAL	42
4.1 TÉCNICAS LIMPAS	42
4.2 REAGENTES E SOLUÇÕES	42
4.3 EQUIPAMENTOS	43
4.4 DETERMINAÇÃO DE CROMO EMPREGANDO ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA	44
4.5 BIOMASSA DA CASCA DO PINHÃO	45
4.6 TRATAMENTO DAS BIOMASSAS	45
4.6.1 Tratamento ácido da biomassa B da casca de pinhão	46
4.6.2 Tratamento básico da biomassa B da casca de pinhão	47
4.6.3 Tratamento térmico da biomassa B da casca de pinhão	47
4.6.4 Tratamento térmico e modificação química	48
4.7 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOSORVENTES	48
4.8 ESTUDOS DE SORÇÃO DE CR(III) E CR(VI) COM OS BIOSORVENTES	50

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1 QUANTIFICAÇÃO DE CROMO POR MEIO DA GF AAS	52
5.2 AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE BIODSORÇÃO DO CROMO PELOS BIODSORVENTES SEM TRATAMENTO E TRATADOS DA CASCA DE PINHÃO..	53
5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS BIODSORVENTES.....	55
5.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura por fonte de Emissão de Campo (MEV- FEG) e por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	56
5.3.2 Difractometria de Raio X (DRX)	59
5.3.3 Isotermas da adsorção e dessorção de N ₂ e aplicação dos métodos BET e BJH.....	60
5.3.4 Potencial Zeta.....	62
5.3.5 Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	64
5.3.6 Espectroscopia Raman.....	66
5.4 BIODSORÇÃO DE CROMO PELOS BIODSORVENTES	67
6 CONCLUSÕES	72
7 PERSPECTIVAS FUTURAS	73
REFERÊNCIAS	74

1 INTRODUÇÃO

O crescimento industrial, agropecuário, agroindustrial e de outros segmentos tecnológicos contribui para o aumento de espécies químicas lançadas no ambiente. Portanto, as atividades humanas com os hábitos e costumes da sociedade moderna em conjunto com as questões econômicas e a deficiência nas legislações ambientais, são os principais responsáveis para a um elevado crescimento nos problemas relacionados ao meio ambiente (MANAHAN, 2005).

Dentre os diversos tipos de contaminação do ambiente, especificamente com relação aos recursos hídricos, a presença de espécies metálicas tóxicas nos corpos aquáticos em concentrações mais elevadas, tem despertado grandes interesses por parte dos pesquisadores e dos órgãos de controle da qualidade das águas. Os íons metálicos participam de inúmeros processos ambientais, apresentam a característica de não serem degradados e podem afetar de forma negativa os organismos vivos, (PEREIRA; EBECKEN, 2009; PINHEIRO et al., 2017).

Nos ambientes aquáticos, as espécies metálicas podem estar presentes em diversas formas e espécies. Para o elemento cromo em específico, a maioria dos compostos solúveis de cromo podem ser encontrados em concentrações em nível traço e nas formas trivalente Cr(III) e hexavalente Cr(VI), que também são consideradas suas formas mais estáveis (VAGHETTI, 2009). As condições e as características ambientais, tais como pH, potencial redox no meio, presença de matéria orgânica, determinam a forma que o cromo poderá ser encontrado no ambiente (ANDREWS et al., 1996). É conhecido que os efeitos tóxicos do cromo dependem do seu estado de oxidação e teor, sendo que a espécie mais tóxica é o Cr (VI) (LIANG; SANG, 2008).

Após estudos comprovarem a presença de teores de cromo acima do permitido em ambientes aquáticos, é necessário aplicar ou desenvolver tecnologias para remoção ou minimização dos seus efeitos no ambiente. Um dos métodos de tratamento empregados para espécies metálicas, emprega o uso de materiais com capacidade de retenção do elemento e posterior disposição do material contaminado em local apropriado. O processo envolvido nessa tecnologia é a sorção, onde ocorre a interação da substância, uma espécie metálica por exemplo, com a superfície de algum material considerado sorvente (MANAHAN, 2005). Atualmente, inúmeros

materiais alternativos vêm sendo empregados como sorventes, especialmente, aqueles baseados no uso de biomassa (LEHMANN; S, 2009).

Biomassa pode ser definida como sendo qualquer massa biológica ou matéria orgânica derivada de organismos que vivos ou mortos, ou ainda de material vegetal (FONSECA, 2009). Esse tipo de material pode ter muitas aplicações devido ao custo mais baixo, eficiência similar e sustentabilidade. Nesse sentido, a utilização da biomassa de rejeitos agroindustriais vem apresentando algumas vantagens, é uma maneira de resolver o problema ambiental gerado devido à disposição dos resíduos, agrega valor a um material que seria descartado e pode gerar energia renovável (ANEEL, 2008; BRASIL, 2012).

Na região Sul do Brasil, durante a coleta e comercialização do pinhão, que é a semente da *Araucária angustifolia*, uma grande quantidade de resíduo agroindustrial é gerada. O pinhão é amplamente consumido nessa região do país, sua casca é descartada e apresenta um elevado tempo de decomposição (SEAB, 2014), assim, a casca do pinhão pode ser uma importante biomassa a ser considerada. Nesse sentido, pesquisas vêm sendo realizadas para viabilizar a sua utilização, tanto de forma *in natura*, após tratamento químico, quanto após tratamento térmico para obtenção do biocarvão. O biocarvão, também é chamado de biochar, é um material orgânico rico em carbono obtido pelo processo pirólise (LEHMANN, 2009).

Nesse trabalho, estudos de sorção foram realizados com a casca de pinhão a partir do material *in natura* e após diversos tratamentos, com destaque para o biocarvão e biocarvão ativado utilizados como biossorvente para remoção de Cr(III) e Cr(VI) em solução aquosa.

2 OBJETIVOS

Preparo, caracterização e avaliação de desempenho de materiais obtidos a partir de biomassa de casca de pinhão na retenção das espécies Cr(III) e Cr(VI) em solução aquosa.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i. Preparar a casca de pinhão em forma de pó sem nenhum tipo de tratamento, caracterização do material e estudo da retenção de Cr(III) e Cr(VI);
- ii. Preparar a biomassa em pó por tratamento ácido e básico e ensaios de retenção de Cr(III) e Cr(VI);
- iii. Preparar o biocarvão da biomassa em pó por pirólise com pouco oxigênio e ensaios de caracterização;
- iv. Ativação química de biocarvão e ensaios de caracterização;
- v. Avaliação da capacidade de retenção de cromo pelo biochar e biochar ativado.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Todas as atividades humanas em conjunto com as questões econômicas, os hábitos e costumes da sociedade moderna, bem como a deficiência nas legislações de proteção ao meio ambiente, contribuem para um elevado crescimento nos problemas ambientais. Inúmeros compostos e materiais são produzidos com interessantes aplicações tecnológicas, mas que produzem como subprodutos, inúmeras substâncias que muitas vezes são liberadas como resíduos para o ambiente (BARBIERI, 2004). Nesse contexto, se faz necessário conhecer mais sobre a disponibilidade biológica e toxicidade desse tipo de material para os compartimentos ambientais (COSTA, 2008). Além disso, problemas com tratamento de esgoto, disposição de lixo ainda acontecem em países como o Brasil (FUNASA,2007).

A contaminação do ar é proveniente das atividades industriais e também pelo estilo de vida da sociedade moderna. Os principais contaminantes atmosféricos são emitidos na queima de combustíveis fósseis, queimadas em matas e florestas, queima de lixões e aterros, entre outros. Podemos citar entre os principais contaminantes atmosféricos os materiais particulados (MP), os compostos orgânicos voláteis (COVs) entre outros (CETESB,2016). A contaminação do solo pode ocorrer pela deposição atmosférica, pelo uso de fertilizantes tipos NPK, agrotóxicos como por exemplo os organo-fosforados (TIECHER ,2016), mas também com o descarte irregular de lixo doméstico, entre outros. A contaminação dos recursos hídricos, tais como os mares e oceanos, rios e lagos, pode ocorrer de modo difuso ou pontual pela deposição atmosférica, pelo escoamento superficial ou mesmo pela percolação através do solo seja urbano ou agrícola, ocorre também pelo lançamento de efluentes e do esgoto doméstico, entre outros (DERISIO, 2012).

Atualmente, uma classe de contaminantes tem chamando a atenção de diversos grupos de pesquisa que trabalham com o compartimento aquático. São os contaminantes emergentes, eles receberam essa classificação não porque estão sendo descobertos agora, mas sim porque ainda não existe legislação definida para controle ambiental dos mesmos. Entre esses contaminantes emergentes podemos citar a cafeína cuja presença em rios ou águas superficiais, indica o aporte de esgoto doméstico, como podemos verificar em um estudo desenvolvido por Gonçalves (2012) nos rios Guandu e Paraíba do Sul no estado do Rio de Janeiro.

Os recursos hídricos são essenciais para a vida, para a agricultura e indústria, etc. O uso incorreto e a contaminação desse recurso natural afeta a saúde humana, o ambiente e a economia. A Organização das Nações Unidas (ONU) com o apoio dos países membros, divulgou uma agenda com 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) e 169 metas que visam um plano de ação para as pessoas, o planeta e para a prosperidade. Dentre os objetivos, o de número seis (6) refere-se a garantia da disponibilidade e gestão sustentável da água bem como o saneamento para todos os povos. A contaminação das águas é um problema de nível mundial e para evitar isso, a meta 6.3 do ODS visa que sejam aplicadas ações para a melhoria da qualidade da água, reduzindo a poluição, eliminando o despejo, minimizando a liberação de produtos químicos e materiais perigosos, reduzir à metade a proporção de águas residuais não tratadas e aumentar substancialmente a reciclagem e reutilização segura da água até o ano de 2030 (SILVA, 2018).

Nesse sentido, existem muitos programas de monitoramento de contaminantes em sistemas aquáticos. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S.EPA), juntamente com a Agência para Substâncias Tóxicas e Registro de Enfermidades (ATSDR), publicaram uma lista com substâncias em ordem de prioridade que são comumente mais encontradas e são um risco a saúde humana devido a toxicidade conhecida ou com maior potencial de exposição humana. Essa lista (Priority List of Hazardous Substances), é uma exigência da Lei de Resposta, Compensação e Responsabilidade Ambiental Abrangente (CERCLA, do inglês Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act). Nessa CERCLA, das 275 substâncias listadas, 20 são espécies metálicas incluindo metais e metaloides (ATSDR, 2019).

Alguns íons metálicos são considerados contaminantes de interesse prioritário, podemos citar o elemento mercúrio que está na lista de controle do Programa Nacional de Vigilância em Saúde Ambiental Relacionada à Qualidade da Água para Consumo Humano (VIGIAGUA) cujos dados de controle devem ser informados no Sistema de Informações sobre a Qualidade da Água para Consumo Humano (SISAGUA). O mercúrio está incluso nesses sistemas de controle devido sua presença ser detectada constantemente em rios que recebem efluentes industriais no Sudeste e principalmente na região Norte do Brasil devido a presença dos garimpos de ouro (BERGAMASCO, 2011; BRASIL, 2014).

3.1 ESPÉCIES METÁLICAS: CROMO

As espécies metálicas podem afetar os organismos vivos, participam de inúmeros processos ambientais e apresentam a característica de não serem degradados. Nos ambientes aquáticos, as espécies metálicas podem estar disponíveis em diversas formas e espécies, ou seja, podem estar presentes em sua forma dissolvida como íons livres com diversos estados de oxidação ou associadas a partículas sólidas, ou mesmo complexadas a ligantes orgânicos e inorgânicos.

Algumas espécies metálicas podem ser consideradas nutrientes essenciais para os seres vivos dependendo da sua forma e concentração. Outras, porém, mesmo em baixas concentrações são consideradas tóxicas. Os efeitos da presença de elementos metálicos em sistemas aquáticos não estão relacionados somente com a sua concentração, mas sim, a forma como se apresenta no ambiente, ou seja, com a sua especiação química. Especiação química pode ser definida como o conhecimento das formas e espécies de um elemento químico que se encontra em uma amostra específica ou matriz (TEMPLETON, 2000). Um exemplo, é o elemento químico cromo cujos comportamentos e efeitos tóxicos associados a esse elemento, estão relacionados com a sua forma e espécie e não somente a sua concentração (CETESB, 2017).

Segundo estimativas do Centro de Pesquisa Geológica dos Estados Unidos (em inglês, United States Geological Survey - USGS), os recursos minerais identificados e disponíveis para o cromo e que estão distribuídos por toda a crosta terrestre, ultrapassam os 12 bilhões de toneladas apresentando uma concentração média de aproximadamente 100 mg Kg^{-1} (USGS, 2009).

Apesar de estar disponível por todo o globo, de forma natural não se tem conhecimento sobre a ocorrência de cromo metálico, porém, o mesmo é encontrado nas formas de óxidos e silicatos associados a vários minérios, relacionados estes principalmente à reatividade do cromo com o oxigênio presente na atmosfera. Entre os minérios que apresentam o elemento cromo, o único que apresenta viabilidade econômica é a cromita. Teoricamente a cromita é composta por 68% de Óxido de cromo (III) e 32% de Oxido de ferro (II), formando o composto cromita ($\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$).

Outras formas como os óxidos de alumínio (Al_2O_3) ou de magnésio (MgO) podem estar presentes em substituição do óxido de ferro (BACELLAR; LEAL, 1973).

Os minérios de cromo podem ser encontrados na forma de minérios estratificados, que geralmente são jazidas de grande porte envolvendo áreas com milhares de quilômetros quadrados (Km^2), ou na forma de minérios lenticulares, provenientes de depósitos com menor porte em tamanho, porém com teores mais elevados de cromo (USGS, 2009). No Brasil, as reservas de cromo na forma de Cr_2O_3 são de aproximadamente 4,9 milhões de toneladas, localizadas principalmente nos estados da Bahia, Amapá e Minas Gerais, com 93,5%, 3,5% e 3,0% respectivamente (USGS, 2009).

Sendo o cromo, um elemento que está presente por toda a crosta terrestre (ATSDR, 2000), o mesmo pode ser encontrado em diversos tipos de rochas e solos os quais estão vulneráveis a processos físicos como a desagregação (intemperismo físico), ou seja, podem ser afetadas pela erosão provocada pelas águas das chuvas, vento ou mesmo por erupções vulcânicas. Essa desagregação promove a fragmentação dessas rochas em partículas menores, aumentando consideravelmente a sua superfície de contato e ficando expostas a diversos tipos de processos químicos como a decomposição (intemperismo químico). A presença de teores traços de cromo em águas está associada ao intemperismo biogeoquímico tais como, dissolução, oxidação, hidrólise ácida e outros provocados pela ação do ar, da água das chuvas e também por meios biológicos como reações catalisadas por bactérias (ANDREWS et al., 1996; MANAHAN, 2005).

Outras fontes de cromo no ambiente, porém antrópicas, envolvem atividades industriais tais como a mineração, curtimento de couro, etc. Essas atividades contribuem com a emissão atmosférica, circulação, transporte e transformações do cromo no seu ciclo biogeoquímico. O cromo é amplamente empregado na indústria automobilística, metalurgia, eletrônica, etc. Dessa forma, é necessário ter regras e limites de aporte desse elemento no ambiente visando a garantia da qualidade ambiental.

A legislação brasileira contemplada pela RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005, orienta que os corpos de águas em todo o território nacional, são divididos e denominados entre águas doces, salobras e salinas, bem como são classificadas por 13 classes de qualidade de acordo com os usos requeridos para cada uma delas.

Tratando-se das águas doces, as quais envolvem esse trabalho de pesquisa e de acordo com os padrões de qualidade da água determinados nessa resolução do Conama, as concentrações de cromo total para os corpos de água devem ser de no máximo $50 \mu\text{g L}^{-1}$ para as águas da classe 1, 2 e 3, que são águas disponíveis para consumo humano depois de tratamentos específicos a cada uma delas (BRASIL,2005).

A RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005 foi complementada pela RESOLUÇÃO CONAMA N° 430/2011, a qual diz que os teores máximos permitidos para o lançamento de efluentes contendo espécies de cromo, são de $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ para o cromo trivalente Cr (III) e $100 \mu\text{g L}^{-1}$ para o cromo hexavalente Cr (VI). (BRASIL,2011).

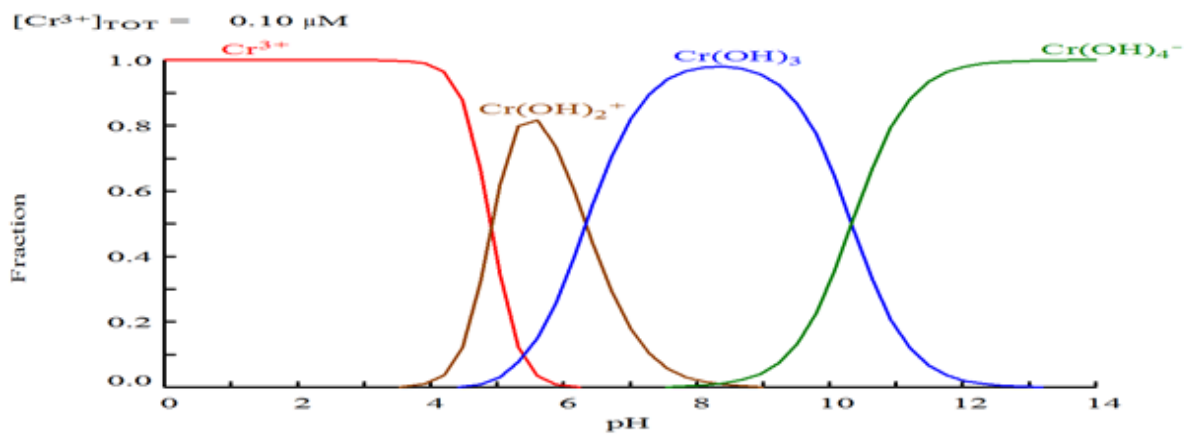
Apesar de os teores da presença de cromo e de outras espécies metálicas nos corpos de água estarem bem definidos na legislação, o comportamento e os efeitos da presença desses elementos metálicos em sistemas aquáticos não está relacionada somente com a sua concentração, mas sim a forma como se apresenta no ambiente (ANDREWS et al., 1996).

As formas nas quais as espécies de cromo são encontradas nos compartimentos aquáticos dependem muito do meio em que ele se encontra e as formas mais estáveis para as quais o cromo pode ser encontrado são nas formas trivalente Cr (III) e hexavalente Cr (VI). A espécie Cr (III) quando em solução aquosa, na presença somente de H_2O e ausência de outros ligantes, pode ser encontrada na forma do complexo $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ (hexa-aquo Cromo (III)) e na faixa de pH entre 2 e 6, como produtos da sua primeira e segunda hidrólises nas formas de $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ e $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$. Na faixa do pH 6,0 a 12, a solubilidade do Cr é moderada e ocorre principalmente como $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$. Em pH acima de 12, o cromo na forma $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$ é transformado em $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ mais solúvel. Esse comportamento pode ser observado na Figura 1, obtida com um programa de modelagem Hydra-Medusa. Em pH neutro a formação de complexos estáveis com outros ligantes, tais como moléculas orgânicas pequenas, podem aumentar a solubilidade do Cr (III) (VAGHETI, 2009).

Os compostos de Cr (VI) apresentam maior mobilidade e solubilidade, a espécie Cr (VI) pode ser encontrada nas formas aniônicas como CrO_4^{2-} , HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (VAGHETI, 2009). Em condições fortemente ácidas ($\text{pH} < 1$) o Cr ocorre como H_2CrO_4 , em pH acima de 1 e abaixo de 6,5, as espécies predominantes de Cr são na

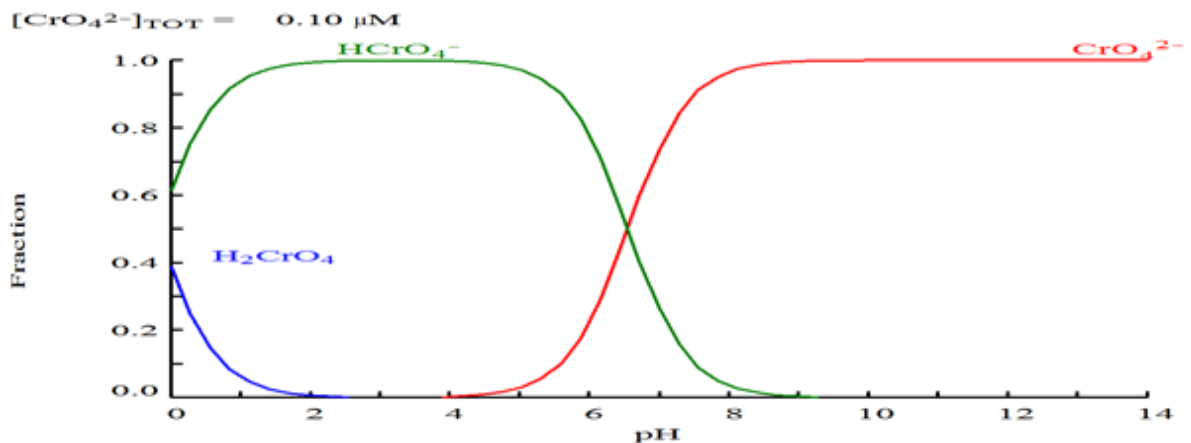
forma de HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, acima de 6,5 o Cr ocorre como CrO_4^{2-} . A Figura 2 mostra a distribuição das espécies de cromo (VI) em fase aquosa em função do pH. Essas espécies de cromo podem ainda ser encontradas complexadas a compostos orgânicos ou inorgânicos dependendo da concentração, do pH e potencial redox do meio (HSDB, 2000; MATOS et al., 2009). Em pH ácido, o Cr(VI) é um oxidante forte, quando moléculas orgânicas com grupos oxidáveis promovem a sua redução para Cr(III). A presença das formas de Cr(III) e Cr(VI) em água natural depende de vários fatores como potencial redox, pH, presença de matéria orgânica e processos, tais como transformações redox químicas e fotoquímicas, reações de precipitação/dissolução e adsorção/dessorção.

Figura 1. Distribuição das espécies de cromo (III) em fase aquosa em função do pH



Fonte: O autor

Figura 2. Distribuição das espécies de cromo (VI) em fase aquosa em função do pH



Fonte: O autor

O cromo (III), além das rochas, pode ser encontrado em diversos tipos de solos, plantas, vegetais nativos e também em alguns alimentos como oleaginosas e leguminosas, bem como em carnes, cereais e outros. Para os seres humanos, é considerado um elemento essencial em baixas concentrações (SILVA, 2001; FERREIRA, 2002), participa no metabolismo da glicose ligando-se a uma proteína que está ligada as células receptoras da insulina, aumentando assim a sensibilidade das células dos tecidos periféricos (THEMELIS et al., 2006; AYDIN; SOYLAK, 2009).

O cromo (VI) é considerado uma espécie tóxica (LIANG; SANG, 2008), penetra na pele causando dermatites (WIEGAND et al., 1985), quando entra em contato com a corrente sanguínea, rapidamente interage com os glóbulos vermelhos através de uma via transportadora de troca aniônica que funciona com mecanismo similar ao de fosfatos e sulfatos. Devido seu elevado potencial oxidante, o íon hexavalente apresenta atividade carcinogênica para os sistemas biológicos (ZAYED; TERRY, 2003).

Várias são as formas de exposição ao cromo (VI), podemos citar entre elas a ingestão de alimentos contaminados e principalmente, o contato com água contaminada através da pele em lugares de recreação aquática como piscinas naturais, lagos, rios e outros (BERGAMASCO et al, 2011).

O aumento da concentração de cromo no ambiente, principalmente em seu estado de oxidação Cr (VI), é decorrente de diversas atividades humanas como, por exemplo, fabricação do cimento; construção civil, soldagem de ligas metálicas; fundições; manufatura do aço e ligas; indústria de galvanoplastia; lâmpadas; minas; aterros para lixo urbano e industrial; incineração de resíduos; cinzas de carvão; curtumes; preservantes para madeiras; fertilizantes entre outros (HSDB, 2000; ATSDR, 2000; WHO, 1988).

Após estudos comprovarem a presença de teores de cromo acima do permitido em ambientes aquáticos, é necessário desenvolver tecnologias de remoção ou minimização dos seus efeitos no ambiente. Além disso, é importante que o lançamento dos efluentes industriais que apresentem espécies metálicas atendam à legislação ambiental e para isso é necessário a aplicação de métodos de tratamento para remoção dessas espécies.

3.2 MÉTODOS E TÉCNICAS DE TRATAMENTO PARA ESPÉCIES METÁLICAS

Algumas técnicas foram desenvolvidas para remoção de espécies metálicas em solução aquosa, apresentando de alguma forma, vantagens e desvantagens. Além disso, as formas nas quais os metais se encontram em solução, influenciam diretamente no tratamento a ser utilizado, desde o tratamento convencional em estações de tratamento de esgoto ou efluentes, até os processos desenvolvidos ou adaptados com suas modificações próprias.

O processo de remoção de espécies metálicas pode ser realizado por diferentes tipos de tratamento, entre eles podemos citar: oxirredução, tratamento eletroquímico, uso de carvão ativado ou alumina (CHEIS, 2013).

O processo de oxirredução pode ser descrito como um equilíbrio redox envolvendo a transferência de cargas entre a espécie doadora e a receptora de elétrons. Com o processo de oxirredução é possível degradar toda a matéria orgânica, facilitando a remoção da espécie metálica em estudo, porém seus reagentes podem sofrer influência de sistemas biológicos (LOUREIRO, 2010). O tratamento eletroquímico possibilita a recuperação de metais, mas apresenta pouca eficiência em baixas concentrações, tem um custo de operação elevado e alta geração de resíduos (AFONSO, 2011). Outros processos também são utilizados como, troca iônica, precipitação química, osmose reversa, processo de sorção (VOLESKI, 2001).

Em um processo de troca iônica, conforme demonstrado na figura 3a, as resinas utilizadas possuem matriz polimérica insolúvel em água ou solventes. Podem apresentar características ácidas ou básicas e os íons cátions e ânions presentes em solução, são substituídos por outros íons de mesma carga liberados pela matriz polimérica, essa troca ocorre de acordo com o grupo funcional existente para cada caso em específico (CASSI, 2005). Riani (2008) avaliou a qualidade da água tratada com resinas de troca iônica fornecidas por três diferentes fabricantes, essas resinas foram utilizadas na remoção de espécies de cromo presentes em efluente de uma empresa de galvanoplastia da cidade de São Paulo. De acordo com os resultados obtidos, os teores de cromo total presentes nas águas resultantes para os três tipos de resina de troca iônica atendem a resolução Conama 357/05.

A precipitação química apresentada na figura 3b, envolve a formação de hidróxidos metálicos para a qual deve ser sempre verificada e controlada a curva de

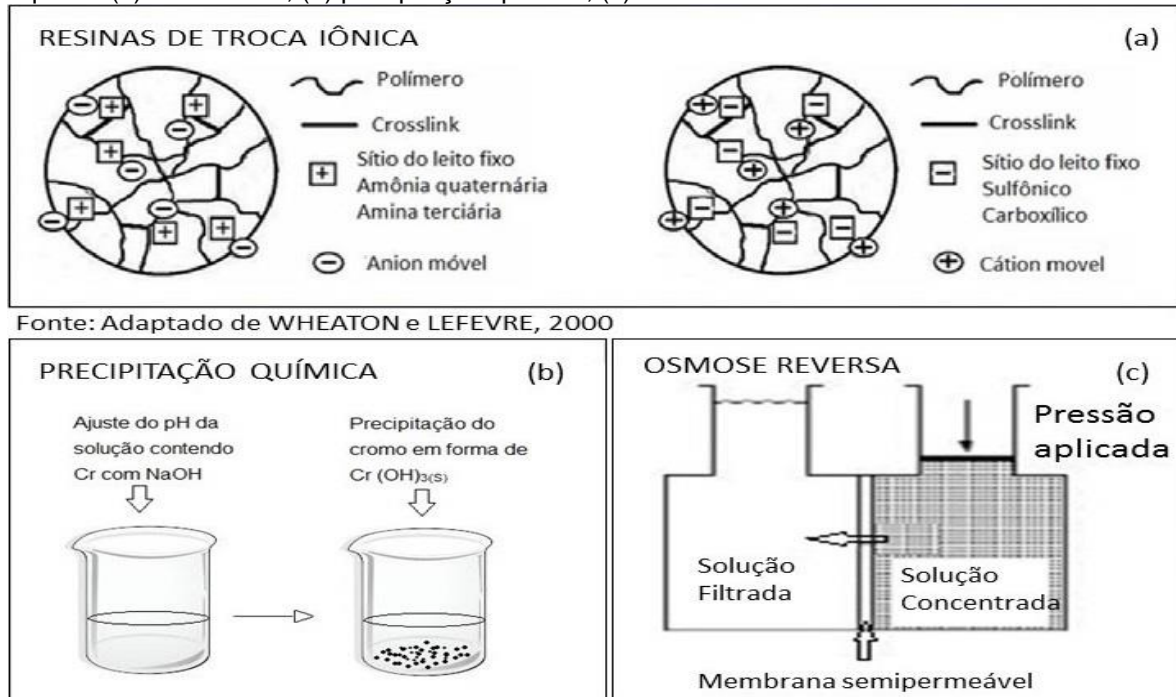
solubilidade das espécies metálicas em função do pH da solução. Possui a vantagem de ter baixo custo e ser de simples implementação, porém apresenta a desvantagem de apresentar uma separação difícil em concentrações mais altas de espécies metálicas e produção de resíduo tóxico (FU; WANG, 2011).

Billerbeck, (2013), realizou a redução e precipitação de cromo hexavalente presente no efluente de um laboratório de análises químicas na cidade de Ponta Grossa-PR. O tratamento foi realizado utilizando bissulfito de sódio (NaHSO_3) P.A. (Vetec) como agente redutor e solução de hidróxido de sódio (NaOH) 45% (p/v) como agente precipitante. Esse tratamento prévio foi realizado para avaliar a eficiência do processo de sorção do cromo presente no sobrenadante utilizando-se a levedura *Saccharomyces cerevisiae*.

O processo de osmose reversa ilustrado na figura 3c, conforme o próprio nome sugere, é processo de osmose no qual utiliza-se uma membrana semipermeável, porém, aplicado de maneira inversa com o auxílio de um mecanismo de bombeamento. Esse bombeamento fornece ao sistema uma pressão osmótica na solução concentrada fazendo com que o solvente passe da fase mais concentrada de íons, para a fase menos concentrada através da membrana semipermeável. (SCHNEIDER, 2001).

Para avaliar a redução dos parâmetros de qualidades dos efluentes de uma empresa de curtimento de couro e possível reuso da água tratada, Scapini (2007) utilizou dois métodos distintos, osmose reversa e troca iônica. Trabalhou-se somente com o efluente final para não comprometer a membrana do equipamento de osmose reversa. Após comparação entre os resultados obtidos, a desmineralização do efluente por osmose reversa se apresentou de forma mais eficiente que o sistema de troca iônica para os procedimentos aos quais foram utilizados.

Figura 3. Exemplos de formas de tratamento para remoção das espécies de cromo em solução aquosa. (a) troca iônica, (b) precipitação química, (c) osmose reversa



Fonte: Adaptado de WHEATON e LEFEVRE, 2000

Fonte: Autor

Fonte: Adaptado de VARGAS. (2003)

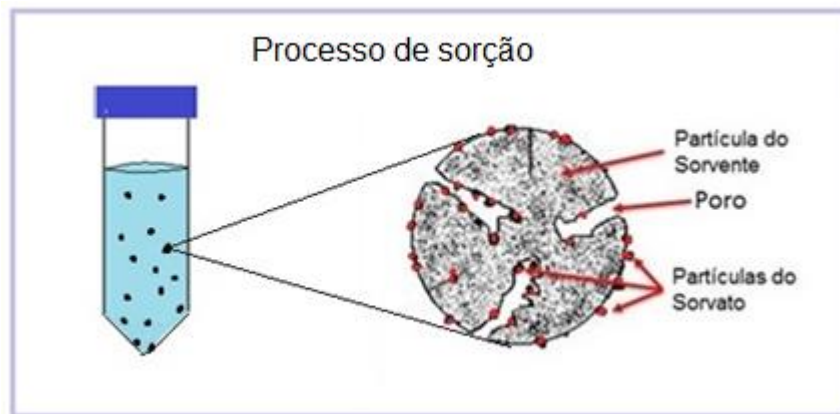
3.2.1 Sorção

A sorção é um dos processos utilizados para remoção de espécies metálicas em solução aquosa. O processo de sorção envolve a interação da espécie metálica com a superfície de um material sorvente (MANAHAN, 2005). Os sorventes utilizados podem ser classificados de acordo com sua origem e como exemplos podemos citar a biomassa microbiana, os resíduos vegetais, os sorventes sintéticos, minerais de argila entre outros. A biomassa microbiana é formada por fungos, bactérias, leveduras e uma classe muito utilizada que são as algas, que geralmente estão inativadas e são utilizadas após tratamento ácido ou básico. Os resíduos vegetais podem ter procedência industrial ou agrícola como as cascas de árvores, palha de sementes, cascas de frutas e oleaginosas, entre outros. Como exemplo de sorvente sintético temos as resinas poliméricas, sílicas modificadas e outras. Entre os argilominerais podemos citar a caulinita, a montmorilonita e outras (WASE,2003; VAGHETTI,2009; HARLAND,1994).

A sorção pode ocorrer tanto de forma reversível, nesse caso a fisiossorção ou irreversível como a quimiossorção. A fisiossorção ou sorção física ocorre por meio

de atração eletrostática entre as substâncias envolvidas, é um processo reversível pois as forças envolvidas são fracas, principalmente entre elas a força de ligação de Van der Waals. Pode ser formado por diversas camadas do material a ser removido e possibilita a regeneração do material sorvente. A quimiossorção ou sorção química, envolve a troca iônica entre alguns sítios específicos na superfície do material sorvente com o soluto. Por ser uma ligação química, é mais forte e estável que a ligação física, ocorre na primeira camada do material sorvente e geralmente possui caráter irreversível (ATKINS, 1999; LOPES, 2014). A figura 4 ilustra a interação entre as partículas do sorvato e a superfície do material sorvente.

Figura 4. Processo de Sorção



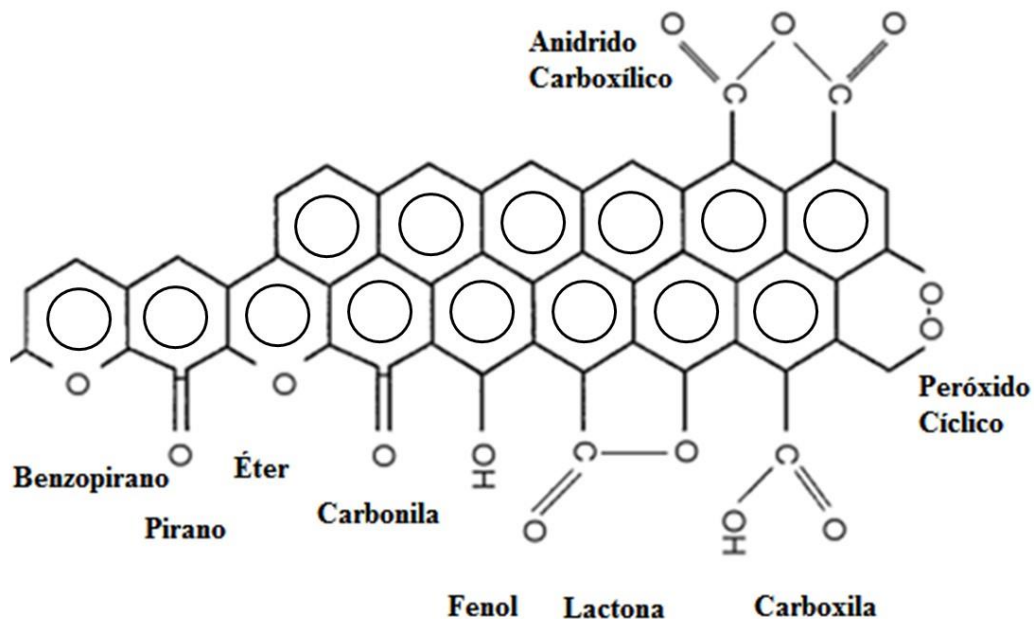
Fonte: Adaptado de LEWINSKY, (2007)

Um dos sorventes mais utilizados em sistemas de tratamento de águas contaminadas ou mesmo de efluentes é o carvão ativado. O carvão ativado é um material com alto teor de carbono entre 50 a 90% (BROWN, 2009), que apresenta partículas com elevada área superficial e porosidade. Esse material é produzido a partir da carbonização da madeira sob condições controladas como o baixo teor de oxigênio e com temperaturas entre 500 a 1000°C. A ativação do carvão vegetal, geralmente é realizada com vapor de água ou gás carbônico (CO₂), em temperaturas variando de 800 a 1000°C.

O processo de carbonização e ativação promove alterações nas propriedades texturais da superfície do carvão e o material produzido geralmente apresenta maior porosidade e partículas com elevada área superficial em relação ao material de partida (MARSH; REINOSO, 2006). Os carvões vegetais que apresentam um teor maior de

oxigênio, podem apresentar grupos funcionais tais como grupos fenol, carbonilas, grupos carboxílicos ou anidridos carboxílicos. Possuem predominância ácida em sua superfície e atuam como trocadores catiônicos. Já os carvões que apresentam menor teor de oxigênio, apresentam grupos como os piranos, cromenos (benzopiranos), éter e outros, possuem predominância básica em sua superfície e atuam como trocadores aniônicos. A presença de determinados grupos funcionais auxilia na escolha do sorvente a ser utilizado, (CHEREMISINOFF, 1978; BOEHM, 2002). A quantidade de grupos funcionais com oxigênio na superfície do carvão faz com que o mesmo apresente seletividade no processo de sorção, capacidade de atuar como trocador iônico, bem como uma superfície hidrofílica (STRELKO, 2002). Na figura 5 temos a ilustração de possíveis grupos funcionais na superfície de carvões e carvões ativados.

Figura 5. Possíveis grupos funcionais que podem ser encontrados na superfície de carvões e carvões ativados



Fonte: Adaptado de (RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

Souza et al., (2009), avaliaram a eficiência do carvão ativado granular na remoção do cromo (VI) de solução aquosa em sistemas por batelada. Para verificar qual a faixa ideal de sorção seria realizada o teste cinético de equilíbrio, o processo de sorção foi preparado com ajustes do pH entre 3 a 8. Os resultados apresentados mostram que os ensaios realizados com o pH entre 3 a 6 foram os mais eficientes

para a remoção do cromo (VI) em solução aquosa, com valores superiores a 90% de eficiência.

Silveira e Ries (2019), realizaram um trabalho de pesquisa avaliando a eficiência no processo de sorção para remoção de cromo (VI) em solução aquosa utilizando quatro tipos de carvões ativados comerciais com diferentes granulometrias e em comparativo com um carvão ativado produzido a partir da casca de arroz. Como resultado, obtiveram que os carvões aditivados apresentam elevada capacidade de sorção em relação ao cromo (VI), o mesmo ocorrendo para o carvão obtido a partir da casca de arroz, com eficiência similar aos carvões ativados comerciais, mas com a vantagem de ser um material de baixo custo proveniente de um resíduo agroindustrial.

Em relação aos processos de sorção, diversos materiais alternativos vêm ganhando destaque devido a custos, eficiência e sustentabilidade. Um dos sorventes alternativos que vem sendo estudado com grande aceitação é a biomassa. A biomassa pode ser definida como sendo qualquer matéria orgânica de origem animal ou vegetal utilizada para produzir energia (FONSECA, 2009).

A fonte de origem da biomassa é muito importante para determinar se economicamente ela é viável ou não e muitos resíduos agroindustriais que seriam descartados em aterros sanitários ou mesmo incinerados, hoje estão sendo pesquisados devido ao custo de aquisição desse tipo de material (COWIE et al., 2012). Exemplos de biomassa que podem ser utilizadas vivas ou mortas são fungos, algas, bactérias, resíduos alimentares, resíduos florestais, fibras ou cascas de frutas como por exemplo a do coco, da laranja, do arroz, entre diversas outras.

A sorção em processos que utilizam biomassa viva para a remoção dos contaminantes, que nesse caso em específico tratamos de espécies metálicas, é conhecido por bioacumulação. Esse processo tem como base as atividades metabólicas da biomassa viva e a sorção ocorre como uma defesa do organismo reagindo a presença do contaminante. Essa interação entre o contaminante e a célula afetada, resulta em um deslocamento de alguns íons de suas posições originais, causando prejuízos as funções metabólicas da referida planta (GADD, 2009).

Em relação a sorção que utiliza biomassa morta, as interações ocorrem entre grupos funcionais (carboxila, hidroxila, amina, entre outros) presentes na superfície do material sorvente e o contaminante, não apresentam preocupações por problemas com toxicidade e manutenção de nutrientes como os de biomassa viva (EL-SAYED;

EL-SAYED, 2014). As biomassas, podem ser utilizadas de forma in natura ou também podem receber modificações em suas superfícies quando tratadas por processos químicos ácidos e básicos, processos esses que visam aumentar a sua aplicabilidade e eficiência, conforme a necessidade do processo de sorção e o tipo de contaminante. A eficiência do bioissorvente no processo de sorção depende principalmente da origem da biomassa, da forma como a mesma foi preparada, bem como das espécies que serão sorvidas (MICHALAK et al., 2019).

Rodrigues, et al. (2016), estudaram os mecanismos de resposta por parte das plantas aquáticas conhecidas como Macrófitas, em específico quando em contato com Cd (Cádmio), avaliando assim a possibilidade de uso dessas plantas para a remediação de ambientes aquáticos contaminados com essas espécies metálicas. Foram avaliados diversos tipos de macrófitas, entre elas as plantas conhecidas como, Aguapé (*Eichhornia crassipes*), a Orelha de onça (*Salvinia minima*), o Musgo d'água (*Azolla caroliniana*) e a Alface d'água (*Pistia stratiotes*). Os dados de suas pesquisas corroboram com a possibilidade de uso dessa classe de plantas para serem utilizadas na descontaminação de reservatórios aquáticos contaminados com espécies metálicas, porém de acordo com a conclusão dos autores, para o uso de algumas espécies são necessários estudos mais aprofundados sobre o assunto.

Da Costa e Maffessoni (2019), avaliaram a eficiência no processo de sorção do cobre (II) em solução aquosa, por bioissorventes obtidos a partir do engaço e do bagaço, resíduos provenientes da produção do suco retirado da uva em uma cidade da serra gaúcha. Após pré-tratamento das amostras e ensaios para caracterização do material, foram realizados ensaios de sorção onde ocorreram variações nos tempos de permanência, do pH ideal da solução e a proporção entre os bioissorventes. Os teores de cobre removido em cada bioissorvente cujos ensaios foram realizados em triplicata, foram obtidos a partir da análise de uma alíquota do sobrenadante por Espectrometria de UV/VIS. De acordo com os resultados obtidos, os bioissorventes preparados a partir do engaço e do bagaço da uva podem ser considerados como uma alternativa para remoção de cobre (II) em solução aquosa.

Mimura et al. (2010), avaliaram a capacidade de sorção e efeito da competitividade das espécies metálicas Ni^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} e Cu^{2+} em solução aquosa quando em contato com casca de arroz proveniente de resíduos agroindustriais. A casca de arroz passou por tratamento básico em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH. Para

os ensaios de sorção foram ajustados os valores de pH entre 4,0 e 5,0 e as concentrações de 10, 30 e 70 mg L⁻¹. Os resultados obtidos mostraram que a casca de arroz é eficiente para a remoção individual das espécies metálicas em estudo, porém a eficiência é afetada pela competitividade entre as espécies, principalmente em presença de Al³⁺.

3.2.2 Biocarvão ou Biochar

Apesar de ser um dos materiais mais utilizados, apresentando-se de forma bastante eficiente nos processos de sorção, o carvão ativado tem um custo elevado para sua fabricação, grande parte devido a origem e custos de sua matéria prima (BACCAR et al., 2009) isso faz com que apresente um custo muito elevado quando utilizado em larga escala nos processos industriais, dificultando assim a abrangência do seu uso (PEREIRA, 2008). Visando uma redução nos custos de produção, outros tipos de materiais estão sendo utilizados e avaliados como possíveis alternativas ao carvão ativado nos processos de sorção (GONÇALVES, 2007; ZHANG, 2010).

Conforme verificamos nos processos na produção de carvão vegetal, a conversão termoquímica é uma forma de modificar a biomassa para a obtenção de materiais ricos em carbono, de alta porosidade e elevada área superficial (LEHMANN, 2009). As biomassas apresentam as vantagens de serem utilizadas como fonte de energia renovável e os resíduos de sua queima são utilizados para correção de solos (MUI, 2010; HTWE, 2016), ou mesmo para tratamento de água na remoção de contaminantes (GAUTAM, 2014). Os processos de conversão termoquímica podem envolver a combustão, liquefação, gaseificação e pirólise, gerando produtos sólidos, líquidos e gasosos.

Um dos produtos obtidos da pirólise da biomassa seja de origem vegetal ou animal, em baixo teor ou na ausência de oxigênio e em temperaturas amenas, é o biocarvão ou biochar. O termo *biochar* deve-se as palavras *biomass* (do inglês, biomassa) e *charcoal* (do inglês, carvão). Esse material é rico em carbono e suas características são dependentes da origem da biomassa e das condições de preparo, onde variações na área superficial, tamanho de poro, grupos químicos funcionais e capacidade sorvente podem ser observadas.

As biomassas podem ser modificadas por tratamento térmico e apresentar características que são consideradas específicas para a sustentabilidade como podemos citar, o sequestro de carbono quando adicionado ao solo (MANGRICH, 2011), como também a correção do pH do solo (LEHMANN, 2009); aumentam a retenção de água no solo (STREUBEL et al., 2011); absorvem nutrientes diminuindo a lixiviação aumentando a eficiência do fertilizante e reduzindo a contaminação ambiental (SINGH et al., 2010; VAN ZWIETEN et al., 2010) entre outras.

O processo de preparo do biochar é similar ao carvão vegetal, com a diferença entre esses materiais sendo decorrente do uso diferenciado para a origem do biocarvão. Inicialmente o biocarvão foi empregado para remediação de solo em terras degradadas, auxiliando no sequestro de carbono e outras atribuições, porém, por ser um material com baixo teor de oxigênio, rico em carbono e altamente poroso, essa característica permitiu o seu uso como bioissorvente.

Cada biocarvão preparado pode apresentar comportamento diferente um dos outros em sua superfície, podem apresentar característica ácida, básica, hidrofílica ou hidrofóbica, isso porque dependem diretamente da forma de tratamento utilizada, bem como da composição e características de cada biomassa. Devido a essas características, o biochar pode interagir com uma elevada gama de contaminantes, entre eles as espécies metálicas (CHEN et al., 2013) e compostos orgânicos como pesticidas (LEHMANN, 2009).

Para avaliar a dinâmica e a influência do carvão quando adicionado ao solo em plantações de arroz e trigo na China, Zhao et al. (2014), realizaram testes de campo por um período de 4 safras intercaladas entre arroz e trigo e concluíram que a aplicação de biocarvão produzido a partir da palha de arroz, aumentou a produtividade dessas duas sementes, bem como aumentou a absorção de N, P, K, Ca e Mg no solo devido a incorporação dessas espécies pelo biocarvão e posterior disponibilidade no solo onde foram adicionados.

Paz et al. (2013), publicaram um estudo realizado no laboratório de física dos solos da Embrapa Mandioca e Fruticultura no estado da Bahia. Esse estudo foi realizado para avaliar o potencial de utilização do carvão vegetal como condicionador de solos em Latossolos Amarelos Coesos dos Tabuleiros Costeiros. Segundo os dados obtidos, o carvão adicionado diminuiu a densidade do solo melhorando a aeração e capacidade de penetração das raízes. Por ser um material obtido a partir

de uma matriz orgânica, aumenta a retenção de água no solo, melhora a relação entre o solo e os microrganismos o que traz melhorias no desenvolvimento das plantas e do sistema de desenvolvimento das raízes.

Mangrich (2011), em conjunto com a Embrapa Floresta (Colombo-PR) e a Embrapa Solos (Rio de Janeiro-RJ), obtiveram resultados muito promissores na utilização de biocarvão no condicionamento de solos. A adição de biocarvão no solo aumenta a produtividade das lavouras, reduz a emissão de outros gases poluentes como o N_2O (óxido nitroso), ajudam a corrigir a acidez do solo e são ricos em óxidos de potássio, cálcio, magnésio e outros íons, o que traz a redução da quantidade dos compostos de calcário utilizados. A utilização de biocarvão como condicionador de solos se apresenta como uma excelente alternativa para a química verde, auxiliando a corrigir problemas como a degradação dos solos, escassez de alimentos, competição por biomassa e também na redução das emissões de gases de efeito estufa.

O desempenho na aplicação dos biocarvões podem ser alteradas e melhoradas com os processos de ativação. Os processos de ativação podem ser físicos ou químicos e a ativação do biocarvão pode ser realizada antes ou após a carbonização da biomassa pelo processo de pirólise. Podem ser utilizados os ativadores químicos básicos como hidróxido de potássio e hidróxido de sódio, os ativadores ácidos como os ácidos fosfórico e sulfúrico ou mesmo sais metálicos como cloreto de zinco e carbonatos de metais alcalinos atuando como agentes oxidantes e redutores (BANSAL; GOYAL, 2005; GONZALÉZ et al., 1995).

Labegalini (2013) preparou e avaliou a eficiência de sorção do biochar e biochar ativado produzido a partir da torta de pinhão manso, um resíduo agroindustrial gerado na produção de biodiesel a partir do fruto da *Jatropha curcas* L, uma árvore de pequeno porte de regiões tropicais. Para preparo dos carvões ativados foram utilizados os ativadores químicos K_2CO_3 (carbonato de potássio) e $ZnCl_2$ (cloreto de zinco), a sorção ocorreu em contato com solução aquosa dos corantes sintéticos AM (azul de metileno) e VR (vermelho reativo). Como conclusão do trabalho de pesquisa, tanto o biochar sem ativação, quanto o material ativado, se apresentaram eficientes e potenciais biossorventes para a remoção de corantes em solução aquosa. O projeto desenvolvido por Ramos et al. (2009), também utilizou $ZnCl_2$ para ativação de biocarvão produzido a partir da biomassa obtida de rejeitos do beneficiamento dos

grãos de café. O biocarvão ativado produzido também se apresentou como promissor para a remoção dos corantes sintéticos de origem orgânica AM e VR.

Brandao et al. (2020), produziram biocarvão e biocarvão ativado com NaOH (hidróxido de sódio) e H_3PO_4 (ácido fosfórico) a partir de casca de Pequi. Os biocarvões foram preparados para avaliar uma possível utilização dos biossorbentes na remoção de contaminantes orgânicos em meio aquoso e para isso foram realizados ensaios de sorção com o corante azul de metileno (AM) em solução aquosa. Como conclusão do trabalho de pesquisa, verificou-se que somente o biocarvão tratado com NaOH apresentou uma remoção considerada satisfatória, em torno de 87% para o corante.

Pimentel (2018), preparou biocarvão a partir do mesocarpo do coco verde e a ativação do biocarvão foi realizada com a injeção de vapor de água durante a etapa de permanência na temperatura máxima da pirólise. O material produzido foi utilizado para ensaios de sorção de cromo (VI) em solução aquosa, onde os resultados apresentados de sorção foram bastante promissores, com valores superiores a 99% para pH próximo a 5.

Diferentes tipos de biocarvão vêm sendo preparados com diversos tipos de biomassas provenientes de resíduos agroindustriais tais como cavacos de madeira, podas de árvores, serragem, cascas de frutas, bagaço de cana, algas, macrófitas e outros materiais orgânicos (LORENZ; LAL, 2014). Comparando-se com o carvão vegetal, a produção do biocarvão apresenta um custo mais acessível devido a sua biomassa ser proveniente de recursos renováveis, dos resíduos e rejeitos agroindustriais bem como, devido a temperaturas mais baixas durante sua carbonização e ativação, requer menos energia térmica para sua fabricação (BRICK, 2010).

A escolha dentre as opções de resíduos agroindustriais leva-se muito em consideração a região, o tipo de resíduo e a quantidade disponível. Na região Sul do Brasil, a produção de um produto característico é o pinhão.

Araújo e Guiotoku (2010), preparam carvão vegetal a partir da casca do pinhão coletados em campos experimentais da Embrapa Florestas (Colombo-PR). Ao avaliarem os resultados para caracterização do material obtido, a casca do pinhão foi caracterizada como um bom precursor para a produção de carvão vegetal devido os resíduos dessa biomassa serem abundantes na região sul do Brasil.

Aquino (2005), publicou um estudo baseado em informações de pesquisa no estado de Santa Catarina pelos quais verificou que era necessário aperfeiçoar a legislação, criar um programa de incentivo ao cultivo da Araucária e determinação do poder público e resolver ações que envolvam a colheita e venda do pinhão. Ações que trariam benefícios econômicos, sociais e ambientais a longo prazo. Silveira et al. (2011), publicou um artigo onde explica que a extração e comercialização de pinhão é uma atividade reconhecida e tradicional no Sul do Brasil, porém necessitava de políticas públicas de apoio devido a maior parte da produção ser realizada de forma clandestina e que a coleta e venda do pinhão é de extrema importância econômica para muitas famílias que sobrevivem dessa atividade extrativa.

Em 25 de maio de 2012 foi promulgada a Lei Nº 12.651, que permite a exploração agroflorestal e manejo florestal sustentável, comunitário e familiar, incluindo a extração de produtos florestais não madeireiros (BRASIL, 2012), o que possibilitou que a coleta e venda do pinhão viesse a ser comercializada de forma legal, desde que obedecidas as datas para início e término da coleta, bem como a proteção da vegetação nativa sem prejuízo ao meio ambiente. O pinhão também pode ser considerado um gerador de renda, bem como responsável pela manutenção das florestas de araucária quando utilizadas técnicas adequadas de manejo (DANNER et al, 2012).

3.2.3 Pinhão

Pinhão é a semente do fruto da Araucária angustifólia, uma das espécies nativas (conífera) mais importantes do Sudeste e do Sul do Brasil, conhecida popularmente como araucária, pinheiro brasileiro ou pinheiro do Paraná. O fruto da araucária é conhecido como pinha, cujos pesos variam entre 4 a 6 quilos e possuem forma esférica com diâmetro entre 10 a 25 cm. Cada árvore produz em média 40 pinhas, com cada pinha contendo em média 150 pinhões (AQUINO, 2005).

Segundo dados do IBGE, a produção anual de pinhão proveniente dos estados do Paraná, Santa Catarina, Rio Grande do Sul, Minas Gerais e São Paulo em 2013/2014 foram 8.889/8.779 toneladas respectivamente, tendo os estados do Paraná e Santa Catarina, responsáveis por aproximadamente 82% da produção total, com um aumento significativo da produção em Minas Gerais (BRASIL, 2014). O consumo do

pinhão faz parte da cultura local e pode contribuir para a manutenção da araucária em pé no seu habitat natural, com a produção natural do pinhão sendo utilizada como uma alternativa de renda economicamente viável.

O rendimento aproximado de pinhões em uma pinha está próximo a 29% (SILVA et al., 2006; FIGUEIREDO et al.2011), sendo que a casca corresponde a 22% da semente, e que cada semente possui peso entre 7 e 9 gramas (Lima et al. 2007). Conforme os dados obtidos pelo IBGE, são geradas aproximadamente 2.000 toneladas de resíduos somente da casca do pinhão, sem considerarmos a maior parte (aproximadamente 70%) formada pelas escamas da pinha.

A casca de pinhão é considerada um material lignocelulósico, rico em polifenóis e Taninos (LIMA et al., 2007) e que é descartada após o consumo da semente, gerando uma grande quantidade de resíduo sem uso, e que precisa de um certo tempo para sua decomposição no ambiente. Pela quantificação dos constituintes químicos da casca de pinhão corresponde a, 32,43% de Lignina, 35,16% de celulose e 14,83% de hemicelulose (SAMPAIO et al, 2014), sua casca apresenta características semelhantes a madeira podendo assim, ser utilizada como biomassa e tratada conforme necessário para uso específico, seja para gerar energia ou para tratamento como bioissorvente.

Castro (2018) utilizou bioissorventes na forma de farelo, obtidos a partir da casca do pinhão para avaliar a remoção de espécies metálicas de chumbo (Pb) e cobre (Cu), bem como para o corante azul de metileno (AM). Foram realizados ensaios utilizando bioissorventes sem tratamento e com tratamento químico, obtendo resultados bem promissores para a remoção das espécies de Pb e Cu e para o corante azul de metileno.

Vagheti (2009), estudou a utilização da casca de pinhão para remoção da espécie metálica Cr (VI) em solução aquosa e o processo de sorção foi realizado em batelada com ajuste de pH na faixa entre 1 e 7. A avaliação em relação a eficiência do processo mostrou que casca de pinhão foi mais eficiente na remoção de íons Cr (VI) nas soluções com pH entre 1,5 e 2, com uma capacidade de sorção de 240,0 mg g⁻¹. A casca de pinhão sem tratamento químico também foi considerada uma excelente alternativa para remoção de cromo (VI) em solução aquosa.

Lage Junior (2016), avaliou se alterações nas condições da pirolise em biocarvão produzido a partir da biomassa de casca do pinhão, afetam a capacidade

de remoção da espécie metálica de Pb^{2+} em solução aquosa. Foram produzidos biocarvões com temperaturas entre 400 e 800° C, taxa de aquecimento entre 10 e 90 minutos e tempos de permanência entre 1 e 3 horas. O biocarvão mais eficiente na remoção do Pb^{2+} em solução aquosa foi o produzido a 800°C com uma sorção de 73,99 mg g⁻¹.

Calvete (2011), utilizou casca de pinhão in natura, na forma de biochar in natura e na forma de biochar ativado para remoção de corantes em efluentes aquosos. Os corantes utilizados foram o laranja reativo (LR), o vermelho de prociona (VP) e o verde brilhante (VB). Foi concluído que tanto o material in natura, quanto o material carbonizado, são eficientes no processo de remoção de corantes orgânicos em efluentes, com valores superiores para os materiais tratados termicamente e sem ativação.

Na figura 6, temos em (A e B) a araucária adulta com seus frutos ainda em crescimento, em (C) a pinha madura com seus pinhões e em (D), o pinhão cozido e sua casca em separado.

Figura 6. Araucária angustifolia. A) árvore adulta; B) pinha em formação; C) sementes maduras; D) semente cozida e sua casca.



Fonte: O autor

3.3 MÉTODO DE ANÁLISE PARA QUANTIFICAÇÃO DO CROMO EM SOLUÇÃO AQUOSA

A Legislação Ambiental Básica brasileira (LAB, 2008), apresenta os limites máximos permissíveis para espécies metálicas nos recursos hídricos em sua forma total, porém, é necessário conhecer a toxicidade e a biodisponibilidade e não somente a determinação total das espécies metálicas em estudo, para isso é necessário que sejam realizadas análises de especiação.

A especiação atua com suporte para o desenvolvimento de planos para a prevenção, controle e tratamento de meios contaminados com espécies metálicas, auxiliando assim na avaliação e diagnóstico de possíveis riscos a vida biológica (HABILA M. et al., 2015).

Diversos métodos podem ser utilizados para separar as espécies metálicas em estudo e no caso do cromo em específico, a troca iônica, eletrodeposição, coprecipitação, oxirredução entre outros, são bastante eficientes dependendo da concentração no meio da espécie no meio. Nesse trabalho, o método utilizado para remoção das espécies de cromo é a sorção, visto esse processo ter se apresentado bastante eficiente, de fácil aplicabilidade e com menor custo na especiação de espécies metálicas quando comparado com outras técnicas.

Alguns requisitos analíticos são exigidos para que os resultados obtidos em análises de especiação sejam considerados confiáveis, entre eles cuidados relacionados a amostragem, estoque, pré-tratamento entre outros. Existe também a necessidade em se utilizar materiais de referência certificados, que possuam concentração e composição semelhantes à amostra real.

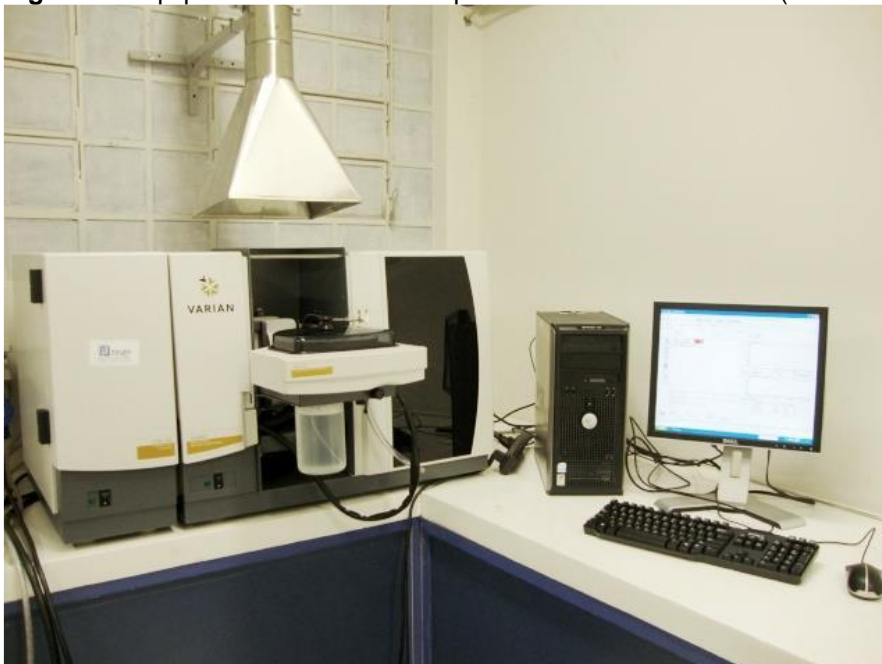
A escolha da técnica analítica a ser utilizada para a determinação de espécies metálicas em amostras aquosas, deve ter como base a faixa de concentração das espécies que serão quantificadas, o nível de exatidão desejado, quais os componentes da amostra bem como suas propriedades químicas e quantas amostras serão analisadas (SKOOG, 2008).

Após o processo de separação das espécies, a quantificação do cromo pode ser determinada por diversos tipos de métodos analíticos, entre eles a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS - do inglês Flame Atomic Absorption Spectrometry), bastante utilizada por oferecer um baixo custo, facilidade de operação

e rapidez nas análises, porém apresenta restrições em relação a sensibilidade relacionada a concentração do analito e é utilizada principalmente em análises com concentrações em mg L^{-1} , (PEREIRA, 2008; ARRUDA, 2003). A espectrometria de absorção atômica na região do UV-VIS (AAS – do inglês Atomic Absorption Spectrometry) pode ser utilizada para determinar a concentração de cromo (VI) após sua reação com difenilcarbazida e subtraindo-se o valor do teor de cromo total (MATOS et al., 2009). A espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS - do inglês Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry), um método muito eficiente para determinação de diversas espécies metálicas, com limites de detecção para a maioria dos elementos em partes por trilhão (PPT) (AGILENT, 2016; HOLLER et al., 2009).

O método utilizado nesse trabalho de pesquisa é a espectroscopia de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (GF AAS - do inglês Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry). É um método que apresenta grande sensibilidade mesmo com a adição de pequena quantidade de amostra, maior tempo de permanência da nuvem atômica e redução nas interferências realizadas via software sem a necessidade de modificadores químicos (ROUTH, 1987).

Figura 7. Equipamento de GF AAS pertencente ao C-LABMU (laboratório multiusuário da UEPG).



Fonte: O autor

O equipamento de GF AAS possui um programa de aquecimento gradual da temperatura, procedimento muito útil para diminuir problemas de interferência no resultado da amostra. Para cada elemento químico em análise, o equipamento apresenta sua programação de fábrica, porém a mesma pode ser ajustada conforme necessidade do processo. As etapas que envolvem a quantificação do analíto na amostra são; (i) secagem, para eliminar os voláteis onde a preferência é que seja a água; (ii) pirólise, para eliminar possíveis compostos orgânicos; (iii) atomização, para a transformação dos íons presentes na amostra em seus átomos na forma elementar em forma gasosa; (iv) limpeza do tubo de grafite para eliminar qualquer resíduo restante, antes de outro ciclo de medidas. Essas etapas são necessárias para garantir a eficiência e possibilitar a reprodutibilidade e robustez do método (WELZ, 1988).

O espectrofotômetro de absorção atômica modelo Varian - Agilent AA240Z utilizado, possui um corretor de fundo com base no efeito Zeeman, que corrige o sinal analítico obtido pela radiação emitida por uma lâmpada de cátodo-oco monoelementar específica para cromo, com operação em comprimento de onda igual a 357,9 nm, através da subtração da intensidade do BG (Background) obtido no mesmo comprimento de onda analítico. Para controle da injeção da amostra, possui um auto amostrador PSD 120 com capacidade para 50 amostras em microvials de 2 mL, mais cinco recipientes centrais de 10 mL para amostras em branco, padrão e modificadores. A fenda de operação do equipamento foi ajustada em 2 nm e a corrente de tensão em 7 mA. Para uso como forno de aquecimento foram empregados tubos de grafite pirolítico e como gás de arraste foi utilizado o argônio 99% (AGILENT, 2013).

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 TÉCNICAS LIMPAS

Este trabalho envolve pesquisa com o elemento cromo, uma espécie metálica que está amplamente presente no ambiente e em diversos produtos e materiais. É recomendado um rigoroso controle durante todo o procedimento com os ensaios, a fim de evitar contaminação para com os diferentes tipos de biossorventes utilizados e das soluções contendo as espécies de cromo. Em todas as etapas, os procedimentos foram realizados com base em protocolos de técnicas limpas (STATHAM; HOWARD, 1993; CAMPOS et al, 2002; DOS ANJOS, 2006) buscando dessa forma, reduzir a possibilidade de possíveis contaminações e alterações das amostras.

Todos os materiais utilizados para determinação dos teores de cromo foram lavados com detergente neutro, esponja ou escova e enxaguados abundantemente com água corrente, posteriormente esses materiais ficaram por um período mínimo de 24 horas em banho com detergente neutro a 5%, e novamente enxaguados com água corrente, após foram enxaguados com água purificada obtida por processo de osmose reversa e colocados em uma solução a 5% de HNO₃ comercial (v/v). Os materiais ficaram imersos no banho ácido por um período mínimo de 24 horas, enxaguados 3 vezes com água purificada e mais 3 vezes com água ultrapura do tipo Mili-Q (Milipore, modelo SIMPAKKR1, com resistividade de 18.2 MΩ cm⁻¹ a 25°C), após o enxague foram colocados em recipiente descontaminado fechado, forrado e cobertos com papel toalha. Depois da secagem completa, foram colocados individualmente em sacos plásticos e guardados em recipiente fechado até o momento de seu uso (STATHAM; HOWARD, 1993; DOS ANJOS, 2006).

4.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

As soluções padrões de Cr (III) e Cr (VI) são da marca Specsol, com concentração inicial de 1000 mg L⁻¹, possuem grau analítico e foram utilizadas sem a necessidade de purificação prévia.

As soluções estoque com concentrações de 10 mg L⁻¹ para as espécies em estudo, foram preparadas mensalmente e mantidas sob refrigeração. As soluções de

trabalho com concentração de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ e de $15 \mu\text{g L}^{-1}$ para construção da curva analítica, foram preparadas no dia em que foram utilizadas. Todas as soluções foram diluídas com água ultrapura obtida através do sistema Mili-Q e para a acidificação da amostra quando necessário foi utilizado HNO_3 (ácido nítrico) ultrapuro da Sigma-Aldrich.

4.3 EQUIPAMENTOS

Os equipamentos de pequeno porte utilizados para preparo dos materiais empregados no processo de sorção, são em sua maioria pertencentes ao laboratório de pesquisa L-27 da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), entre eles: balança analítica (Shimadzu AUY220), pHmetro (Metrohm, modelo 827 pH Lab); incubadora Shaker (SPLabor, modelo SP222); lavadora ultrassônica (Unique, modelo USC-2800A, 40 kHz), Estufa Nova Técnica modelo NT 511 e uma centrífuga da marca REIKI modelo 80-2B ; equipamento de água ultra pura tipo Mili-Q (Milipore, modelo SIMPAKKR1, com resistividade de $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ a 25°C). Os equipamentos de grande porte como o Espectrômetro de Absorção Atômica com Forno de Grafite (GF AAS) equipado com corretor Zeeman para correção de fundo e um auto-amostrador PSD 120 (VARIAN, modelo AA 240Z); Microscópio Eletrônico de Varredura com fonte de missão por Efeito de Campo - MEV-FEG (TESCAN, modelo Mira 3); Difrátômetro de Raios X da marca Rigaku (modelo Ultima IV); Espectrômetro Dispersivo Raman com Microscopia Ótica da BRUKER (modelo SENTERRA); Espectroscopia vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) (marca SHIMADZU, modelo IRPrestige-21 DRS-8000); Analisador de Potencial Zeta (marca Malvern Panalytical, modelo Nano ZS90); Analisador de área superficial (marca Quantachrome Instruments, modelo Novatouch TM); Ultracentrífuga (Hitachi – Himac CR21GII) e a Mufla da marca JUNG modelo 2310 pertencem ao Laboratório Multiusuários (C-LABMU).

4.4 DETERMINAÇÃO DE CROMO EMPREGANDO ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

As concentrações de ambas as espécies de cromo foram quantificadas por Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica em Forno de Grafite (do inglês, Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry - GF AAS) modelo Varian-Agilent AA240Z, que está acoplado a um corretor de fundo com efeito Zeeman e um auto amostrador PSD 120. Como fonte de radiação foi utilizada uma lâmpada de cátodo-oco monoelementar para cromo, com operação em comprimento de onda igual a 357,9 nm, fenda de operação igual a 2 nm e corrente de 7 mA. O gás de arraste utilizado foi o argônio e o forno de queima preparado com tubos de grafite pirolítico. As condições de aquecimento do forno de grafite estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Programa de aquecimento do forno de grafite para determinação de Cr por GF AAS

Etapa	T (°C)	Tempo (s)		Fluxo do gás (L min ⁻¹)	Leitura
		Rampa	Patamar		
Secagem	95	40	1	0,3	Não
Secagem	120	10	1	0,3	Não
Pirolise	1000	2	6	0,3	Não
Atomização	2600	8	4	0,0	Sim
Limpeza	2600	2	1	0,3	Não

Fonte: o Autor

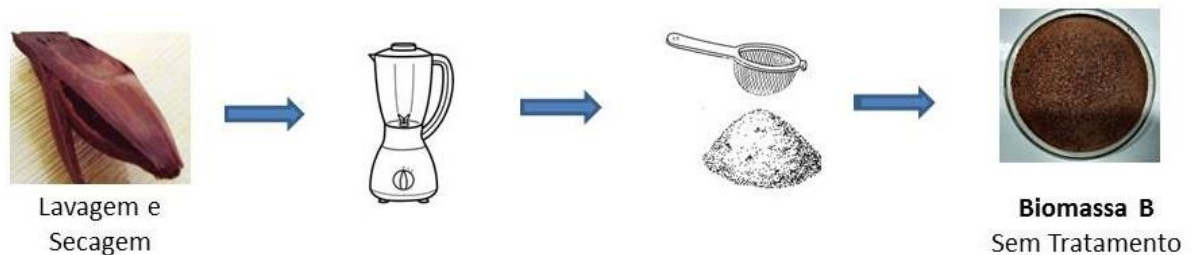
A calibração do equipamento foi realizada através de padronização externa (FORTUNATO 2017). As curvas analíticas foram obtidas com a concentração máxima de 15,00 µg L⁻¹, conforme a sensibilidade indicada para o elemento cromo pelo software de controle SpectrAA. Os volumes para leitura dos sinais de absorbância foram de 10 µL de amostra, sendo que cada amostra foi analisada em duplicata e os valores das concentrações quantificadas foram calculados com base na área média dos picos obtidos.

4.5 BIOMASSA DA CASCA DO PINHÃO

O pinhão, semente da *Araucária angustifolia*, foi adquirido para consumo em comércio local na cidade de Ponta Grossa (Paraná), para facilitar a remoção da parte interna e comestível da semente, o pinhão foi cozido por fervura em água potável e após a remoção da parte comestível, reservou-se a casca para posterior limpeza e tratamento. Os resíduos da parte comestível do pinhão foram retirados e as cascas foram lavadas em água corrente, lavadas com água purificada e posteriormente com água ultrapura do tipo MiliQ, foram secas em estufa à 60°C até peso constante e aspecto quebradiço, indicando ausência ou presença de pouca umidade.

Após secagem, as cascas foram trituradas em processador para obtenção de um material com partículas de menor tamanho as quais peneiradas com tela de polipropileno de 14 mesh (aproximadamente 1,4 mm) e homogeneizadas. Processos de quarteamento foram realizados para amostragens da biomassa seca na forma de pó visando uma maior homogeneidade do material preparado. Na figura 8 temos um exemplo do preparo da biomassa.

Figura 8: casca do pinhão triturada

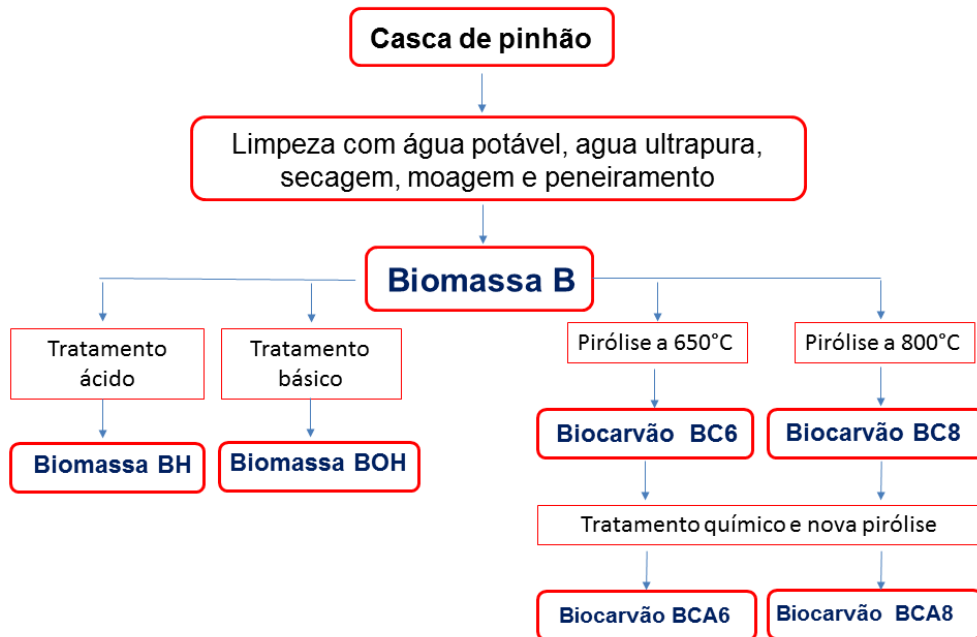


Fonte: O autor

4.6 TRATAMENTO DAS BIOMASSAS

Foram realizados tratamentos em separado a partir da casca do pinhão, sendo que a biomassa obtida após o cozimento, remoção da parte interna, limpeza, secagem e moagem, sem nenhum tipo de tratamento adicional foi denominada como biomassa B. A partir da biomassa B foram realizados diferentes tratamentos (ácido, básico e térmico) para obtenção de bio sorventes com características diferentes. Um fluxograma na figura 9 representa um resumo desses tratamentos.

Figura 9: Fluxograma representativo para o preparo dos biossorventes a partir da casca de pinhão



Fonte: O autor

4.6.1 Tratamento ácido da biomassa B da casca de pinhão

Uma parte pré-separada da biomassa B foi tratada com uma solução 0,1 mol L⁻¹ de HNO₃, em agitação a 150 rpm na incubadora Shaker e com tempo de contato de 1h. Após esse período, o material passou por um processo de centrifugação e enxague, o qual foi lavado por três vezes com água ultrapura em cada etapa. Posteriormente, o sólido foi colocado em contato com 0,1 mol L⁻¹ de NaNO₃ em agitação a 150 rpm por um período de pelo menos 1h para obtenção de um material homo-iônico, de acordo com Abollino et al. (2008), a escolha do Na⁺ deve-se a possibilidade de melhorar a troca iônica com as espécies metálicas de interesse, após o período de contato com o NaNO₃, novamente passou por um processo de centrifugação, e foi lavado por 3 vezes com água ultrapura em cada etapa. O material foi seco em estufa com temperatura entre 50 a 70 °C até peso constante. Após secagem, a biomassa tratada foi macerada para deixar o tamanho das partículas de forma homogênea, e peneirada com malha de polipropileno com 14 mesh. Essa biomassa tratada com ácido foi denominada como biomassa BH.

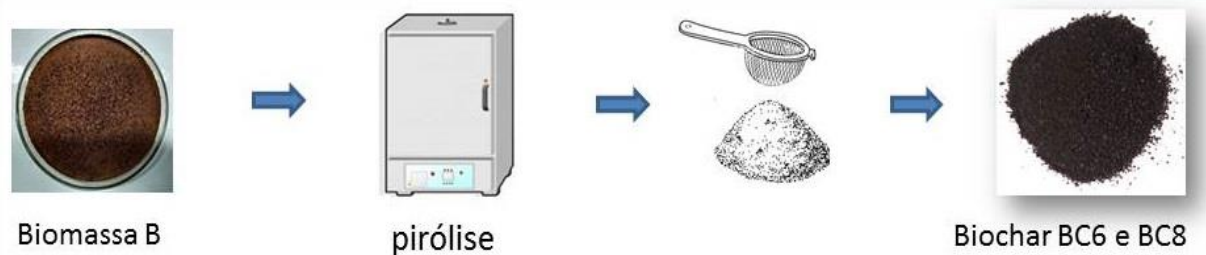
4.6.2 Tratamento básico da biomassa B da casca de pinhão

Uma parte pré-separada da biomassa B foi tratada com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH em agitação a 150 rpm na incubadora Shaker, com tempo de contato de 1h. Após esse período, o material passou por um processo de centrifugação e enxague, o qual foi lavado por sete vezes com água ultrapura em cada etapa visando a obtenção de um sobrenadante com pH entre 6 e 7. Nesse tipo de tratamento foi observada uma dificuldade em separar o sobrenadante, devido à falta de sedimentação do material sólido e a separação se deu por filtragem após cada centrifugação. Essa biomassa tratada com NaOH foi denominada como biomassa BOH.

4.6.3 Tratamento térmico da biomassa B da casca de pinhão

Para o preparo do biocarvão da casca de pinhão, foi realizada a pirólise da biomassa (B) nas temperaturas de $650 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$, em atmosfera reduzida de oxigênio (LEHMANN, 2009; NAHIL; WILLIAMS, 2012). Uma parte da biomassa B foi transferida para cadinhos de porcelana com tampa e totalmente preenchidos para reduzir a quantidade de ar atmosférico. O tratamento térmico foi realizado com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e as temperaturas de interesse (650 e $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$) permanecendo constantes durante o período de 60 minutos. Após resfriamento, os cadinhos com o material foram colocados para ambientar em dessecador. O biocarvão preparado com $650 \text{ }^{\circ}\text{C}$ foi denominado como BC6 e o material obtido a $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ recebeu a denominação de biocarvão BC8. Na figura 10 vemos uma ilustração do processo de pirólise.

Figura 10: biocarvão obtido pela pirólise da biomassa da casca de pinhão



Fonte: O autor

4.6.4 Tratamento térmico e modificação química

Dois outros materiais foram obtidos a partir dos biocarvões preparados na etapa anterior (BC6 e BC8), os quais foram modificados utilizando-se cloreto de zinco como ativador inorgânico (CHEN et al., 2013; YANG et al., 2010) e foram denominados de biocarvão ativado. Uma parte do biocarvão preparado na etapa anterior (4.6.3) foi misturado com $ZnCl_2$ na proporção 1:1 (m:m) o qual foi mantido em estufa durante o período de 24 horas na temperatura de 105 °C (TREVINO, et al., 2013), o recipiente foi colocado em dessecador e após ambientação da temperatura, a mistura biocarvão: $ZnCl_2$ foi homogeneizada, transferida para cadinhos de porcelana e realizou-se uma nova pirólise em mufla com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} até temperatura de 500 °C, onde permaneceu pelo período de 180 minutos. Após resfriamento em dessecador, o material obtido foi lavado com uma solução 6 mol L^{-1} de HCl para retirar o excesso de agente ativante (YANG et al., 2010; RAMOS, 2009). O material foi separado por centrifugação e realizou-se enxague com água ultrapura até obtenção de sobrenadante com pH $7,0 \pm 0,5$, posteriormente, o sólido foi seco em estufa (50-70 °C) e peneirado (14 mesh). O biocarvão ativado utilizando como precursor o BC6 foi denominado com BCA6. O biocarvão BC8 foi ativado e recebeu a denominação de BCA8. Na figura 11 temos uma ilustração das etapas de ativação do biocarvão BC6 e BC8.

Figura 11: Ativação do biocarvão obtido pela pirólise da biomassa da casca de pinhão



Fonte: O autor

4.7 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOSSORVENTES

As caracterizações foram realizadas para o material de partida, nesse caso a biomassa cozida e sem tratamento adicional que foi definida como bioissorvente B e

os materiais com os resultados mais eficientes na remoção das espécies de Cr em solução aquosa.

A caracterização morfológica dos bio sorventes foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura com fonte de missão por Efeito de Campo - MEV-FEG em várias resoluções e tensão máxima de 15,0 kV. Uma microanálise semi-quantitativa por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) foi realizada pelo mesmo equipamento.

A identificação microestrutural dos compostos cristalinos nas biomassas foi obtida por medidas de Difração de Raio X (DRX) usando radiação de raio X (Cu K α) com 40 kV de tensão, 30 mA de corrente e passo de 0,02°.

A avaliação gráfica nos biocarvões produzidos foram obtidas por meio da técnica dispersiva de fótons pelos espectros de espalhamento de efeito Raman utilizando-se o Espectrômetro Dispersivo Raman com Microscopia.

Para auxiliar na identificação de compostos e grupos químicos presentes nos bio sorventes, foram realizadas análises através da Espectroscopia vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Os espectros foram obtidos em espectrofotômetro com acessório de refletância difusa para os quais foram utilizadas pastilhas com peso aproximado de 100 mg e 5 cm² de área, prensadas a 7 TF cm⁻² e contendo 1% do bio sorvente diluído em KBr, foram realizadas 100 varreduras com resolução de 2 cm⁻¹ e faixa de operação entre 400 a 4000 cm⁻¹.

A carga na superfície dos materiais foi medida pelo Potencial Zeta utilizando-se a técnica de Micro- Eletroforese de Laser Doppler, para o qual um campo elétrico é aplicado a uma solução de moléculas ou a uma dispersão de partículas, as quais irão se mover a uma velocidade relacionada com o seu potencial Zeta.

Para verificar as alterações texturais na superfície dos bio sorventes, isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram obtidas usando um analisador de área superficial, através do qual a área superficial específica dos bio sorventes foi calculada através das isotermas pelo modelo Brunauer – Emmett - Teller (BET), o tamanho e volume de poros foram obtidos pelo método Barret – Joyner - Halenda (BJH).

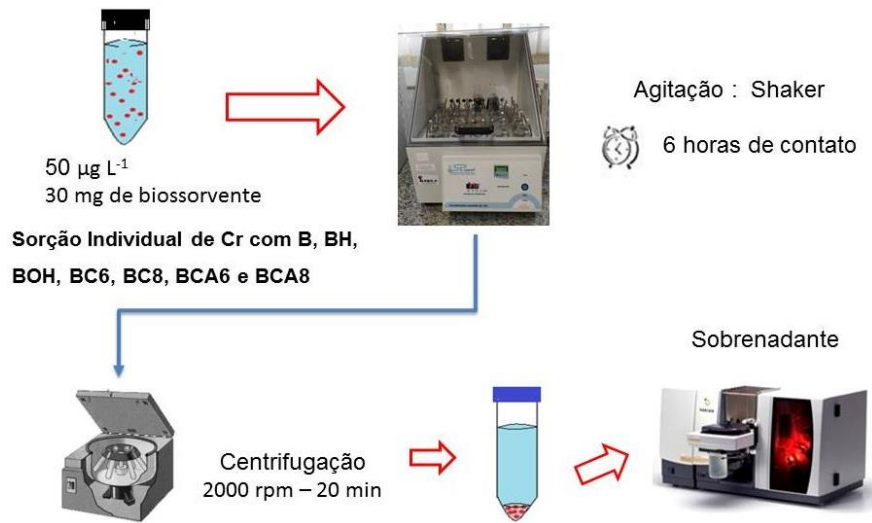
4.8 ESTUDOS DE SORÇÃO DE Cr(III) E Cr(VI) COM OS BIOSSORVENTES

Os ensaios de bio sorção foram realizados pelo método de batelada, que consiste em deixar o bio sorvente em contato com solução contendo espécies de cromo. Os ensaios foram realizados com as espécies separadas de cromo e determina-se a quantidade sorvida de cromo, pela diferença entre a concentração inicial adicionada e a concentração final após o período de tempo determinado para o contato da espécie em estudo com o bio sorvente (USEPA, 1992).

Os experimentos foram conduzidos utilizando-se 6 g L^{-1} dos bio sorventes em soluções individuais das espécies de cromo na concentração inicial de $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, tempo de contato de 6h com agitação na incubadora Shaker a 150 rpm e temperatura ambiente entre 20 a 25°C (LABEGALINI, 2013; CASTRO,2018). Após o tempo de contato, as amostras foram centrifugadas e filtradas em papel quantitativo. As concentrações de cromo no sobrenadante foram determinadas por GF AAS, e se referem ao teor de cromo que não ficou retido pelo bio sorvente e foram calculadas pela diferença entre a concentração inicialmente adicionada e a concentração não sorvida. Todos os ensaios foram realizados em triplicata ($n=3$).

Ensaio para controle utilizando-se somente água ultrapura do tipo MilliQ (amostras em branco), também foram conduzidos com os bio sorventes na ausência das soluções de cromo. Em todos os ensaios a faixa de pH ficaram entre 6,5 a 7, com exceção dos materiais BC6 e BC8, BCA6 e BCA8 que apresentaram pH 9,8, 9,9. 3,5 e 3,6 respectivamente para os quais o pH foi corrigido com $10 \text{ } \mu\text{L}$ de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 e $10 \text{ } \mu\text{L}$ de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH , o pH final ficou em 6,3 a 6,8 para os 4 bio sorventes. A figura 12 mostra um resumo das etapas de sorção e quantificação das espécies de cromo.

Figura 12: Processo de sorção das espécies de cromo.



Fonte: O autor

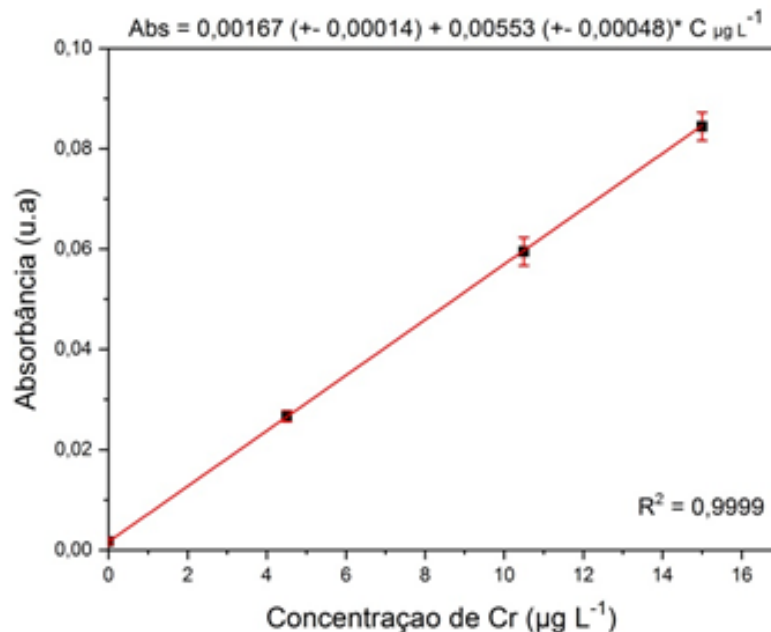
Inicialmente os ensaios foram conduzidos em pH entre 6 e 7, com variação apenas no tipo de biossorbente. Após os ensaios iniciais de sorção, onde foram verificados os melhores biossorbentes para cada espécie de cromo, outros ensaios foram realizados com ajustes nos valores do pH em 2,4,7, e 8, para não trabalhar com valores muito ácidos nem muito básicos o que poderia afetar o resultado do experimento. Os resultados desse ensaio de sorção foram avaliados em comparação com o biossorbente inicial (B).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 QUANTIFICAÇÃO DE CROMO POR MEIO DA GF AAS

O teor de cromo em águas naturais pode ter variação entre 0,06 a 17,75 $\mu\text{g L}^{-1}$ (TAHMASEBI; DEVARANI, 2016) sendo que no Brasil, a concentração de cromo total para os corpos de água utilizadas para consumo humano, bem como o padrão de potabilidade devem ser de no máximo 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ (BRASIL, 2005; BRASIL, 2011). Portanto, os ensaios de biossorção foram realizados com teores de Cr que necessitam o emprego de uma técnica analítica que possibilite a determinação nessa faixa de concentração. Neste trabalho, o cromo foi detectado através da Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica em Forno de Grafite (GF AAS). Para a quantificação, a calibração instrumental foi realizada através do método de padronização externa, para a qual foram utilizadas soluções padrão com concentração conhecida e crescente do analito. A escolha foi baseada no fato que a amostra de interesse é bastante similar à solução padrão, indicando ausência de efeito de matriz. A Figura 13 mostra a representação de uma curva analítica obtida para a determinação de Cr por GF AAS.

Figura 13: Curva analítica obtida na determinação de Cr por GF AAS



Fonte: O autor

Podemos verificar na curva analítica apresentada na figura 13, que existe um aumento crescente e linear da absorvância (sinal analítico) em função do aumento da concentração de cromo de modo linear, com um coeficiente de correlação adequado acima de 0,99 (BRASIL, 2017).

O limite de detecção (LOD) refere-se a menor concentração que pode ser detectada para um determinado nível de confiança. Neste trabalho o LOD estimado foi $0,67 \mu\text{g L}^{-1}$ (para um nível de confiança de 98%. O valor foi obtido multiplicando-se por 3 o valor encontrado para estimativa de desvio padrão do controle analítico (branco) e posteriormente dividido pelo coeficiente angular (sensibilidade da calibração) da curva analítica (SKOOG, 2008). O limite de quantificação (LOQ) é a menor concentração que pode ser quantificada com certo nível de confiança. Nesse trabalho, o LOQ foi determinado multiplicando a estimativa de desvio padrão do controle analítico (branco) por 10 e dividido pelo coeficiente angular (sensibilidade da calibração) da curva analítica (INMETRO, 2016). O valor encontrado foi $1,9 \mu\text{g L}^{-1}$.

5.2 AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE SORÇÃO DO CROMO PELOS BIOSSORVENTES SEM TRATAMENTO E TRATADOS DA CASCA DE PINHÃO

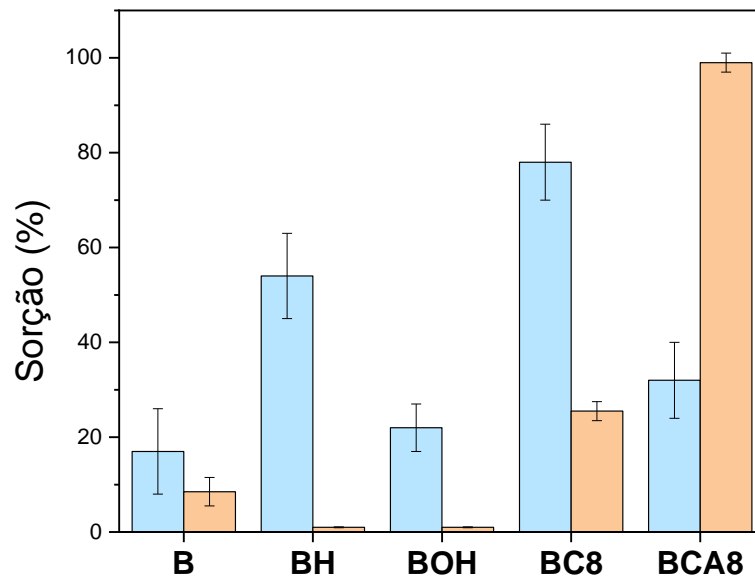
Após o tratamento e preparos dos biossorventes, os ensaios iniciais de biossorção foram realizados em batelada com os biossorventes, sem tratamento (B), com tratamento ácido (BH) e básico (BOH), biocarvões preparados a 650°C (BC6) e 800°C (BC8) e os biocarvões ativados e preparado a 650°C (BCA6) e 800°C (BCA8).

O termo utilizado neste trabalho para o processo de interação das espécies com as biomassas foi sorção e engloba os processos de adsorção química e física, retenção, precipitação ou fixação do analíto nas biomassas. A eficiência e os mecanismos envolvidos nesse processo dependem de fatores termodinâmicos e cinéticos, dos tipos de interações, das propriedades do biossorvente, do analíto e das condições experimentais tais como pH, tempo de contato, temperatura entre outros, (CASTELLAN, 2010; NASCIMENTO et al, 2014).

O sistema de batelada para ensaios de sorção foi escolhido devido a possibilidade de utilizar algum material para tratamento de ambientes contaminados com espécies metálicas. Os ensaios foram conduzidos com pH em torno de 6 e 7, foram realizados em triplicada e usando soluções de Cr(III) e Cr(VI) de modo

separado. Os resultados dos testes iniciais estão apresentados na Figura 14 que não traz os dados obtidos pelos biocarvões BC6 e BCA6 pela escolha em se trabalhar somente com os biocarvões BC8 e BCA8.

Figura 14: Estudo inicial de bioissorção de Cr (III) em azul e de Cr (VI) em alaranjado para diferentes bioissorventes obtidos a partir da casca de pinhão. (n=3). Barra de erro: estimativa de desvio padrão.



Fonte: O autor

Através dos dados apresentados na Figura 14 podemos verificar que a bioissorção de cromo variou de acordo com o analíto e o tipo de bioissorvente. Com relação ao Cr (III) todos os materiais apresentaram capacidade de retenção e a porcentagem variou entre 17% (B) e 78% (BC8).

De modo geral, a biomassa sem tratamento (B) possui capacidade de retenção do Cr (III), contudo apresenta uma baixa eficiência. Ao realizar o tratamento ácido e básico, nota-se que o tratamento ácido proporcionou uma maior capacidade de retenção de Cr (III). O bioissorvente tratado com ácido nítrico apresentou $54 \pm 9,0\%$ de retenção do Cr (III) e acredita-se que esse fato pode estar relacionado com a atividade homoiônica de alguns grupamentos funcionais na superfície do material. Os possíveis grupamentos presentes nessa biomassa são os polifenóis (LIMA et al., 2007), presentes em compostos como a lignina, as hidroxilas presentes na celulose e hemicelulose (SAMPAIO et al., 2014), bem como de taninos (CONFORTI; LUPANO,

2007) apresentando maior afinidade com carga positiva e repulsão a cargas negativas. Verificamos também que a sorção de Cr(III) foi superior para o biochar (BC8) com valor de $78 \pm 6,3\%$, além disso, nota-se que o material que apresentou maior eficiência na retenção do Cr(III) foi o biochar preparado à 800 °C com pequena quantidade de oxigênio (BC8). Esse resultado indica a importância do preparo do biochar para melhorar a sorção. O fato desse material ter apresentado maior retenção do Cr(III) pode indicar que a superfície do material apresenta carga negativa, se o processo de retenção está relacionado com atração eletrostática.

Com relação ao Cr(VI), observa-se na Figura 14 que nem todos os materiais foram capazes de remover o cromo hexavalente da solução. A biomassa sem tratamento (B), apresentou pequena capacidade de retenção com valor de $8,5 \pm 3\%$, contudo, os materiais tratados com ácido e base (BH e BOH) não apresentaram capacidade de remoção do Cr (VI) nas condições estudadas. Já o biocarvão preparado à 800 °C com baixo teor de oxigênio e ativado com $ZnCl_2$ (BCA8), apresentou boa capacidade de retenção com valor médio de $99 \pm 2\%$ de Cr (VI).

Portanto, o bioissorvente tratado com ácido, o biocarvão preparado em temperatura de pirólise a 800°C e os biocarvões ativados quimicamente foram os materiais com respostas mais adequadas para a sorção das espécies de cromo. E desse modo, escolheu-se continuar o trabalho com os materiais preparados com tratamento térmico a 800°C e ativação química (650 e 800°C), em comparação com o material de origem devido ao caráter mais inovador do trabalho.

Para compreender o mecanismo de interação das espécies de cromo com os biocarvões de casca de pinhão, bem como as diferenças entre os materiais, ensaios de caracterização foram realizados.

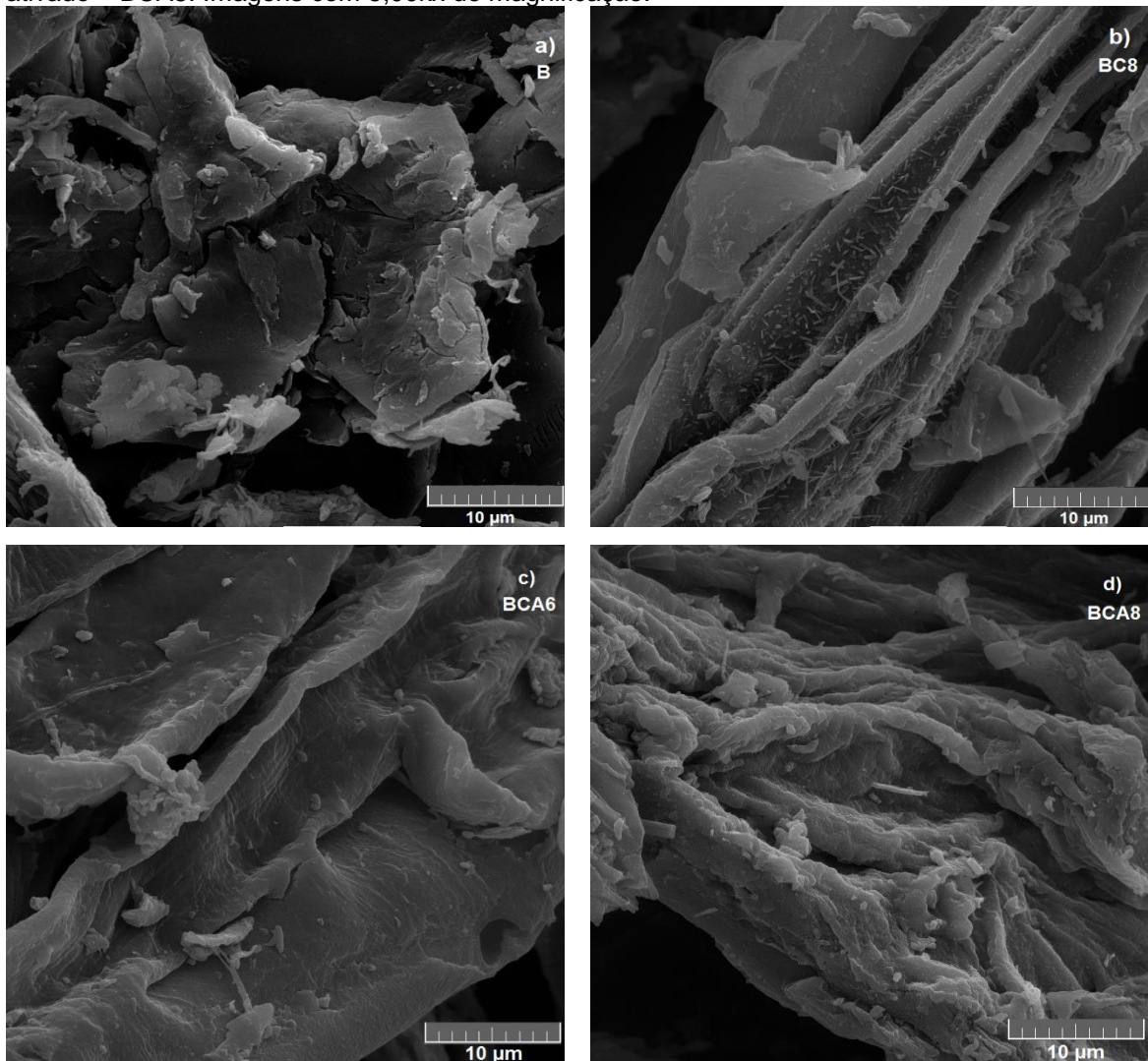
5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOSSORVENTES

Os ensaios de caracterização foram realizados com os bioissorventes de interesse para o processo de sorção de cromo, a biomassa sem tratamento que foi utilizada como material de referência, o biocarvão preparado a 800 °C (BC8) com melhor interação com o Cr (III) e os biocarvões produzidos a 650 e 800°C com ativação química (BCA6 e BCA8) com melhor interação com o Cr (VI).

5.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura por fonte de Emissão de Campo (MEV-FEG) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As Informações morfológicas das biomassas foram obtidas por imagens em alta resolução da superfície das amostras obtidas por MEV-FEG. Buscou-se na análise, uma imagem com elevada profundidade de foco que apresente uma aparência tridimensional que possibilite uma melhor compreensão da superfície da estrutura. A Figura 15 mostra as microfotografias obtidas para os diferentes bioissorventes.

Figura 15. Fotomicrografias obtidas por MEV-FEG para **(a)** biomassa da casca do pinhão sem tratamento – B, **(b)** biochar após pirolise a 800°C – BC8, **(c)** biochar ativado – BCA6 e **(d)** biochar ativado – BCA8. Imagens com 5,00kx de magnificação.

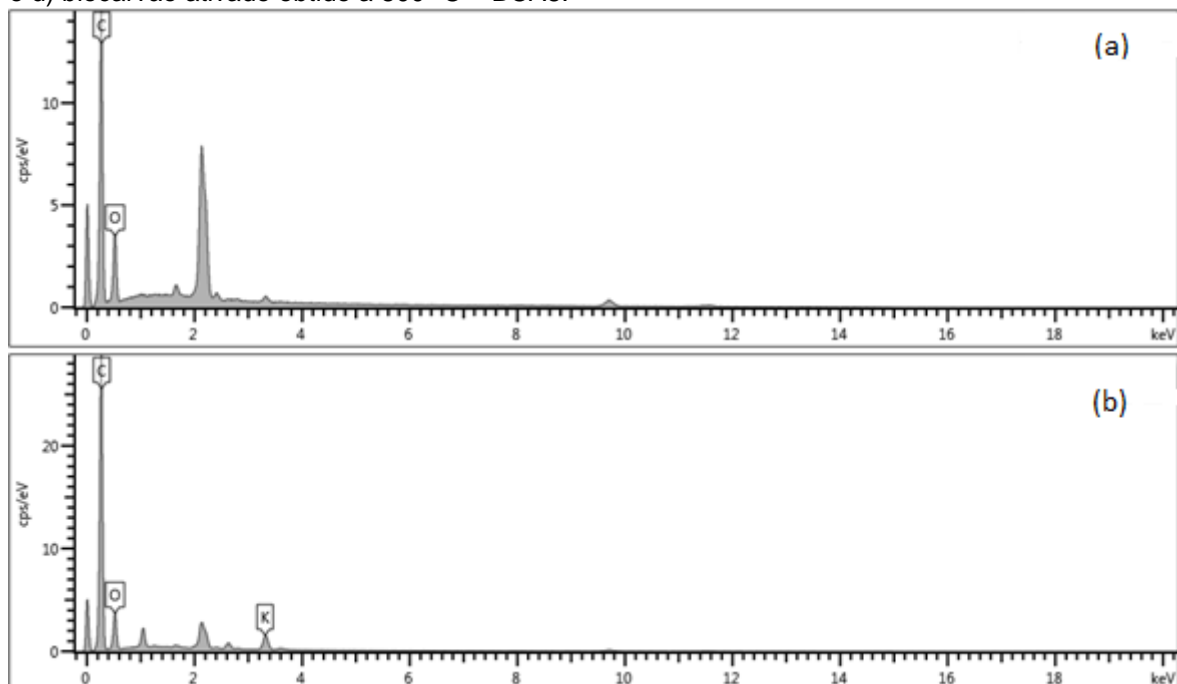


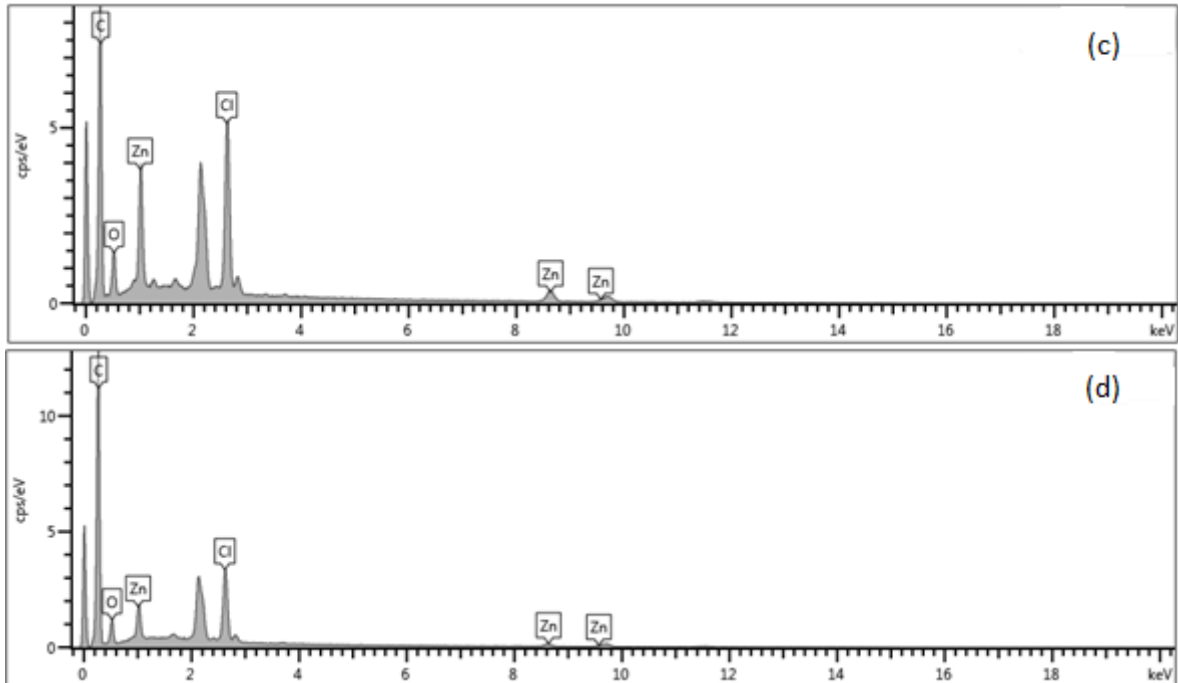
Fonte: O autor

A Figura 15a mostra a micrografia para o biossorvente sem nenhum tipo de tratamento (B), pela qual podemos observar uma superfície heterogênea, rugosidade e bastante irregular. Para o biochar com preparação térmica à 800 (BC8), nota-se na Figura 15b uma superfície na forma de fibra com um pouco de rugosidade, provavelmente devido a carbonização ou volatilização alterando a superfície do material. Na Figura 15c, encontra-se a micrografia para o biocarvão ativado quimicamente tratado quimicamente à 650 °C e pode-se observar a mesma estrutura na forma de fibra, porém com menor rugosidade que o biocarvão sem ativação. Para o biochar ativado e preparado à 800 °C, a superfície observada na Figura 15d apresenta uma superfície bastante similar ao biochar BCA6, porém as fibras são mais finas.

Para verificar se através do tratamento térmico e ativação química ocorreram alterações na composição dos elementos que compõem a casca do pinhão, foi realizada uma microanálise semi-quantitativa por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), do inglês, Energy-dispersive X-Ray Spectrometry. Os espectros de energia EDS estão mostrados na Figura 16.

Figura 16: Espectros de energia EDS obtidos na microanálise semi-quantitativa dos biossorbentes (a) sem tratamento – B; (b) biocarvão obtido a 800 °C – BC8; (c); biocarvão ativado obtido a 650 °C – BCA6 e d) biocarvão ativado obtido a 800 °C – BCA8.





Fonte: O autor

Na Figura 16, de modo geral, pode-se verificar em todos os espectros, a predominância de C e O, conforme esperado para um material lignocelulósico. Destaca-se na Figura 16c e 16d, a presença dos átomos de Zn e Cl, indicando a incorporação do ativador químico (cloreto de zinco) na estrutura do biocarvão. Sabe-se que a análise por EDS se refere a uma análise semi-quantitativa, e o limite de detecção da análise depende da composição da amostra a ser analisada. Os dados obtidos em porcentagem de massa dos elementos para as diferentes biomassas estão mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Composição elementar dos biossorventes preparados obtidos por análise de EDS. Os resultados estão apresentados em porcentagem de massa.

Biomassas	Composição (%)				
	C	O	Cl	Zn	K
B	67,5	32,5	ND	ND	ND
BC8	74,1	23,3	ND	ND	2,6
BCA6	71,1	10,7	8,5	9,7	ND
BCA8	80,1	9,9	5,6	4,4	ND

* ND = não detectado

Fonte: O autor

Na Tabela 2 observa-se que a porcentagem de C variou entre 68% (B) e 80%

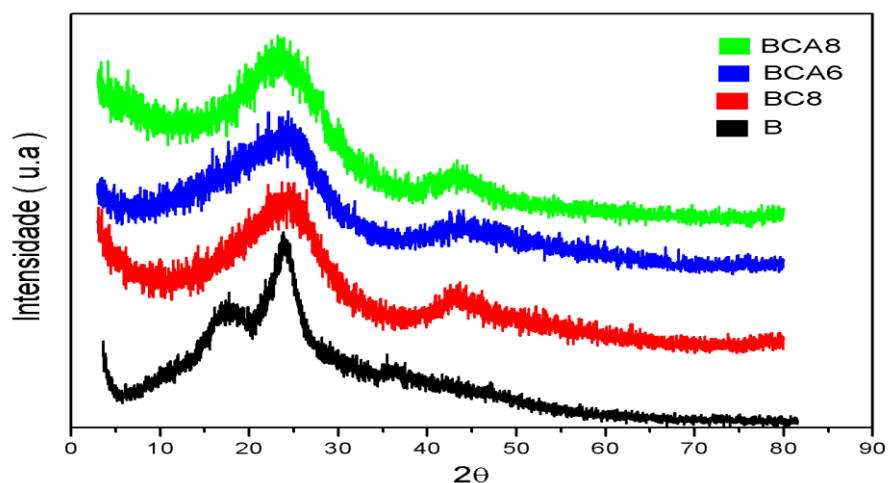
(BCA8), indicando que o tratamento térmico na presença de pouco teor de oxigênio, proporcionou um aumento de carbono, esse resultado era esperado pois o biochar é caracterizado por ser um material rico em carbono. Outro elemento majoritário nos materiais é o oxigênio para o qual percebemos a ocorrência de um decréscimo, com porcentagens de 33% (B) até 10% (BCA8). Para os bioSORVENTES ativados BCA6 e BCA8, as porcentagens de Zn e Cl (somatória) foram 18,2% e 10%, respectivamente. Nota-se claramente que o tratamento térmico possibilitou a obtenção de biochar, pois é um material rico em carbono, sendo que o biochar ativado quimicamente (BCA8) foi o material com maior porcentagem de C, provavelmente pelas temperaturas utilizadas e pelo número maior de etapas de pirólise.

Portanto, através das análises de MEV e EDS pode-se sugerir que os tratamentos térmicos foram adequados na formação de um material rico em carbono e que o Zn utilizado na ativação química ficou incorporado no material.

5.3.2 Difratometria de Raio X (DRX)

A Difratometria de Raio X é uma técnica utilizada para distinguir estruturas cristalinas das estruturas amorfas em uma amostra, identificando a fase cristalina e o índice de cristalinidade (JIA et al., 2013). Os resultados dessa caracterização para a biomassa da casca de pinhão e os diferentes bioCARVÕES preparados estão mostrados na Figura 17.

Figura 17: Difratogramas de Raio X obtidos dos bioSORVENTES preparados a partir da casca do pinhão.



Fonte: O autor

De modo geral, nota-se na figura 17, uma alteração da estrutura nos materiais do tipo biochar devido as alterações dos picos nos difratogramas. No bioissorvente sem tratamento adicional (B), biochar BC8 e biochar ativado BCA8 observa-se que o pico principal está próximo a 23°.

Estudos relatam que a cristalinidade da madeira nativa relacionada a celulose, varia entre 40 a 80% (PHILIPP; ALMEIDA,1988; CARRIER et al., 2011). De acordo com os dados obtidos por Sampaio et al. (2014), a casca do pinhão é descrita como um material lignocelulósico, sendo considerado assim um material semicristalino. A parte cristalina de um material lignocelulósico é proveniente da celulose contendo microfibrilas (parte cristalina) estabilizadas por hemiceluloses envolvidas por lignina. A hemicelulose e a lignina formam a parte amorfa do material (MIRANDA et al., 2015). Podemos verificar que os materiais mantiveram seu caráter amorfo, mesmo após os processos de pirólise e ativação química, o que pode ser verificado pelo formato alargado no pico principal de cada bioissorvente.

5.3.3 Isotermas da adsorção e dessorção de N₂ e aplicação dos métodos BET e BJH

As propriedades texturais dos bioissorventes foram analisadas através da determinação da quantidade de um adsorvato, nesse caso nitrogênio gasoso (N₂), necessário para recobrir com uma monocamada a superfície de um sorvente. A área superficial específica, volume de poro e diâmetro de poro dos materiais foram calculados de acordo com os dados das isotermas obtidas pela aplicação dos modelos BET e BJH. A Tabela 3 mostra os resultados obtidos.

Essas propriedades texturais são importantes para compreender a capacidade de sorção dos bioissorventes.

Tabela 3. Características texturais dos bioissorventes da casca de pinhão determinados pelos métodos BET e BJH

Bioissorventes	Área Superficial Específica (m ² g ⁻¹)	Volume de Poro (Cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro de Poro (nm)
B	0,37	2,2 ×10 ⁻³	1,7
BC8	170,50	11,2 ×10 ⁻³	1,7
BCA6	10,80	3,9 ×10 ⁻³	1,7
BCA8	102,30	14,3 ×10 ⁻³	1,7

Fonte: O autor

De acordo com a Tabela 3, os valores de área superficial específica variaram entre 0,37 (B) até 170,5 (BC8) $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Pode-se verificar que o tratamento térmico aumentou a área superficial em relação a biomassa sem tratamento adicional. Os materiais tratados com maior temperatura de pirólise apresentaram os maiores valores de área superficial, biomassas BC8 e BCA8.

Lima, (2015) avaliou a obtenção de biocarvão utilizando resíduos de *Tectona grandis*, uma espécie de madeira introduzida na região centro oeste do Brasil. No trabalho, os autores utilizaram como ativadores químicos, o ZnCl_2 , CuSO_4 e NaCl . A ativação mais efetiva para aumentar a área superficial do material foi com ZnCl_2 , com uma área superficial BET em torno de $524,5 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$. O aumento da área superficial do biochar obtido superior a 50 vezes maior em relação biomassa inicial da *Tectona grandis* enquanto que para o biocarvão obtido da casca do pinhão BCA8, esse foi superior a 250 vezes em relação a área superficial inicial do bioissorvente in natura.

Com relação ao volume de poros, os valores variaram de $2,2 \times 10^{-3}$ (B) até $14,3 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ (BCA8). Todos os tipos de biocarvão preparados apresentaram um aumento de volume de poros, conforme foi observado na tabela 3.

Na Tabela 3, também estão apresentados os valores de tamanho de poro e nota-se que todos os bioissorventes apresentaram valores similares de 1,7 nm, independente do tratamento realizado. De acordo com a IUPAC (SING,1985), materiais que contêm poros com diâmetros que não excedem 2 nm, são classificados como microporosos, portanto, as biomassas de casca de pinhão são microporosas. Segundo Kyzas (2013), os carvões ativados mais utilizados são microporosos e apresentam altas áreas superficiais possibilitando que apresentem alta eficiência para a sorção de compostos de baixo peso molecular e bem como para moléculas de maior tamanho.

Fernandes (2008) estudou a ativação com ZnCl_2 , HNO_3 e H_3PO_4 em biochar produzido do endocarpo do coco da Bahia. Os materiais apresentaram elevada área superficial, em média $1430 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, a porosidade em sua maioria é formada por microporos, porém o autor relata que o volume dos poros diminuiu com a ativação química, diferente do ocorrido com o biochar de casca de pinhão, o qual apresentou um aumento no volume dos poros.

5.3.4 Potencial Zeta

Os bioissorventes em contato com algum tipo de solução, podem adquirir uma carga elétrica em sua superfície que poderá afetar o processo de interação com espécies metálicas que possuem cargas e para avaliar a carga superficial das partículas nessa pesquisa foi utilizado o Potencial Zeta (PZ). Segundo Gonçalves (2013) citando o NBTC, o PZ é determinado pela mobilidade eletroforética obtida pela realização de um ensaio de eletroforese sobre a amostra. O potencial Zeta reflete a carga efetiva nas partículas indicando a atração ou repulsão eletrostática com a velocidade das partículas medidas por Laser Doppler Velocimetry (LDV), aplicada na equação de Henry. O potencial Zeta reflete a carga efetiva nas partículas indicando a atração ou repulsão eletrostática. Os valores encontrados para os bioissorventes foram determinados após a solução aquosa ficar em repouso por um período de 24 horas e sem ajustes no pH, os dados obtidos estão apresentados na tabela 4.

Tabela 4. Valores de Potencial Zeta dos bioissorventes de casca de pinhão em solução aquosa.

Bioissorventes	ζ (mV)
B	- 26
BC8	- 19
BCA6	- 1
BCA8	+ 2

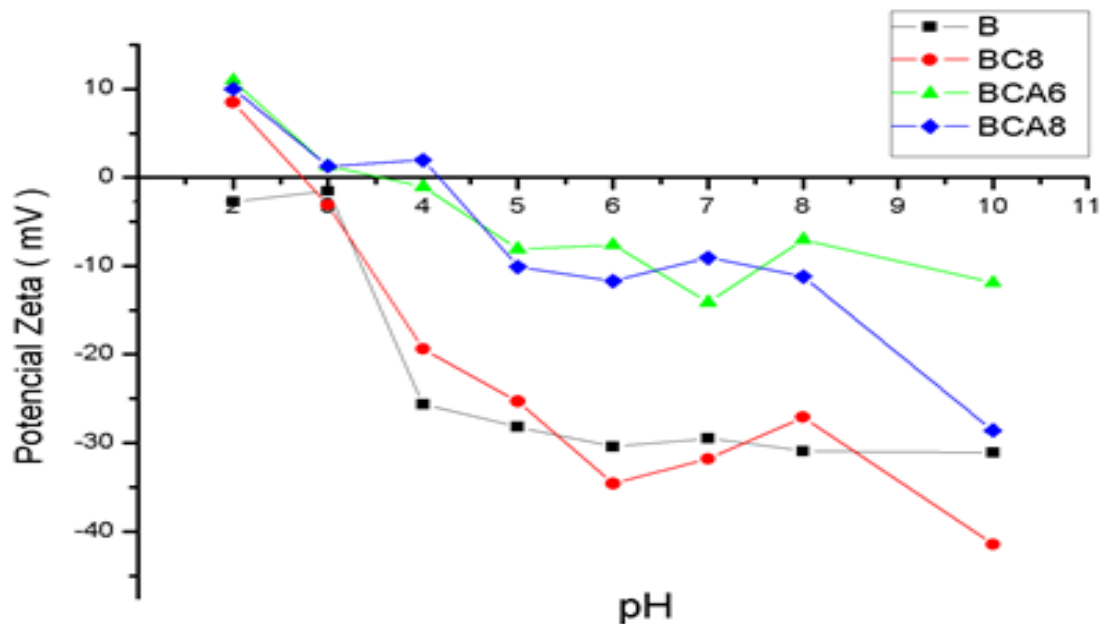
Fonte: O autor

Na Tabela 4 pode-se observar que os biocarvões ativados quimicamente apresentaram uma diferença no potencial Zeta. A biomassa de casca de pinhão e o biochar (BC8) apresentaram carga negativa na sua superfície, com os maiores valores de potencial Zeta, o biochar ativado (BCA6) também apresentou carga negativa, porém com um baixo valor do potencial zeta. Para o bioissorvente produzido a 800°C e com a ativação química (BCA8), ocorreu alteração na carga da superfície do material onde observamos a presença de um potencial positivo.

O potencial zeta também foi determinado para soluções dos bioissorventes na faixa de pH entre 2,0 a 10. Os valores de pH foram ajustados com solução 0,1 mol L⁻¹

¹ de HNO₃ quando o PH ficava acima do valor estabelecido e 0,1 mol L⁻¹ de NaOH quando o pH ficava abaixo do valor estabelecido, foram ajustados até que a solução se estabilizou dentro de um período de 24 horas. A Figura 18 mostra os dados obtidos nessas medidas.

Figura 18: Influência do pH das soluções nos valores de Potencial Zeta para biossorventes de casca de pinhão



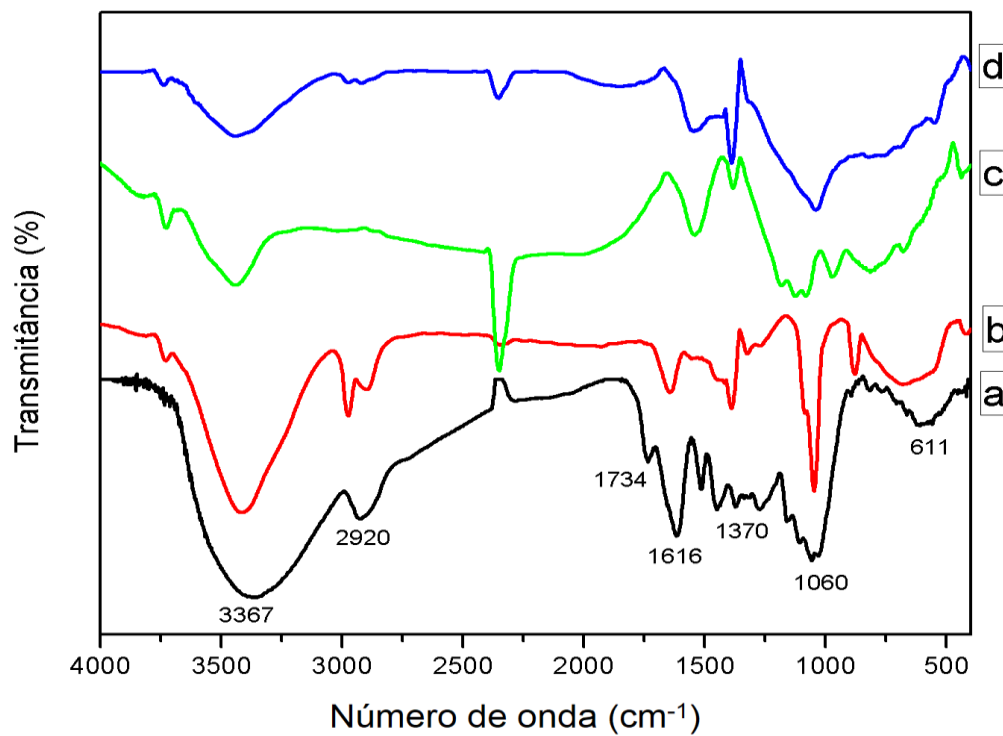
Fonte: O autor

Na Figura 18, verificamos que o potencial Zeta variou em função do pH. Esse resultado indica a variação de carga da superfície das partículas dos biossorventes, provavelmente devido a protonação ou desprotonação dos grupos químicos presentes nos materiais. A partir dos dados do gráfico é possível determinar o ponto isoeletrico dos biossorventes. O ponto isoeletrico (PIE) indica as características catiônicas ou aniônicas da superfície do material e é definido como o ponto para o qual o potencial zeta (PZ) é zero (MENÉNDEZ et al., 1995). Os valores de pH estimados de carga zero na superfície dos biossorventes foram 2,7; 3,5 e 4,2 para BC8, BCA6 e BCA8. Esses resultados são condizentes com dados apresentados na literatura para a qual a maioria dos carvões ativados tendem a apresentar o PIE em meio ácido (MENÉNDEZ et al., 1995).

5.3.5 Espectroscopia vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os grupos químicos presentes na superfície das biomassas foram identificados por FTIR conforme Figura 19.

Figura 19- Espectros de FTIR obtidos para (a) bioissorvente B, (b) bioissorvente BC8, (c) bioissorvente ativado BCA6 e (d) bioissorvente ativado BCA8.



Fonte: O autor

Na figura 19 podemos verificar os espectros com as bandas características para cada grupo funcional presente no bioissorvente, na tabela 5 vemos os possíveis grupos funcionais e os valores de absorvância.

Tabela 5: Bandas identificadas por FTIR da biomassa e biocarvões de casca de pinhão

Grupamentos químicos	Número de onda (cm ⁻¹)			
	B	BC8	BCA6	BCA8
O-H	3337	3314	3340	3340
C-H (sp ³)	2920	2980	2976	2925
C=O	1734	-	-	-
C=C	1616	1645	1540	1554
C-O (deformação angular)	1370	1382	1390	1384
C-O (estiramento axial)	1060	1053	1122	1043

Fonte: O autor

Analisando o espectro no infravermelho para o biossorvente de partida, a biomassa B, em 3367 cm⁻¹, percebe-se a banda característica da ligação O-H, em 2920 cm⁻¹ a deformação angular dos grupos C-H sp³, em 1734 cm⁻¹ uma pequena banda característica de ligação C=O provavelmente proveniente da D-glucose aldeídica da celulose, em 1616 cm⁻¹, o estiramento C=C provavelmente por anel aromático de taninos presentes na casca do pinhão, em 1370 cm⁻¹ deformação angular dos grupos -C-O, característica de álcoois primários e em 1060 cm⁻¹, as vibrações de estiramento axial das ligações - C-O.

Para o biochar BC8 encontramos praticamente todos os picos encontrados na biomassa inicial B, porém todos em menor intensidade. Em 3414 cm⁻¹, percebe-se a banda característica da ligação O-H, em 2925 cm⁻¹ a deformação angular dos grupos C-H, em 1650 cm⁻¹ o estiramento C=C provavelmente por anel aromático, em 1382 cm⁻¹ a deformação angular dos grupos -C-O, característica de álcoois primários e em 1048 cm⁻¹ as vibrações de estiramento axial das ligações - C-O.

Em relação ao biochar ativado BCA6 e BCA8 respectivamente, percebe-se uma redução bem acentuada na intensidade dos grupos funcionais. Em 3445 cm⁻¹ ainda vemos fracamente a banda característica da ligação O-H, em 2926 cm⁻¹ quase não apresenta a deformação angular dos grupos C-H sp³, em 1540 e 1554 cm⁻¹ apresenta o estiramento C=C provavelmente pela presença de anel aromático, em 1390 cm⁻¹ deformação angular dos grupos -C-O, característica de álcoois primários e em 1122 e 1043 cm⁻¹ as vibrações de estiramento axial das ligações - C-O.

Podemos verificar que nos biossorventes com tratamento térmico, o espectro ilustrado na figura 19, apresenta o desaparecimento do pico em 1734 cm⁻¹ referente a uma pequena banda característica de ligação C=O proveniente da D-glucose

aldeídica da celulose, bem como dos grupos funcionais de ligação sp^3 como, por exemplo, o grupo $O-CH_3$ (Grupos metoxílicos) presentes na lignina, o que justifica formação mais próxima da grafítica após a carbonização da biomassa.

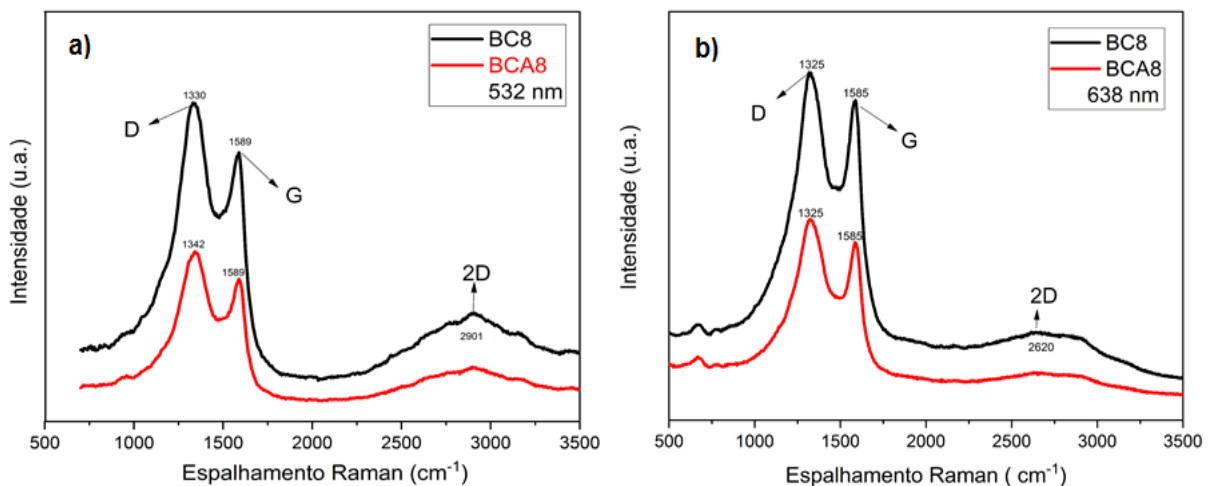
A identificação das bandas características de grupamentos químicos dos materiais estão de acordo com a literatura (PAVIA et al., 2010) e também com os valores encontrados por Royer (2008), quando preparou bioissorventes obtidos a partir da casca do pinhão para remoção de corantes têxteis em solução aquosa.

5.3.6 Espectroscopia Raman

Para avaliar as estruturas gráficas formadas nos biocarvões BC8 e BCA8 utilizados como bioissorventes, foi utilizada a espectroscopia Raman nos comprimentos de onda em 532 nm e 638 nm.

Os espectros dos bioissorventes BCA e BCA8 podem ser observados nas figuras 20a e 20b.

Figura 20: 20a espectros Raman a 532 nm e 20b espectros Raman a 638 nm para os bioissorventes BC8 e BCA8



Fonte: O autor

Tabela 6: Banda de absorção do espectro Raman

Banda de absorção	532 nm		638 nm	
	BC8	BCA8	BC8	BCA8
D	1330	1342	1325	1325
G	1589	1589	1585	1585
2D	2901	2901	2620	2620

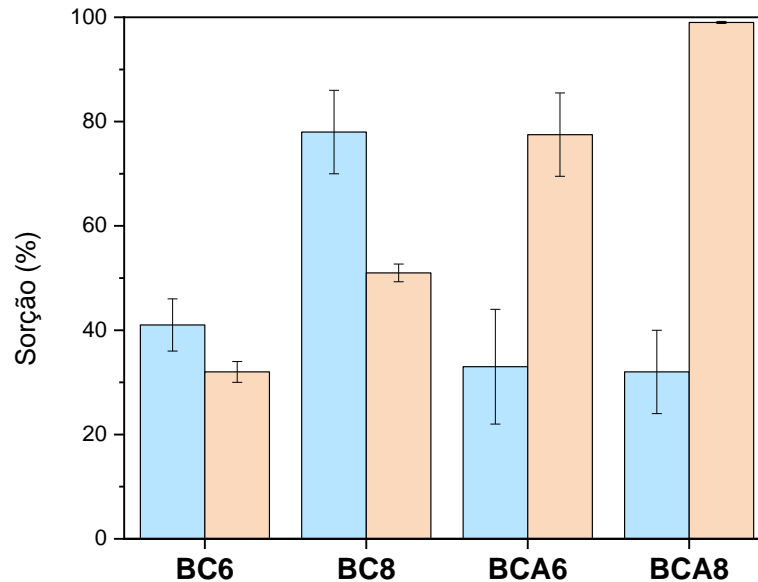
Fonte: O autor

A tabela 6 apresenta os valores encontrados para cada banda do espectro Raman. Conforme podemos encontrar na literatura, a banda D representa defeitos na estrutura do grafite formada por ligações sp^2 que podem estar presentes devido a presença de heteroátomo ou mesmo pela quebra de ligações sp^2 formando ligações sp^3 com oxigênio (DEHKHODA et al., 2016). A banda representada pela banda G indica a presença de estrutura gráfica sem defeitos provavelmente devido a vibrações sp^2 de anéis aromáticos (CHIU; NG, 2012). Já a banda 2D representa a presença de grafeno ou de camadas de grafeno (CANÇADO et al., 2011).

5.4 SORÇÃO DE CROMO PELOS BIOCARVÕES

Os ensaios de biossorção realizados foram conduzidos apenas com os biocarvões preparados à 650 °C (BC6), 800 °C (BC8) e os ativados quimicamente preparados à 650 °C (BCA6) e 800 °C (BCA8), respectivamente. O pH da solução foi ajustado em 4,0. Os resultados estão mostrados na Figura 21.

Figura 21: Porcentagem de sorção de Cr(III) na cor azul e de Cr(VI) na cor laranja para diferentes bioissorventes obtidos a partir da casca de pinhão. (n=3) em pH 4. Barra de erro: estimativa de desvio padrão.



Fonte: O autor

Conforme a Figura 21, nota-se que o material que melhor apresentou interação com o cromo trivalente em pH 4, foi o biochar BC8, com sorção de $78 \pm 8\%$. O biochar BC6 e os modificados por ativação química apresentaram uma menor capacidade de retenção de Cr(III) com valores variando de 32% até 41% em relação à concentração inicial. Conforme podemos verificar pelas análises de caracterização dos bioissorventes, o biochar BC8 em $\text{pH} > 3$, apresenta carga negativa em sua superfície (Fig. 18), o que facilita a interação eletrostática entre grupos funcionais negativos na superfície do material com os íons positivos do cromo (III). De acordo com o diagrama pH-Eh desenvolvido por Deutsch (1997) em pH ácido, ou seja abaixo de 7, as espécies mais comuns para o cromo (III) se encontram na forma de cátions $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ ou aquocomplexos que formam o ion hidratado $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.

Oliveira (2014), avaliou a influência do pH na remoção de cromo (VI) por carvão ativado granular em ensaio de sorção por batelada com variação do pH entre 2 a 10. A eficiência do processo de remoção do cromo foi alta em pH 2, diminuindo a eficiência conforme aumentava o pH, mostrando que o pH é fator determinante na capacidade de sorção do material.

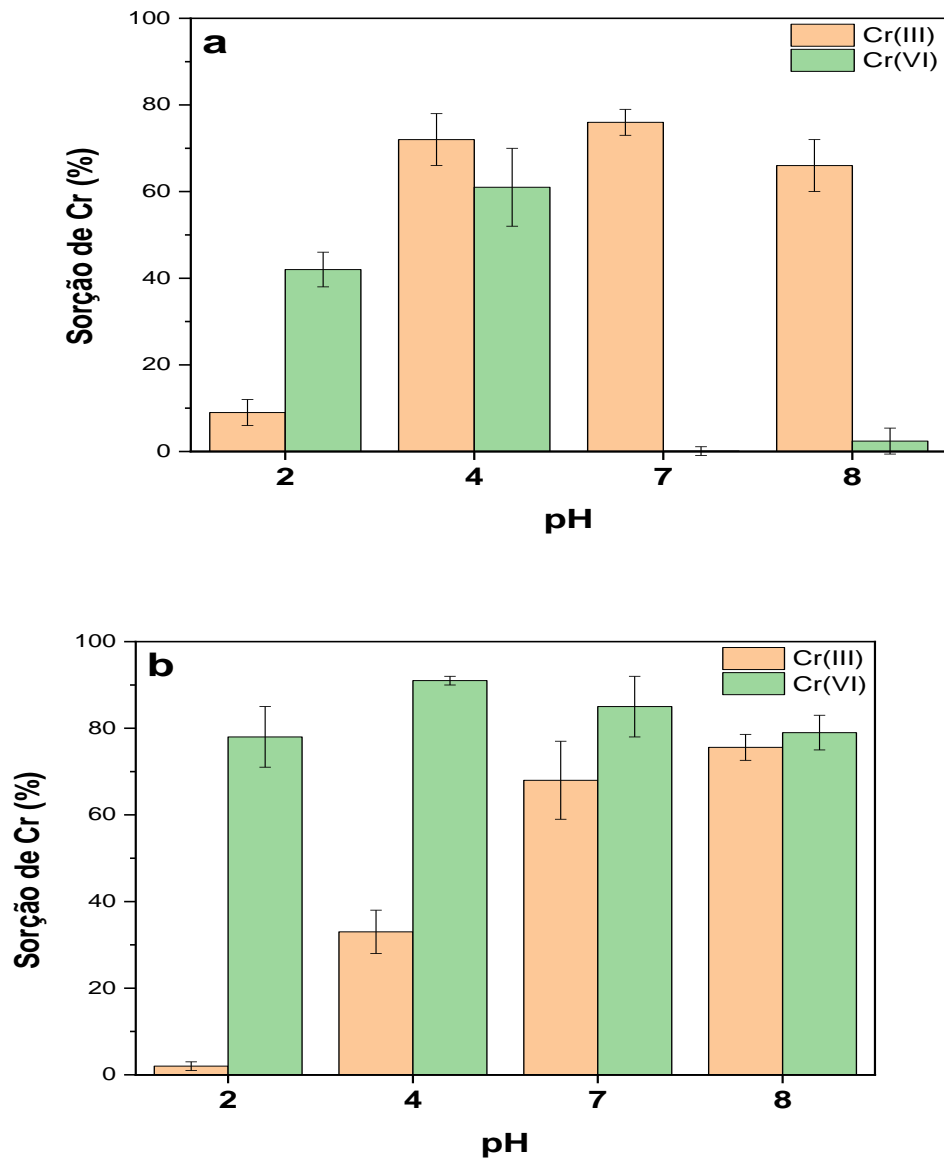
Na Figura 21, podemos avaliar que o material que melhor apresentou interação com o cromo (VI), foi o biocarvão ativado BCA8. Observando a carga superficial pelas análises do potencial zeta, o biocarvão BCA8 apresenta carga levemente positiva em sua superfície para o $\text{pH} > 3$, conforme Fig 18. Esse fato pode facilitar a interação eletrostática entre grupos funcionais de carga positiva na superfície do material, com os íons negativos do cromo (VI). Conforme podemos verificar no diagrama de distribuição das espécies do cromo, para o pH utilizado na solução, a espécie mais comum é o HCrO_4^- (íon hidrogenocromato).

Ries e Silveira (2019), avaliaram carvões ativados comerciais e o biocarvão produzido pela casca de arroz para remoção de cromo (VI) de soluções aquosas. O biocarvão produzido pela casca de arroz se apresentou bastante promissor para remoção de cromo (VI) em solução aquosa, com eficiência de 85,5 e 83,8 %.

A menor sorção do cromo hexavalente foi observada para os biocarvões sem ativação química. Tal fato pode estar relacionado com a carga superficial negativa na superfície, conforme dados de potencial Zeta, contribuindo para uma repulsão eletrostática.

Portanto, os dados indicam que o processo de interação entre as espécies de cromo e os biocarvões podem estar relacionados com o processo de interação eletrostática. Além disso, podemos observar que o processo sortivo também depende da forma que o cromo se encontra no meio. Outro fator importante nos processos sortivos é o pH. Os biossorventes com maior capacidade de retenção para as espécies de Cr(III) e Cr(VI) foram o BC8 e BCA8, respectivamente. E visando obter um material com capacidade sortiva para cada uma das espécies de cromo foram realizados ensaios de sorção na faixa de pH 2 até 8. A Figura 22 mostra os resultados obtidos para a sorção de Cr(III) e Cr(VI).

Figura 22: Influência do pH na sorção de Cr(III) e Cr(VI) pelo biochar preparado à 800 °C (a) e o biochar ativado com ZnCl₂ (b). (n=3). Barra de erro: estimativa de desvio padrão



Fonte: O autor

Na Figura 22a podemos notar que o pH influencia na sorção das espécies de cromo pelo biochar sem ativação química (BC8). Para o Cr(III) nota-se que a sorção foi superior a 70% para o pH ≥ 4 . Para o pH 2, a sorção foi menor que 10%. Esse comportamento, está relacionado com a carga superficial do biochar. Os valores de potencial Zeta para o pH 2, 4, 7 e 8 foram +8, -19, -32, -27 mV, respectivamente. Portanto, a sorção do Cr(III) é favorecida quando o potencial foi negativo. Para o Cr(VI), não ocorreu interação com o biochar BC8 no pH 7 e 8, provavelmente pela

repulsão eletrostática devido a carga negativa na superfície do bioissorvente. Portanto, para o uso desse sorvente na remoção seletiva das espécies de cromo é indicado o pH 7 e 8. Nessa situação, apenas o cromo trivalente será sorvido pelo biochar.

Na Figura 22b é mostrado a sorção das espécies de cromo pelo biochar ativado quimicamente (BCA8) em função do pH. Para o Cr(III) nota-se que a bioissorção foi superior a 70% no pH 7 e 8. Enquanto que o Cr(VI) a sorção foi elevada independente do pH, contudo a sorção foi máxima em pH4. O valor do potencial Zeta medido nas biomassas nos valores de pH da solução foram +10, +2, - 9 e -11 mV para o pH 2, 4, 7 e 8, respectivamente. Para a sorção seletiva, é necessário utilizar o bioissorvente em pH 2, pois devido a carga positiva ocorre a repulsão do Cr(III) e elevada sorção do Cr(VI).

Souza et al., (2009), realizaram testes para remoção de cromo (VI) a partir de carvão ativado comercial em diversos níveis de pH. A remoção do cromo (VI) apresentou valores superiores a 90% de sorção no intervalo de pH entre 3 a 6. Portanto, através do estudo da influência do pH, pode-se sugerir que um dos possíveis mecanismos de interação das espécies de cromo com os biocarvões é através da interação eletrostática. Além disso, podemos concluir que para a sorção seletiva, pode-se empregar o biochar sem ativação química para sorção do Cr(III) em pH 7 e 8. Para a sorção seletiva do Cr(VI) é indicado usar o biochar modificado em pH 2.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho pode-se observar a melhoria nas características físicas dos bioSORVENTES após o tratamento térmico e tratamento químico. É possível a obtenção do biochar a partir da casca de pinhão através de uma pirólise, processo que promove o aumento da área superficial, do volume dos poros e alterações na carga superficial do bioSORVENTE.

Pela análise do DRX, o resultado apresentado em todos os materiais é condizente com o esperado para um material celulósico, com todos apresentando uma estrutura majoritariamente amorfa.

Após a ativação química dos biochar, a análise por BET e BJH mostrou através dos gráficos de histerese, que os poros apesar de manter o mesmo diâmetro, apresentaram um volume maior devido ao aumento na profundidade dos poros, o que condiz com o encontrado na literatura e pode ser observado também nas imagens obtidas pelo MEV, onde as superfícies apresentaram uma estrutura mais laminar conforme aumentou-se a temperatura da pirólise, bem como o aumento da porosidade com a ativação química do material.

Pelos espectros do infravermelho obtidos dos materiais que apresentaram melhores resultados de sorção para o cromo (III) e cromo (VI), podemos verificar que conforme aumentamos a temperatura de pirólise no tratamento térmico, ocorre uma diminuição dos grupos reativos dos materiais, confirmando os resultados do EDS os quais apresentam um aumento nos teores de carbono (C) e decréscimo nos teores de oxigênio (O).

Após as alterações nos materiais, podemos concluir que o bioSORVENTE BC8 apresentou interação seletiva com o cromo (III) e que o bioSORVENTE BCA8 apresentou interação seletiva com o cromo (VI).

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Pretende-se avaliar a influência de vários fatores experimentais tais como concentração de biomassa, concentração de cromo, tempo de interação, pH e força iônica no processo de sorção. Além disso, a utilização da técnica de infravermelho (FTIR) será utilizada para estudar o processo de interação dos biossorventes e o cromo. A capacidade de dessorção através de uso de soluções ácidas também será avaliada.

REFERÊNCIAS

- ABOLLINO, Ornella et al. Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite. **Applied Clay Science**, v. 38, n. 3-4, p. 227-236, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169131707000750?via%3Di> hub. Acesso em: 18 nov. 2020.
- AFONSO, J. C. Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos: O Antropoceno Bate à Nossa Porta. **Revista Virtual de Química**, [s.i], v. 10, n. 6, p. 1-50, nov. 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/6262>. Acesso em: 21 abr. 2020.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY – ATSDR. 2019 CERCLA **Priority List of Hazardous Substances** 2019 Edition. Disponível em: <https://www.atsdr.cdc.gov/spl/#2019spl>. Acesso em: 03 abr. 2021.
- AGILENT TECHNOLOGIES, Inc. 2016. 1. Building. Better Science. Agilent and You. **Fundamentals. of Molecular Spectroscopy**: Hardware. For teaching purpose only. Disponível em: https://www.agilent.com/cs/library/eseminars/Public/5991-6592_Agilent_Mol_Spectroscopy_Hardware_EN.pdf. Acesso em: 21 jun. 2019.
- AGILENT TECHNOLOGIES. Espectrômetros Agilent AA 240/280 **Series**. Setembro, 2013. Disponível em: <https://www.agilent.com/cs/library/specifications/public/5990-6707PTBR.pdf>. Acesso em 22 mai. 2020.
- ANDREWS, J.E., BRIMBLECOMBE, P., JICKELLS, T.D. e LISS, P.S. An Introduction to Environmental Chemistry. **Oxford**: Blackwell Science Ltd. 209 p., 1996.
- ANEEL. Agência Nacional de Energia Elétrica. **Atlas de energia elétrica do Brasil – 2008**. ANEEL 3ª Edição; Brasília, 2008. Disponível em www.aneel.gov.br. Acesso em: 21 mar. 2021.
- AQUINO, F. M. **Cultivo da Araucaria angustifolia: viabilidade econômico-financeira-financeira e alternativas de incentivo**. Florianópolis: Banco Regional de Desenvolvimento do Extremo Sul, 2005. Disponível em: https://www.brde.com.br/media/brde.com.br/doc/estudos_e_pub/IS%202005-01Cultivo%20da%20araucaria%20SC.pdf. Acesso em: 15 jan. 2021.
- ARAUJO, L. F.; GUIOTOKU, M. Casca de pinhão: uma alternativa para obtenção de carvão vegetal. In: **Embrapa Florestas-Resumo em anais de congresso (ALICE)**. In: ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL, 18. 2010, Curitiba. Química: contribuições para o futuro. Curitiba: SBQ, 2010. 1 CD-ROM., 2010.
- ATKINS, P. W. **Físico-química**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999. v. 3.
- ATSDR, 2000. **Toxicological profile for Chromium**. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, 461 p.
- AYDIN, Funda Armagan; SOYLAK, Mustafa. Thulium hydroxide: A new coprecipitant for speciation of chromium in natural water samples. **Journal of hazardous materials**, v. 162, n. 2-3, p. 1228-1232, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389408008789?via%3Di> hub. Acesso em: 14 ago. 2021.

BACCAR, R. et al. Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2-3, p. 1522-1529, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389408009278>. Acesso em: 14 ago. 2021.

BACELLAR, G. A. e LEAL, G. R. N. (1973). **Perfil analítico da cromita**, Boletim nº 10, DNPM. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/1052/1/16.CROMITA.pdf>. Acesso em 14 jan. 2021.

BANSAL, R.C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**. 2005. New York: Taylor & Francis. 497 pp.

BARBIERI, José Carlos. **Gestão Ambiental Empresarial: conceito, modelos e instrumentos**. São Paulo: Saraiva, 2004.

BERGAMASCO, A. M. D. D. et al. Contaminantes químicos em águas destinadas ao consumo humano no Brasil. **Cadernos Saúde Coletiva**, v. 19, n. 4, p. 479-86, 2011. Disponível em: http://www.cadernos.iesc.ufrj.br/cadernos/images/csc/2011_4/artigos/csc_v19n4_479-486.pdf. Acesso em: 06 abr. 2021.

BILLERBECK, T.N. **Remoção de metais de efluentes de laboratórios de análise de solo por meio da biossorção com resíduo de Saccharomyces cerevisiae**. 2013. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente Urbano) -UFPR. Curitiba, 2013. 123f. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/46500>. Acesso em: 06 abr. 2019.

BOEHM, Hanns Peter. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. **Carbon**, v. 40, n. 2, p. 145-149, 2002. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008622301001658>. Acesso em: 15 jan. 2021.

BRANDÃO, Ana Carolina Tolentino; QUEIROZ, Vânia; SILVA, Ramon Geraldo Campos. Síntese e caracterização de carvão ativado quimicamente com H₃PO₄ e NaOH à partir da casca de pequi (Caryocar brasiliense). **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 8, p. 60945-60962, 2020. Disponível em: <https://www.brazilianjournals.com/index.php/BRJD/article/view/15444/12713>. Acesso em: 15 jan. 2021.

BRASIL, Ministério da Saúde. Portaria n.º 2.914, de 12 de Dezembro de 2011. **Dispõe sobre normas de potabilidade de água para o consumo humano**. Brasília: SVS, 2011.

BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA, Resolução RDC Nº 166. de 24 de julho de 2017. Dispõe sobre a validação de métodos analíticos. **Diário Oficial União**. 25 jul 2017. Disponível em: https://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/19194581/do1-2017-07-25-resolucao-rdc-n-166-de-24-de-julho-de-2017-19194412 . Acesso em 02 de mar. 2019.

BRASIL. Diretriz nacional do plano de amostragem da vigilância da qualidade da água para consumo humano. 2016. Disponível em: https://bvsmis.saude.gov.br/bvs/publicacoes/diretriz_nacional_plano_amostragem_agua.pdf. Acesso em: 06 abr. 2021.

BRASIL. Lei nº 12.651, de 25 de maio de 2012. Institui o novo código florestal brasileiro. Disponível em: <https://www2.camara.leg.br/legin/fed/lei/2012/lei-12651-25-maio-2012-613076-normaatualizada-pl.pdf>. Acesso em: 24 mai. 2021.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Consultoria Jurídica. **Legislação Ambiental Básica / Ministério do Meio Ambiente**. Consultoria Jurídica. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, UNESCO, 2008. 350 p. Disponível em: <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000161188>. Acesso em: 15 jan. 2021.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 357, de 15 de junho de 2005. **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, e dá outras providências**. Disponível em: http://pnqa.ana.gov.br/Publicacao/RESOLUCAO_CONAMA_n_357.pdf. Acesso em: 14 de out. 2019.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 357, de 15 de junho de 2005. **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, e dá outras providências**. Disponível em: http://pnqa.ana.gov.br/Publicacao/RESOLUCAO_CONAMA_n_357.pdf. Acesso em: 14 de out. 2019.

BRASIL. Resolução CONAMA n. 430, de 13 de maio de 2011. **Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n. 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA**. Diário Oficial da União, Brasília, 16 mai. 2011. Disponível em: <https://www.gov.br/mma/pt-br>. Acesso em: 14 de out. 2019.

BRICK, Stephen; LYUTSE, Sasha. Biochar: Assessing the promise and risks to guide US policy. **Natural Resources Defense Council. USA**. 2010. Disponível em: https://www.nrdc.org/sites/default/files/biochar_paper.pdf. Acesso em: 04 ago. 2021.

BROWN, R. Biochar production technology. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Ed.). **Biochar for environmental management: science and technology**. London: Earthscan, 2009. p. 127-148.

CALVETE, Tatiana et al. Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian pine-fruit-shell for the removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution—kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, n. 3, p. 627-636, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894709005907?via%3Dihub>. Acesso em: 27 out. 2019.

CAMPOS, M.L.A.; BENDO, A.; VIEL, F.C. Métodos de baixo custo para purificação de reagentes e controle da contaminação para a determinação de metais traços em águas naturais. **Quím. Nova**, v.25, n. 5, p 808-813, 2002. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/pvmfGhz8FMjd4LmvLwhkR3k/?lang=pt>. Acesso em 22 mai. 2020.

CANÇADO, L. Gustavo et al. Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. **Nano letters**, v. 11, n. 8, p. 3190-3196, 2011. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl201432g>. Acesso em: 15 fev. 2021.

CARRIER, Marion et al. Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. **Biomass and bioenergy**, v. 35, n. 1, p. 298-307, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0961953410003314>. Acesso em: 01 nov. 2019.

CASSI, LF Ci et al. REMOÇÃO DE CROMO DE EFLUENTES DE INDÚSTRIAS GALVÂNICAS ATRAVÉS DE RESINAS DE TROCA IÔNICA. **XXI ENTMMF** Natal. RN, novembro 2005. Disponível em: <https://www.artigos.entmme.org.pdf>. Acesso em 06 abr. 2021.

CASTELLAN, G.W. **Fundamentos de físico-química**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2010. 527 p. ISBN 9788521604891.

CASTRO, E. S. C. **Aplicação do farelo da casca de pinhão na remoção de metais traço e corantes de amostras de água**. 2018. Dissertação (Mestrado em Química), Química Aplicada, UEPG, Ponta Grossa. 105p. 2018.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Relatório Anual da Qualidade do Ar do Estado de São Paulo, 2015**. São Paulo: Divisão de Análise de dados, 2016. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2017/09/relatorio-ar-2016.pdf>. Acesso em: 03 abr. 2021.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado De São Paulo –**Ficha de informação toxicológica: Cromo**. Divisão de **Toxicologia**. Humana e Saúde Ambiental, **São Paulo**, p. 1-2, mar. **2017**. CETESB. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Cromio.pdf>. Acesso em: 18 mai. 2021.

CHEIS, Daiana. Os danos que o cromo hexavalente pode causar à saúde. **Revista TAE**, 2013. Disponível em: <https://www.revistatae.com.br/artigo/538/os-danos-que-o-cromo-hexavalente-pode-causar-asaude>. Acesso em: 09 mai. 2019.

CHEN, Weiguo et al. Activated carbon powders from wool fibers. **Powder technology**, v. 234, p. 76-83, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0032591012006390?via%3Dihub>. Acesso em: 02 nov. 2019.

CHEN, Weiguo et al. Activated carbon powders from wool fibers. **Powder technology**, v. 234, p. 76-83, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0032591012006390?via%3Dihub>. Acesso em: 02 nov. 2019.

CHEREMISINOFF, Paul N.; ELLERBUSCH, Fred. **Carbon adsorption handbook**. Ann Arbor Science Publishers, 1978. 1064p. ISBN-10: 025040236X.

CHIU, Ka-Lok; NG, Dickon HL. Synthesis and characterization of cotton-made activated carbon fiber and its adsorption of methylene blue in water treatment. **biomass and bioenergy**, v. 46, p. 102-110, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0961953412003637?via%3Dihub>. Acesso em: 30 jan. 2020.

CONFORTI, Paula A.; LUPANO, Cecilia E. Starch characterisation of Araucaria angustifolia and Araucaria araucana seeds. **Starch-Stärke**, v. 59, n. 6, p. 284-289, 2007. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/star.200600606>. Acesso em: 03 mai. 2021.

COSTA, Carla Regina et al. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v. 31, p. 1820-1830, 2008. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/X6sRQb5cdDnHxgPJvZR33PN/?lang=pt>. Acesso em: 06 jul. 2021.

COWIE, Annette L. et al. Is sustainability certification for biochar the answer to environmental risks?. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira**, v. 47, n. 5, p. 637-648, 2012. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/pab/a/SK3W4X6Df4K6fHZMgnzpqhb/?lang=en>. Acesso em: 21 abr. 2021.

DA COSTA, Larissa Fernanda Finazzi; MAFFESSIONI, Daiana. Utilização da biomassa de uva como biossorvente na remoção de metais pesados de águas residuais. **Revista Brasileira de Ciência, Tecnologia e Inovação**, v. 4, n. 2, p. 157-168, 2019. Disponível em: <https://seer.uftm.edu.br/revistaeletronica/index.php/rbcti/article/view/3710>. Acesso em: 21 abr. 2021.

DA SILVA RIES, Lúcia Allebrandt; DA SILVEIRA, Joyce Helena. Remoção de Cr (VI) por adsorção empregando carvão ativado comercial e carvão vegetal produzido a partir da casca de arroz. **Brazilian Journal of Development**, v. 5, n. 6, p. 6477-6494, 2019. Disponível em: <https://brazilianjournals.com/index.php/BRJD/article/view/1878>. Acesso em : 14 abr. 2021.

DANNER, M. A.; ZANETTE, F.; RIBEIRO, J. Z. O cultivo da araucária para produção de pinhões como ferramenta para a conservação. **Pesquisa Florestal Brasileira**, [S. l.], v. 32, n. 72, p. 441, 2012. DOI: 10.4336/2012.pfb.32.72.441. Disponível em: <https://pfb.cnpf.embrapa.br/pfb/index.php/pfb/article/view/379>. Acesso em: 14 mar. 2019.

DE GODOI PEREIRA, M ; ARRUDA, M. Trends in preconcentration procedures for metal determination using atomic spectrometry techniques. **Microchimica Acta**, v. 141, n. 3-4, p. 115-131, 2003. Disponível em: <https://zh.art1lib.com/book/7703855/ca2127>. Acesso em: 20 abr. 2021.

DEHKHODA, A. M; ELLIS, N; GYENGE, E. Effect of activated biochar porous structure on the capacitive deionization of NaCl and ZnCl₂ solutions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 224, p. 217-228, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181115006484?via%3Di> hub. Acesso em: 30 jan. 2020

DERISIO, Jose Carlos. **Introdução ao controle de poluição ambiental**. 4.ed. São Paulo, SP: Oficina de Textos, 2012. Não paginado ISBN 9788579750465 (broch.).

DEUTSCH, William J. **Groundwater geochemistry: fundamentals and applications to contamination**. Boca Raton, Fla: Lewis Publishers, 1997, 221 p.

DOS ANJOS, V.E. **Especiação de cobre e arsênio no complexo estuarino da baía de Paranaguá**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, p. 20-26, 2006.

EL-SAYED, H. E; EL-SAYED, M. M. Assessment of food processing and pharmaceutical industrial wastes as potential biosorbents: a review. **BioMed research international**, v. 2014, 2014. Disponível em: <https://www.hindawi.com/journals/bmri/2014/146769/>. Acesso em 28 mar. 2019.

FERNANDES, F. L. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com ZnCl₂ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto.** 2008. Tese, (Doutorado em Química), Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba—UFPB, 116p. 2008.

FERREIRA, Alba Denise de Queiroz. O impacto do crômio nos sistemas biológicos. **Química Nova**, v. 25, p. 572-578, 2002. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/bbdbm9VytYxB9gzTF3hS9BR/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 21 mai. 2020.

FIGUEIREDO FILHO, Afonso et al. Produção de sementes de *Araucaria angustifolia* em plantio e em floresta natural no centro-sul do estado do Paraná. **Floresta**, v. 41, n. 1, 155-162. 2011. Disponível em: <https://www.readcube.com/articles/10.5380%2Frf.v41i1.21196>. Acesso em: 05 nov. 2019.

FONSECA, A. D. **BIOMASS-TO-LIQUIDS: UMA CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS SINTÉTICOS ATRAVÉS DA SÍNTESE FISCHER-TROPSCH.** Dissertação (mestrado) Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia, Universidade de São Paulo. 2009. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/86/86131/tde-16082009-174551/en.php>. Acesso em: 20 mar. 2021.

FONSECA, A. D. Biomass-to-liquids: **uma contribuição ao estudo da obtenção de biocombustíveis sintéticos através da síntese Fischer-Tropsch.** Dissertação (mestrado) Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia, USP, São Paulo, 2009. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/86/86131/tde-16082009-174551/pt-br.php>. Acesso em: 14 abr. 2021.

FORTUNATO, F. M. **Avaliação do método de adição de padrão interno em técnicas espectroscópicas.** 2017. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química. Universidade Estadual Paulista. Araraquara. 166p. 2017.

FU, Fenglian; WANG, Qi. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. **Journal of environmental management**, v. 92, n. 3, p. 407-418, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479710004147?via%3Dihub>. Acesso em: 14 out. 2019.

FUNASA. FUNDAÇÃO NACIONAL DA SAÚDE - FUNASA **Manual de Saneamento.** 3ª Ed. rev. – Brasília: Ministério da Saúde/FUNASA, 2007. Disponível em: <https://wp.ufpel.edu.br/ccz/files/2016/03/FUNASA-MANUAL-SANEAMENTO.pdf>. Acesso em: 06 jul. 2021.

GADD, Geoffrey Michael. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology**, v. 84, n. 1, p. 13-28, 2009. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jctb.1999>. Acesso em 28 mar. 2019.

GAUTAM, Ravindra Kumar et al. Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 2, n. 1, p. 239-

259, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343713002662?via%3Dihub>. Acesso em: 14 abr. 2021.

GONÇALVES, E. S. **Ocorrência e distribuição de fármacos, cafeína e bisfenol-A em alguns corpos hídricos no Estado do Rio de Janeiro**. Niterói, RJ, 2012, 203 f. Tese (Doutorado em Geoquímica Ambiental). Universidade Federal Fluminense. Disponível em: <https://app.uff.br/riuff/handle/1/1675>. Acesso em: 19 nov. 2021.

GONÇALVES, M. et al. “**Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso**”, Revista Ciência Agrotécnica, v. 31, p. 1386-1391, set-out. 2007. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/cagro/a/WDLpLNftBPSNdL53wpgtwvz/?lang=pt>. Acesso em: 20 abr. 2021.

GONÇALVES, P. M. **Obtenção de nanoamido de pinhão através de hidrólise ácida e ultrassom para incorporação da nisina**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 103 f. 2013.

GONZÁLEZ, J. C., GONZÁLEZ, M. T., MOLINA-SABIO, M., RODRIGUEZ. REINOSO, F., SEPULVEDA-ESCRIBANO, A. **Porosity of activated carbons prepared from different lignocellulosic materials**. *Carbon*, 33, 8 (1995) 1175-1177. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0008622395912464?via%3Dihub>. Acesso em: 15 jan. 2021.

HABILA, Mohamed et al. Speciation of chromium in natural waters, tea, and soil with membrane filtration flame atomic absorption spectrometry. **Analytical Letters**, v. 48, n. 14, p. 2258-2271, 2015. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00032719.2015.1025278>. Acesso em: 15 jan. 2019.

HARLAND, C. E. **Ion exchange: theory and practice**. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1994. ISBN 978-0-85186-484-6

HOLLER, F. James. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 1055 p., il. ISBN 9788577804603.

HSDB. HAZARDOUS SUBSTANCE DATA BANK. Copper. In: TOMES CPS TM SYSTEM. **Toxicology, occupational medicine and environmental series**. Englewood: Micromedex, 2000. CD-ROM.

HTWE, Win Mi et al. Effects of liming on dry biomass, lead concentration and accumulated amounts in roots and shoots of three tropical pasture grasses from lead contaminated acidic soils. **Grassland science**, v. 62, n. 4, p. 257-261, 2016. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/grs.12136>. Acesso em: 14 abr. 2021.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Produção da extração vegetal e da silvicultura**, Rio de Janeiro–RJ. v.29, p.1-56, 2014. Disponível em: http://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/74/pevs_2014_v29.pdf. Acesso em: 15 nov. 2019.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia; **Orientação sobre validação de métodos analíticos DOQ-CGCRE-008** Revisão 05 - Agosto 2016.

KYZAS, George Z.; FU, Jie; MATIS, Kostas A. The change from past to future for adsorbent materials in treatment of dyeing wastewaters. **Materials**, v. 6, n. 11, p. 5131-5158, 2013. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5452789/>. Acesso em: 16 jun. 2021.

LABEGALINI, A. **Obtenção de biochar a partir da pirólise rápida da torta de pinhão manso: uso como adsorvente e suporte**. 2013. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Instituto de Química Ambiental, Universidade Federal de Lavras, Lavras. 116f. 2013. Disponível em: <http://repositorio.ufla.br/jspui/handle/1/1639>. Acesso em: 15 ago. 2019.

LAGE JÚNIOR, N. C. **Influência das condições de pirólise na capacidade de adsorção de íons Pb (II) pelo biochar obtido da casca de pinhão** (*Araucaria angustifolia*). 2017. Dissertação (mestrado) - Centro Tecnológico, UFSC, Florianópolis, 2016. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/178961>. Acesso em: 21 ago. 2019.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Biochar for Environmental Management: an Introduction. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Ed.). *Biochar for environmental management: science and Technology*. London: Earthscan, 2009. p. 1-12.

Lei n. 12.727, de 17 de outubro de 2012. Altera a Lei no 12.651, de 25 de maio de 2012, que dispõe sobre a proteção da vegetação nativa. 2012a. Diário Oficial da União, Brasília, DF, Ano CXLIX, n. 202, 18 outubro 2012. Seção 1, p.1. Disponível em: <https://aiba.org.br/wp-content/uploads/2014/10/Lei-12727-2012-Codigo-florestal.pdf>. Acesso em 14 mar. 2019.

LEWINSKY, A. A. **Hazardous Materials and Wastewater: treatment, removal and analysis** Nova Iorque: Nova Science Publishers, 2007.

LIANG, P.; SANG, H. Speciation of chromium in water samples with cloud point extraction separation and preconcentration and determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1–3, p. 1115–1119, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389407016214>. Acesso em: 10 jun. 2021.

LIANG, Pei; SANG, Hongbo. Speciation of chromium in water samples with cloud point extraction separation and preconcentration and determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of hazardous materials**, v. 154, n. 1-3, p. 1115-1119, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389407016214?via%3Dihub>. Acesso em: 20 jun. 2020.

LIMA, Eder C. et al. Adsorption of Cu (II) on *Araucaria angustifolia* wastes: determination of the optimal conditions by statistic design of experiments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, n. 1-2, p. 211-220, 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389406007254>. Acesso em: 31 out. 2019.

LIMA, R.V. **Carvão ativado de resíduos de *Tectona grandis***. 2015. Dissertação (Mestrado Acadêmico), Universidade Federal de Lavras, Lavras. 103p., 2015.

LOPES, A.R., **Adsorção de compostos de enxofre e nitrogênio do diesel comercial por carvão ativado impregnado com paládio**. 2014. 151 f. Tese

(Doutorado em Engenharia de Materiais), UFPR, Curitiba, 2014. Disponível em <https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/35860>. Acesso em: 15 jan. 2021.

LORENZ, Klaus; LAL, Rattan. Biochar application to soil for climate change mitigation by soil organic carbon sequestration. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 177, n. 5, p. 651-670, 2014. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jpln.201400058>. Acesso em: 17 jan. 2021.

LOUREIRO, M. A. **Estudo do tratamento por oxidação avançada de solos da refinaria abreu e lima / PE contaminados por hidrocarbonetos**. Dissertação (Mestrado). Recife, PE: UFPE, 2010. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/6262>. Acesso em: 06 abr. 2021.

MANAHAN, S. E. **Green Chemistry and the Ten Commandments of Sustainability**. 2. ed. Columbia. ChemChar Research, Inc., 2005.

MANGRICH, Antonio S.; MAIA, CMB de F.; NOVOTNY, Etelvino H. Biocarvão: as terras pretas de índios e o sequestro de carbono. **Embrapa Solos-Artigo em periódico indexado (ALICE)**, 2011. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/42153/1/biocarvao281.pdf>. Acesso em: 22 abr. 2021.

MARSH, Harry; RODRÍGUEZ-REINOSO, Francisco. **Activated Carbon**. Amsterdam: Elsevier Science & Technology Books, 2006. ISBN: 9780080444635

MATOS, Geraldo D. et al. Speciation of chromium in river water samples contaminated with leather effluents by flame atomic absorption spectrometry after separation/preconcentration by cloud point extraction. **Microchemical Journal**, v. 92, n. 2, p. 135-139, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X09000216>. Acesso em: 15 out. 2019.

MATOS, Geraldo D. et al. Speciation of chromium in river water samples contaminated with leather effluents by flame atomic absorption spectrometry after separation/preconcentration by cloud point extraction. **Microchemical Journal**, v. 92, n. 2, p. 135-139, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X09000216>. Acesso em: 20 abr. 2021.

MENENDEZ, J. A. et al. On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons. **Carbon**, v. 33, n. 11, p. 1655-1657, 1995.

MICHALAK, I. et al. **Estado da arte para o processo de bioissorção** - uma revisão. v. 170, n. 6, p. 1389-1416, 2013. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12010-013-0269-0>. Acesso em: 18 mar. 2019.

MIMURA, Aparecida Maria Simões et al. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu²⁺, Al³⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺. **Química Nova**, v. 33, p. 1279-1284, 2010. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/pnf4BP6HGgj4gx7kJJSNGbR/?lang=pt>. Acesso em: 28 mar. 2019.

MINERAL commodity summaries 2009: Potash. Washington, DC: U.S. Geological Survey, 2009. Disponível em: <https://s3-us-west-2.amazonaws.com/prd-wret/assets/palladium/production/mineral-pubs/mcs/mcs2009.pdf>. Acesso em: 04 abr. 2021.

MIRANDA, Cleidiane S. et al. Efeito dos tratamentos superficiais nas propriedades do bagaço da fibra de piaçava *Attalea funifera martius*. **Química Nova**, v. 38, p. 161-165,

2015. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/WBgkfpHM6ynvrrQkLkBmc4R/?lang=pt>. Acesso em: 01 nov. 2019.

MUI, Edward LK et al. Activated carbons from bamboo scaffolding using acid activation. **Separation and Purification Technology**, v. 74, n. 2, p. 213-218, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1383586610002443?via%3Dihub>. Acesso em 21 abr. 2021.

NAHIL, Mohamad Anas; WILLIAMS, Paul T. Pore characteristics of activated carbons from the phosphoric acid chemical activation of cotton stalks. **Biomass and Bioenergy**, v. 37, p. 142-149, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0961953411006386?via%3Dihub>. Acesso em 18 nov. 2021.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. E-book. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária. 2020. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/53271>. Acesso em 02 mai. 2021.

NBTC. NANOBIO TECHNOLOGY CENTER. **Zeta Potential Theory**. Disponível em: www.cnfusers.cornell.edu/sites/default/files/Equipment-Resources/Zetasizer%20information%20from%20malvern.pdf. Acesso em 24 jan. 2019.

OLIVEIRA, R. F.; FÉRIS, L. A. Estudo da influência do ph na adsorção de cromo (vi) em carvão ativado granular. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 7114-7118, 2015. Disponível em: <https://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/17523>. Acesso em: 03 nov. 2019.

PAVIA, Donald L. et al. **Introdução à espectroscopia**. Cengage Learning, 2010.

PAZ, EJ de J.; SOUZA, Laercio Duarte. A utilização do carvão vegetal como condicionador de solos. In: **Embrapa Mandioca e Fruticultura-Resumo em anais de congresso (ALICE)**. In: JORNADA CIENTÍFICA EMBRAPA MANDIOCA E FRUTICULTURA TROPICAL, 7., 2013, Cruz das Almas. Anais... Cruz das Almas: Embrapa Mandioca e Fruticultura, 2013.

PEREIRA, Elaine et al. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl₃ como agente ativante. **Química Nova**, v. 31, p. 1296-1300, 2008. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/nhj9jF6LfxkHSvZTGJ7XvQ/abstract/?lang=en>. Acesso em: 20 abr. 2021.

PEREIRA, Elaine et al. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl₃ como agente ativante. **Química Nova**, v. 31, p. 1296-1300, 2008. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/nhj9jF6LfxkHSvZTGJ7XvQ/abstract/?lang=en>. Acesso em: 20 abr. 2021.

PEREIRA, G. C.; EBECKEN, N. F. F. Knowledge discovering for coastal waters classification. **Expert Systems with Applications**, v. 36, n. 4, p. 8604–8609, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0957417408007318>. Acesso em: 12 out. 2019.

PHILIPP, P.; ALMEIDA, M.L.O. d'. **Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2.ed. São Paulo: IPT, 1988. 964p.

PIMENTEL, Ricardo Lucas Gomes. **Adsorção de cromo vi utilizando carvão ativado produzido do mesocarpo do coco verde**. 2018.TCC (Bacharel em Engenharia Química). Engenharia Química. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa. 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/123456789/13263>. Acesso em: 15 jan. 2021.

PINHEIRO, J. P. et al. Especificação termodinâmica de metais traço com substâncias húmicas: O modelo nica-donnan. **Química Nova**, v. 40, n. 10, p. 1191–1203, 2017. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/KJZD4dgZhZBDdf7BP8BWphh/?lang=pt&format=html>. Acesso em: 12 out. 2019.

RAMOS, Paulize H. et al. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. **Química nova**, v. 32, p. 1139-1143, 2009. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/w6BHgqfdpdZqMGr7HwmJ4wf/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 25 out. 2021.

RAMOS, Paulize H. et al. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. **Química nova**, v. 32, p. 1139-1143, 2009. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/w6BHgqfdpdZqMGr7HwmJ4wf/?lang=pt>. Acesso em: 25 out 2021.

RIANI, J.C. **Utilização de resinas de troca-iônica em efluentes de galvanoplastia**. 2008. 121f. Tese (Doutorado) Escola Técnica. Universidade de São Paulo, SP, 2008. Disponível em: https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-30092008-151250/publico/Josiane_Costa_Riani.pdf. Acesso em: 06 abr. 2021.

RODRIGUES, Ana Carolina D. et al. Mecanismos de respostas das plantas à poluição por metais pesados: Possibilidade de uso de macrófitas para remediação de ambientes aquáticos contaminados. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 1, p. 262-276, 2016. Disponível em: <https://rvq-sub.sbg.org.br/index.php/rvq/article/view/1488>. Acesso em: 02 abr. 2019.

ROUTH, A. W. A comparison of atomic spectroscopic techniques: atomic absorption, inductively coupled plasma and direct current plasma. **Spectroscopy**, v. 2, p. 45-48, 1987.

ROYER, B. **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de Araucaria angustifolia como biossorvente**. 2008. Dissertação (Mestrado em química), Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

SAMPAIO, D. A. **Composição química estrutural do tegumento da semente de Araucaria angustifolia (Bert.) O. Ktze. com ênfase na lignificação**. 2014.TCC, (Engenharia Florestal), Instituto de Florestas, UFRRJ, RJ. 42p. 2014.

SAMPAIO, Danielle Affonso. **Composição química estrutural do tegumento da semente de Araucaria angustifolia (Bert.) O. Ktze. com ênfase na lignificação**. 2014. Disponível em: <http://rima.im.ufrj.br:8080/jspui/handle/1235813/2836>. Acesso em: 31 out. 2019.

SCAPINI, L. **Avaliação do desempenho da osmose reversa e da troca iônica para tratamento de efluente de curtume (Aimoré Couros LTDA-Encantado) visando a reutilização da água**. 2007. Dissertação (Mestrado), UNISC. Santa Cruz do Sul. 2007. Disponível em: <https://repositorio.unisc.br/jspui/handle/11624/431>. Acesso em: 10 abr. 2021.

SCHNEIDER, R. P.; TSUTTIYA, M. T. **Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reúso**. 1 ed, São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2001. 234p.

SEAB - SECRETARIA DE ESTADO DA AGRICULTURA E DO ABASTECIMENTO - Departamento de Economia Rural. **Valor Bruto da Produção**, 2014. Disponível em: https://www.agricultura.pr.gov.br/sites/default/arquivos_restritos/files/qas/3813/pinha_o_17abr2014.pdf. Acesso em: 27 out. 2019.

SILVA, Camila Vieira da et al. **Aspectos da obtenção e comercialização de pinhão na região de Caçador-SC**. 2006. Dissertação (Mestrado em Recursos Genéticos Vegetais), CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS, UFSC. 111p. 2006. Disponível em: https://fepese.org.br/portaldeeconomia-sc/arquivos/links/alimentos_agronegocio/2006%20-%20Pinhao%20em%20SC.pdf. Acesso em: 07 abr. 2021.

SILVA, CS, PEDROZO, MF – **Ecotoxicologia do Cromo e seus Compostos** – Série: Cadernos de Saúde de Referência Ambiental. Salvador. Vol. 5, 100 p., 2001

SILVA, Enid Rocha Andrade da. Coordenadora. **Agenda 2030: ODS-Metas nacionais dos objetivos de desenvolvimento sustentável**. 2018. Disponível em: <http://repositorio.ipea.gov.br/handle/11058/8636>. Acesso em: 03 abr. 2019.

SILVEIRA, E. R. et al. Situação das famílias na extração e comercialização do pinhão em Clevelândia, sudoeste do Paraná. **Synergismus Scyentifica**, v. 6, n. 1, p. 1-6, 2011. Disponível em: <http://revistas.utfpr.edu.br/pb/index.php/SysScy/article/view/1216>. Acesso em: 15 jan. 2021.

SING, Kenneth SW. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and applied chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1351/pac198557040603/html>. Acesso em: 02 nov. 2019.

SINGH, B., SINGH, B.P.; COWIE, A.L. Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment. **Australian Journal of Soil Research**. Victoria. v. 48, n. 7, p. 516-525, 2010. Disponível em: <https://www.publish.csiro.au/sr/SR10058>. Acesso em: 21 abr. 2021.

SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH, **Fundamentos de Química Analítica**, Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006.

SOUZA, Renata Santos et al. Adsorção de cromo (VI) por carvão ativado granular de soluções diluídas utilizando um sistema batelada sob pH controlado. **Acta Amazonica**, v. 39, p. 661-668, 2009. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/aa/a/bxkdYBphcJDBqSPfZtBYM6b/?lang=pt>. Acesso em 18 fev. 2020.

STATHAM, P. J.; HOWARD, A. G. **Inorganic trace analysis philosophy and practice**. New York: Wiley, 1993. 21p

STRELKO JR, Vladimir; MALIK, Danish J. Characterization and metal sorptive properties of oxidized active carbon. **Journal of colloid and interface science**, v. 250, n. 1, p. 213-220, 2002. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S002197970298313X>. Acesso em: 28 ago. 2021.

STREUBEL, J. D. et al. Influence of contrasting biochar types on five soils at increasing rates of application. **Soil Science Society of America Journal**, v. 75, n. 4, p. 1402-1413, 2011. Disponível em: <https://access.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2136/sssaj2010.0325>. Acesso em 22 abr. 2021.

TAHMASEBI, Z; DAVARANI, S.S.H. Selective and sensitive speciation analysis of Cr (VI) and Cr (III), at sub- $\mu\text{g L}^{-1}$ levels in water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry after electromembrane extraction. **Talanta**, v. 161, p. 640-646, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0039914016306853?via%3Dihub>. Acesso em: 19 nov. 2021.

TEMPLETON, Douglas M. et al. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000). **Pure and applied chemistry**, v. 72, n. 8, p. 1453-1470, 2000.

THEMELIS, Demetrius G.; KIKA, Fotini S.; ECONOMOU, Anastasios. Flow injection direct spectrophotometric assay for the speciation of trace chromium (III) and chromium (VI) using chromotropic acid as chromogenic reagent. **Talanta**, v. 69, n. 3, p. 615-620, 2006.

TIECHER, Tales. **Manejo e conservação do solo e da água em pequenas propriedades rurais no sul do Brasil**: práticas alternativas de manejo visando a conservação do solo e da água. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre -RS, p. 186, 2016. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/149123>. Acesso em: 20 mar. 2021.

TREVIÑO-CORDERO, H. et al. Synthesis and adsorption properties of activated carbons from biomass of *Prunus domestica* and *Jacaranda mimosifolia* for the removal of heavy metals and dyes from water. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 315-323, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926669012002944?via%3Dihub>. Acesso em: 02 nov. 2019.

USEPA, Environmental Protection Agency. **Technical resource document: batch-type procedure for estimating soil adsorption of chemicals**. EPA/530-SW-87-006-F. Office of solid waste and emergency response, Washington, 1992.

VAGHETTI, J.C.P. (2009) **Utilização de biossorventes para remediação de efluentes aquosos contaminados com íons metálicos**. 99f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/17482/000709030.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em 10 de nov. 2019.

VAN ZWIETEN, Lukas et al. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. **Plant and soil**, v. 327, n. 1, p. 235-246,

2010. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11104-009-0050-x>. Acesso em: 22 abr. 2021.

VARGAS, G.M.R. **Investigação de Alguns Parâmetros Operacionais e de Rejuvenescimento na Performance do Processo de Osmose Reversa**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia), UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil. 2003. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/3586/000390149.pdf?sequence=1>. Acesso em: 10 abr. 2021.

VOLESKY, Bohumil. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. **Hydrometallurgy**, v. 59, n. 2-3, p. 203-216, 2001. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304386X00001602?via%3Dihub>. Acesso em: 29 mar. 2019.

WASE, J.; FORSTER, C. **Biosorbents for metal ions**. 1st Edition. London: CRC Press. 1997 . Disponível em: <https://doi.org/10.3109/978020348304>. Aceso em: 21 abr. 2019.

WELZ, Bernhard. Atomic absorption spectrometry—pregnant again after 45 years. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 54, n. 14, p. 2081-2094, 1999. Disponível em: <https://www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/Welz-45-anos-de-AAS.pdf>. Acesso em: 22 jun. 2019.

WHEATON, R.M., LEFEVRE, L.J. **Dow Liquid Separations: DOWEX Ion Exchange Resins — Fundamentals of Ion Exchange**, The Dow Chemical Company, 2000.p70.

WHO. WORLD HEALTH ORGANIZATION. 1988. **Chromium**. In: Environmental Health Criteria, 61. WHO, Geneva. pp. 1-197.

WIEGAND, H. J.; OTTENWÄLDER, H.; BOLT, H. M. Fast uptake kinetics in vitro of ⁵¹Cr (VI) by red blood cells of man and rat. **Archives of toxicology**, v. 57, n. 1, p. 31-34, 1985.

YANG, Kunbin et al. Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating. **Bioresource technology**, v. 101, n. 15, p. 6163-6169, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S096085241000444X?via%3Dihub>. Acesso em: 02 nov. 2019.

ZAYED, Adel M.; TERRY, Norman. Chromium in the environment: factors affecting biological remediation. **Plant and soil**, v. 249, n. 1, p. 139-156, 2003. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1022504826342>. Acesso em: 06 abr. 2021.

ZHANG, Linghong; XU, Chunbao Charles; CHAMPAGNE, Pascale. Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. **Energy conversion and management**, v. 51, n. 5, p. 969-982, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0196890409004889?via%3Dihub>. Acesso em: 20 abr. 2021.

ZHAO, Xu et al. Successive straw biochar application as a strategy to sequester carbon and improve fertility: A pot experiment with two rice/wheat rotations in paddy soil. **Plant and soil**, 5v. 378, n. 1, p. 279-294, 2014. Disponível em: <https://fr.art1lib.org/book/28210254/82702f>. Acesso em: 24 abr. 2021.