

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

ALESSANDRA BITOBROVEC

COMPÓSITO DE HIDROGEL E BIOCHAR DE CASCA DE PINHÃO: PREPARO,
CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL USO COMO FASE LIGANTE
EM DISPOSITIVOS DE DIFUSÃO EM FILMES FINOS POR GRADIENTE DE
CONCENTRAÇÃO (DGT)

PONTA GROSSA

2022

ALESSANDRA BITOBROVEC

COMPÓSITO DE HIDROGEL E BIOCHAR DE CASCA DE PINHÃO: PREPARO,
CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL USO COMO FASE LIGANTE
EM DISPOSITIVOS DE DIFUSÃO EM FILMES FINOS POR GRADIENTE DE
CONCENTRAÇÃO (DGT)

Dissertação apresentada para a obtenção do
título de Mestre em Química no Programa de
Pós-Graduação em Química (PPG-Q) da
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Prof. Dra. Vanessa Egéa dos Anjos

PONTA GROSSA

2022

B624 Bitobrovec, Alessandra
Compósito de hidrogel e biochar de casca de pinhão: preparo, caracterização e avaliação do potencial uso como fase ligante em dispositivos de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT) / Alessandra Bitobrovec. Ponta Grossa, 2022.
93 f.

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

Orientadora: Profa. Dra. Vanessa Egéa dos Anjos.

1. Biochar. 2. Hidrogel. 3. Especiação. 4. Cromo. 5. Pinhão. I. Anjos, Vanessa Egéa dos. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Química. III.T.

CDD: 541



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
Av. General Carlos Cavalcanti, 4748 - Bairro Uvaranas - CEP 84030-900 - Ponta Grossa - PR - <https://uepg.br>

TERMO

TERMO DE APROVAÇÃO

ALESSANDRA BITOBROVEC

**“COMPÓSITO DE HIDROGEL E BIOCHAR DE CASCA DE PINHÃO:
PREPARO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL USO
COMO FASE LIGANTE EM DISPOSITIVOS DE DIFUSÃO EM FILMES
FINOS POR GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO (DGT)”**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientadora Profa. Dra. Vanessa Egéa dos Anjos
UEPG/PR

Profa. Dra. Eryza Guimarães de Castro
UNICENTRO/PR

Prof. Dr. Gilberto Abate
UFPR/PR

Ponta Grossa, 05 de outubro de 2022



Documento assinado eletronicamente por **Vanessa Egea dos Anjos, Professor(a)**, em 07/10/2022, às 09:32, conforme Resolução UEPG CA 114/2018 e art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



Documento assinado eletronicamente por **Gilberto Abate, Usuário Externo**, em 07/10/2022, às 12:07, 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 07/10/2022, às 14:17, 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 **1165389** e o código CRC **F7CB7B5D**.

22.000065825-9

1165389v2

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela conquista e realização desse trabalho;

Ao meu noivo, Andre, por toda paciência, atenção e companheirismo;

Aos meus pais, Vilma e Sergio, por sempre me incentivarem nas minhas decisões;

À minha irmã, Andressa, pela amizade, amor e apoio;

À minha vó, dona Joana, sempre rezando por mim e cuidando do meu bem estar;

À minha orientadora, Profa. Dra. Vanessa Egéa dos Anjos, por todos os ensinamentos e por me fazer crescer de forma pessoal e profissional;

À Raphaela Guaringue, pela parceria e amizade além da pós-graduação e pela compreensão em todos os momentos;

À Bruna Schmite, pelo apoio na minha carreira acadêmica e pela amizade que cultivamos;

Aos demais amigos, que sempre estiveram presentes. Levo todos comigo para a vida;

Aos colegas do grupo de pesquisa o qual faço parte, LEQQA, por todo esforço e ajuda durante o desenvolvimento deste trabalho;

Aos membros da banca pela disposição e participação;

À Universidade Estadual de Ponta Grossa, PPGQ e ao C-Labmu;

À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro durante a realização do mestrado;

A todos os professores e professoras que contribuíram para minha formação;

A todos que de alguma forma fizeram parte dessa fase da minha vida

Minha imensa gratidão!

“Nós devemos ter persistência e, acima de tudo, confiança em nós mesmos. Devemos acreditar que somos talentosos em alguma coisa, e que essa coisa, a qualquer custo, deve ser alcançada.”

Marie Curie

RESUMO

O cromo é uma espécie metálica que possui amplo uso nos mais variados setores industriais. Os estados de oxidação mais estáveis no ambiente são o Cr(III) e o Cr(VI), sendo que essas espécies apresentam características químicas completamente diferentes. O Cr(III) é considerado um elemento traço essencial para os seres humanos, enquanto que o Cr(VI) é tóxico e cancerígeno. No meio ambiente, especialmente em compartimentos aquáticos, a forma hexavalente do cromo é a mais biodisponível, uma vez que o cromo trivalente facilmente forma complexos com substâncias húmicas e material particulado. Dessa forma, é importante realizar o monitoramento ambiental para que haja uma diferenciação e controle das espécies de cromo. Uma maneira de realizar isso é através de análises de especiação química com dispositivos DGT, os quais se baseiam na difusão de elementos através de uma camada difusiva e acumulação em uma fase ligante. Por isso, neste trabalho foram desenvolvidos materiais sorventes capazes de interagirem com as espécies de cromo e que possam ser aplicados nos dispositivos DGT como fase ligante alternativa de baixo custo e sustentável. Como materiais precursores foram utilizados o hidrogel de agarose e o biochar da casca de pinhão, semente da *Araucaria angustifolia*. Os materiais obtidos foram caracterizados por técnicas como FTIR, MEV, potencial Zeta e área superficial BET e BJH. Para os ensaios de sorção com as espécies de Cr, o biochar da casca de pinhão foi imobilizado no hidrogel de agarose, o qual foi chamado de compósito. Os experimentos foram conduzidos com variação da proporção de biochar no compósito, diferentes concentrações iniciais de Cr(III) e (VI), variação do pH e do tempo de contato. Os melhores resultados em pH=7 foram obtidos utilizando o compósito com a menor proporção de biochar (CP2), em menores tempos de sorção (3h) para concentrações de Cr menores ($7 \mu\text{g L}^{-1}$), com 83% e 40% de sorção para Cr(III) e (VI), respectivamente. No caso da maior concentração de Cr ($40 \text{ a } 70 \mu\text{g L}^{-1}$) foi necessário um maior tempo de sorção (24h), para que fossem obtidas as melhores porcentagens de sorção. Por meio de espectros de FTIR obtidos pós sorção com Cr, foram observadas modificações, como o surgimento de bandas na região de $668 \text{ a } 966 \text{ cm}^{-1}$, atribuídas às vibrações assimétricas de Cr-O-Cr. Após a construção do Planejamento Fatorial 2^3 , as melhores condições de ensaio foram fixadas (CP2, menor concentração de Cr e menor tempo de sorção) para avaliar a variação do pH, e as maiores porcentagens de sorção foram obtidas em pH=3, sendo 86% para Cr(III) e 61% para Cr(VI). Para remover o Cr sorvido do material, foi realizada a dessorção com HNO_3 1 mol L^{-1} . Foram necessárias duas etapas para extrair o Cr(VI) sorvido no material, enquanto que para Cr(III) apenas uma etapa de dessorção foi suficiente. Os resultados obtidos nos processos de sorção e dessorção de cromo indicam que o mecanismo de interação majoritário é por meio da formação de complexos de Cr com os grupos funcionais presentes na superfície dos materiais. Além disso, o material desenvolvido pode ser usado no dispositivo DGT como fase ligante alternativa na especiação química de cromo.

Palavras-chave: biocarvão, hidrogel, cromo, especiação química.

ABSTRACT

Chromium is a metallic species that has wide use in several industrial sectors. The most stable oxidation states in the environment are Cr(III) and Cr(VI), and these species have completely different chemical characteristics. Cr(III) is considered an essential trace element for humans, while Cr(VI) is toxic and carcinogenic. In the environment, especially in aquatic compartments, the hexavalent form of chromium is the most bioavailable, since trivalent chromium easily forms complexes with humic substances and particulate matter. Thus, it is important to carry out environmental monitoring to control and to differentiate chromium species. One way to accomplish this is through chemical speciation analysis with DGT devices, which are based on the diffusion of elements through a diffusive layer and accumulation in a binding phase. Therefore, in this work, sorbent materials capable of interacting with chromium species were developed and it can be applied in DGT devices as an alternative, low-cost and sustainable binding phase. Agarose hydrogel and biochar of *pinhão* husk (seed of *Araucaria angustifolia*) were used as precursor materials. The materials obtained were characterized by techniques such as FTIR, SEM, Zeta potential and surface area BET and BJH. For the sorption assays with Cr species, the biochar of *pinhão* husk was immobilized in the agarose hydrogel, which was called composite. The experiments were carried out with variation of the proportion of biochar in the composite, different initial concentrations of Cr(III) and (VI), variation of pH and contact time. The best results at pH=7 were obtained using the composite with the lowest proportion of biochar (CP2), in shorter sorption times (3h) for lower Cr concentrations ($7 \mu\text{g L}^{-1}$), and the results were 83% and 40% of sorption for Cr(III) and (VI), respectively. In the case of the highest concentration of Cr (40 to $70 \mu\text{g L}^{-1}$) a longer sorption time (24 h) was necessary, in order to obtain the best sorption percentages. The FTIR spectra obtained after sorption with Cr showed that changes occurred, as appearance of bands in the region of 668 to 966 cm^{-1} , attributed to asymmetric vibrations of Cr-O-Cr. After the construction of the Factorial Design 2^3 , the best assay conditions were set (CP2, lowest Cr concentration and shortest sorption time) to evaluate the pH variation. The highest sorption percentages were obtained at pH=3, and the results were 86 % for Cr(III) and 61% for Cr(VI). The desorption was carried out with $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ to remove the Cr from the material. Two desorption steps were needed to extract the Cr(VI) in the material, while for Cr(III) only one desorption step was sufficient. The results obtained in the chromium sorption and desorption processes indicate that the major interaction mechanism is through the formation of Cr complexes with the functional groups present on the surface of the materials. The material developed can be used in the DGT device as an alternative ligand phase in the chemical speciation of chromium.

Keywords: biochar, hydrogel, chromium, chemical speciation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de distribuição de espécies de cromo em solução aquosa.....	20
Figura 2. Esquema da estrutura interna de um dispositivo DGT.....	24
Figura 3. Estrutura molecular do polissacarídeo agarose.	25
Figura 4. (a) floresta de Araucárias; (b) parte interna de uma pinha e (c) semente do pinhão pronta para consumo, com e sem casca.	30
Figura 5. Processo de peneiramento e quarteamento da biomassa da casca de pinhão.	35
Figura 6. Etapas de preparo dos compósitos de agarose e biochar.	36
Figura 7. Fotografias de biomassa da casca de pinhão (A); biochar da casca de pinhão (B); disco de hidrogel de agarose (C) e compósitos na forma de filme finos com diferentes proporções de biochar e agarose: CP1 (D); CP2(E); CP3 (F).	42
Figura 8. Fotografias obtidas durante o monitoramento da estabilidade dos compósitos CP2 e CP3 em água ultrapura: (a) dia do preparo; (b) 23 dias; (c) 56 dias; (d) 86 dias após o preparo.	44
Figura 9. Espectros de FTIR obtidos dos materiais B (casca de pinhão) e BC (biochar) e a identificação de algumas bandas.	46
Figura 10. Espectros de FTIR obtidos dos materiais BC (biochar), HA (hidrogel de agarose) e CP2 (compósito) e a identificação de algumas bandas.....	48
Figura 11. Espectros de FTIR obtidos dos compósitos de biochar de casca de pinhão e hidrogel de agarose com diferentes quantidades de biochar (CP2 e CP3) e identificação de algumas bandas.	50
Figura 12. Espectros de FTIR obtidos para os materiais CP2 (a) e CP3 (b) com diferentes modos de preparo de amostra e a algumas bandas identificadas. Traço vermelho: amostra liofilizada; traço azul: amostra seca em estufa.	52

Figura 13. Determinação do potencial Zeta dos materiais estudados, BC, HA, CP2 e CP3, em solução salina 1 mmol L ⁻¹ de NaCl com diferentes valores de pH.....	55
Figura 14. Micrografias obtidas por MEV-FEG para CP2 (a-b) e CP3 (c-d).....	57
Figura 15. Isotermas de adsorção e dessorção obtidas após a fisisorção de N ₂ dos compósitos (a) CP2 e (b) CP3.....	59
Figura 16. Curvas analíticas representativas da determinação de cromo (a) trivalente; (b) hexavalente utilizando o GF AAS.	61
Figura 17. Estudo da interação dos materiais biochar (BC), hidrogel (HA), compósitos (CP2 e CP3) com Cr(III) (a) e Cr(VI) (b). Condições: pH igual a 7,0 e tempo de contato 6 h.	63
Figura 18. Estudo da influência da concentração de espécies de cromo na sorção pelos biochar de casca de pinhão (a) e pelo hidrogel de agarose (b), em pH=7 e tempo de contato 6 h.....	64
Figura 19. Estudo da influência da concentração de espécies de cromo na sorção pelo compósito CP2 em pH=7 e tempo de contato 6 h. As barras de erro representam a estimativa de desvio padrão das medidas.....	68
Figura 20. Espectros de FTIR obtidos para o material CP2 após 1 h de contato com soluções individuais de 3 mg L ⁻¹ de Cr(III) e Cr(VI) em pH 7,0 e identificação de algumas bandas.	70
Figura 21. Estudo da influência da concentração de espécies de cromo na sorção pelo compósito CP3 em pH=7 e tempo de contato 6 h. As barras de erro representam a estimativa de desvio padrão das medidas.....	72
Figura 22. Porcentagem de sorção de Cr(III) (a) 7,7±0,6 µg L ⁻¹ e (b) 70,9±0,3 µg L ⁻¹ , pelo compósito CP2, em pH=7 e diferentes tempos de contato. As barras de erro representam a estimativa de desvio padrão das medidas.	74
Figura 23. Porcentagem de sorção de Cr(VI) (a) 7±2,4 µg L ⁻¹ (b) 40,5±0,2 µg L ⁻¹ , pelo compósito CP2, em pH=7 e diferentes tempos de contato. As barras de erro representam a estimativa de desvio padrão das medidas.	75

Figura 24. Porcentagem de sorção de Cr(III) e Cr(VI) pelo CP2 em contato com soluções de diferentes valores de pH durante 3 h.80

Figura 25. Porcentagem de dessorção de Cr(III) e Cr(VI) com HNO₃ 1 mol L⁻¹ pelo CP2, após sorção de diferentes concentrações de Cr.83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Programa de aquecimento utilizado na técnica GF AAS para determinação de cromo.	34
Tabela 2. Proporção em massa dos materiais sorventes preparados.....	37
Tabela 3. Planejamento Experimental 2 ³ para avaliação das melhores condições das variáveis utilizadas no processo de sorção.	39
Tabela 4. Valores de potencial Zeta para os materiais biochar de casca de pinhão e agarose (BC, HA) e para os compósitos preparados com esses materiais (CP2 e CP3).	53
Tabela 5. Ponto isoelétrico dos materiais BC,HA, CP2 e CP3 obtidos com medidas de potencial Zeta em diferentes condições de pH.....	56
Tabela 6. Características estruturais dos compósitos CP2 e CP3 determinados por fisisorção de N ₂ , e modelagem por BET e BHJ.	60
Tabela 7. Porcentagem de sorção de Cr(III) e Cr(VI) pelo compósito CP3, em pH=7 e diferentes tempos de contato.	76
Tabela 8. Resultados do Planejamento Fatorial 2 ³ realizado para avaliar a sorção Cr(III) e Cr(VI) com os compósitos de biochar e hidrogel de agarose (n=2).	77
Tabela 9. Efeitos estimados das variáveis do Planejamento Fatorial 2 ³ para a sorção de Cr(III) com os compósitos de biochar e hidrogel de agarose.	78

LISTA DE SIGLAS

ABS (acrilonitrila butadieno estireno)

B – biomassa da casca de pinhão

BC – biochar da casca de pinhão

BET – Brunauer, Emmett e Teller

BJH – Barret, Joyner e Halenda

CP – compósito de hidrogel de agarose e biochar

Cr-GTF – fator de tolerância à glicose (*Glucose Tolerant Factor*)

DGT – gradiente de difusão em filmes finos (*Diffusive Gradients in Thin Films*)

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

Et al. – e outros

FTIR – Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (*Fourier-transform infrared spectroscopy*)

GF AAS – espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (*Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*)

HA – hidrogel de agarose

IARC - Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (*International Agency for Research on Cancer*)

K_{PS} – constante do produto de solubilidade

kW – kilowatt

LOD – limite de detecção (*Limit of Detection*)

LOQ – limite de quantificação (*Limit of Quantification*)

MEV-FEG – Microscopia Eletrônica de Varredura por Fonte de Emissão de Campo (*Scanning Electron Microscopy with Field Emission Gun*)

OMS – Organização Mundial da Saúde

ONU – Organização das Nações Unidas

sp^2 – carbono com hibridização sp^2

sp^3 – carbono com hibridização sp^3

t_{calc} – valor calculado pelo Teste t

t_{tab} – valor tabelado do Teste t

US EPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*United States Environmental Protection Agency*)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	16
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	ÁGUAS NATURAIS	17
3.2	CONTAMINANTES QUÍMICOS	18
3.3	CROMO E ESPECIAÇÃO QUÍMICA	18
3.4	ANÁLISE DE ESPECIAÇÃO QUÍMICA	21
3.5	TÉCNICA DIFUSÃO EM FILMES FINOS POR GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO (DGT)	23
3.6	BIOCARVÃO OU BIOCHAR	27
3.6.1	Biochar da Casca de Pinhão	29
4	PARTE EXPERIMENTAL	33
4.1	TÉCNICAS LIMPAS	33
4.2	REAGENTES	33
4.3	EQUIPAMENTOS	33
4.4	DETERMINAÇÃO DE Cr POR GF AAS	34
4.5	BIOMASSA DE CASCA DE PINHÃO	35
4.6	PREPARO DO BIOCHAR DE CASCA DE PINHÃO, HIDROGEL E COMPÓSITO	35
4.7	ESTUDOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	37
4.8	ENSAIOS DE SORÇÃO DE Cr(III) E Cr(VI) PELOS MATERIAIS	38
4.9	ESTUDO DO TEMPO DE CONTATO DA SORÇÃO COM ESPÉCIES DE Cr	39
4.10	PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ³	39
4.11	ENSAIOS DE SORÇÃO COM VARIAÇÃO DO pH	40
4.12	ENSAIOS DE DESSORÇÃO DE Cr	40

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1	PREPARO DO BIOCHAR, HIDROGEL E COMPÓSITO	41
5.2	ESTABILIDADE DOS COMPÓSITOS DE BIOCHAR DE CASCA DE PINHÃO E HIDROGEL DE AGAROSE	44
5.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PERCURSORES E DOS COMPÓSITOS DE BIOCHAR E HIDROGEL	45
5.3.1	FTIR	46
5.3.2	Potencial Zeta	53
5.3.3	MEV-FEG	57
5.3.4	Área Superficial BET	58
5.4	DETERMINAÇÃO DE Cr POR GF AAS	61
5.5	ESTUDOS DE SORÇÃO DOS MATERIAIS COM ESPÉCIES DE Cr	62
5.5.1	Biochar e Hidrogel de Agarose	64
5.5.2	Compósito de Biochar 1,7% e Agarose 2,0% (CP2)	67
5.5.3	Compósito de Biochar 3,3% e Agarose 2,0% (CP3)	71
5.6	ESTUDO DO TEMPO DE CONTATO DA SORÇÃO COM ESPÉCIES DE Cr	73
5.7	PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ³	76
5.8	INFLUÊNCIA DO pH NA SORÇÃO DE Cr(III) E Cr(VI) NO COMPÓSITO CP2	79
5.9	ENSAIOS DE DESSORÇÃO DE Cr	81
6	CONCLUSÃO	85
7	PERSPECTIVAS FUTURAS	86
	REFERÊNCIAS	87

1 INTRODUÇÃO

A natureza fornece uma série de elementos e compostos químicos considerados essenciais e indispensáveis para os seres vivos. Dentre esses elementos, podem-se destacar algumas espécies metálicas, as quais não são sintetizadas pelo organismo humano e devem ser obtidas a partir de fontes externas como bebidas e alimentos. No entanto, a essencialidade e efeitos tóxicos dessas espécies irão depender da concentração e forma química (especiação) em que se encontram nessas matrizes. O cromo trivalente – Cr(III) é considerado um micronutriente essencial quando presente em baixas concentrações. O cromo hexavalente - Cr(VI) é considerado tóxico e cancerígeno mesmo em baixas concentrações. Desse modo, a especiação química, que é conhecida como a distribuição das diferentes formas e espécies de um dado elemento químico em uma amostra, é altamente relevante. Nesse sentido, cada vez mais são crescentes o desenvolvimento e o aprimoramento de ferramentas analíticas voltadas à análise de especiação. Uma dessas ferramentas é a Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração, DGT (do inglês, Diffusive Gradients in Thin Films). Os dispositivos DGT, são amostradores passivos, que permitem a quantificação de espécies que tem a capacidade de difundir livremente por uma camada difusa, através de um hidrogel. Essas formas de espécies metálicas são retidas em uma fase ligante composta por resina comercial (Chelex-100) impregnada em hidrogel. Contudo, esse tipo de resina não é adequada para alguns elementos, tais como o Cr(VI), por ser seletiva à espécies catiônicas. Assim, modificações vêm sendo realizadas nos dispositivos com o objetivo de aumentar a sua aplicabilidade. Um material que pode ser empregado como agente sortivo de espécies metálicas vem sendo estudado no Grupo Laboratório de Especiação Química e Química Ambiental (LEQQA) da UEPG. O biochar (biocarvão) da casca de pinhão é um material rico em carbono de alta porosidade e elevada área superficial, produzido a partir da pirólise da biomassa sob baixo teor oxigênio. Dessa forma, no presente trabalho tem-se como interesse o preparo de um compósito, ambientalmente correto, de hidrogel e biochar da casca de pinhão na forma de filme fino, para ser utilizado como fase ligante de dispositivos DGT modificados, para detecção de cromo em amostras de água natural.

2 OBJETIVOS

Preparar e caracterizar compósitos de hidrogel de agarose e biochar na forma de filme fino e avaliar o seu uso como fase ligante em dispositivos DGT modificados, para o estudo da especiação química do cromo em amostras de água natural.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Preparar biocarvões de resíduos descartados de casca de pinhão;
- b) Preparar compósitos de biochar com hidrogel na forma de filme fino;
- c) Realizar ensaios de caracterização dos materiais de origem e compósito;
- d) Avaliar a influência de inúmeras condições experimentais na capacidade de sorção de Cr(III) e Cr(VI) pelos materiais, como pH, tempo, concentração das espécies de cromo;
- e) Avaliar a capacidade de dessorção de Cr(III) e Cr(VI) dos materiais.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O ambiente e seus compartimentos têm sido cada vez mais monitorados em relação aos poluentes e possíveis ameaças ambientais. Muito se pesquisa sobre desenvolvimento sustentável e práticas ambientalmente seguras, com o objetivo de minimizar ou remediar possíveis problemas envolvendo os compartimentos ambientais. Esses assuntos são tão relevantes que fazem parte dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU, que visam propor ações mundiais para acabar com a pobreza, preservar o ambiente e garantir o bem-estar e prosperidade das gerações atuais e futuras no mundo. Um dos compartimentos ambientais de interesse neste trabalho envolve águas superficiais.

3.1 ÁGUAS NATURAIS

A água é um compartimento essencial pela sua importância, abundância e disponibilidade de acesso. Pode ser classificada em águas superficiais, as quais formam as bacias hidrográficas, e águas subterrâneas, que são armazenadas no interior dos maciços rochosos (conjunto de rochas variadas) (NAIME, 2014).

Em locais de intensas chuvas, ocorre o fenômeno de regime efluente, no qual as águas de solos e rochas servem como reabastecimento para os rios. Esse, entre outros diversos processos que acontecem, fazem com que haja uma grande dinâmica das variáveis físicas, biológicas e antrópicas nos corpos hídricos (NAIME, 2014).

Devido ao crescimento desordenado de cidades, estilo de vida da sociedade e atividades industriais, a água sofre o aporte de inúmeras substâncias, alterando o ciclo biogeoquímico e acaba tornando-se potencial disseminadora de contaminantes. Tal ocorrência recebe o nome de plumas de contaminação, que é definido como o transporte de contaminantes dissolvidos em água (GLOEDEN, 2021).

Os contaminantes são inseridos nos recursos hídricos por meio de emissões, sejam pontuais ou difusas, que podem alterar o ciclo biogeoquímico e ocasionar alterações na biota e, dependendo dos contaminantes, podem alterar toda a cadeia trófica, alcançando os seres humanos.

Kumar *et al.* (2019) realizaram uma revisão da literatura com o objetivo de avaliar dados científicos sobre a presença de metais tóxicos em águas naturais, durante o período de 1994 a 2019. Os autores concluíram que a concentração média de algumas espécies metálicas, como Cr, Mn, Co, Ni, As e Cd, foi superior à

concentração máxima recomendada por agências como US EPA e OMS nos corpos hídricos estudados.

A presença dessas espécies metálicas em águas naturais é relacionada à vários problemas de saúde, uma vez que o contato direto ou indireto de seres vivos, em especial os seres humanos, pode vir a ocorrer. Tais contaminantes podem causar desde problemas dermatológicos, com arsênio por exemplo, até casos de câncer, com cromo e cádmio (KUMAR *et al.*, 2019; WALKER *et al.*, 2019).

3.2 CONTAMINANTES QUÍMICOS

Existem diferentes tipos de contaminantes ambientais, os quais podem ser inorgânicos, orgânicos e biológicos. Os contaminantes inorgânicos, em especial, são aqueles de origem mineral, como por exemplo espécies metálicas e sais minerais. Essas substâncias entram em contato com o meio ambiente a partir de diferentes atividades antrópicas, como mineração, processos químicos e metalúrgicos, além dos processos naturais (MASINDI; MUEDI, 2018).

As espécies metálicas são exemplos de substâncias de ocorrência natural, normalmente em baixas concentrações, a nível traço (até $100 \mu\text{g g}^{-1}$). Entretanto, as atividades antrópicas propiciam a introdução dos íons metálicos nos diferentes compartimentos ambientais, especificamente nas águas subterrâneas e superficiais, alterando a sua concentração e os efeitos no ambiente (MASINDI; MUEDI, 2018). Uma das espécies metálicas que possuem amplo uso em diversas atividades humanas, e que aportam para o ambiente, é o cromo. Esse elemento apresenta características interessantes por ser uma espécie metálica considerada tanto essencial, quanto tóxica, dependendo da sua forma química.

3.3 CROMO E ESPECIAÇÃO QUÍMICA

O cromo é um elemento com um amplo uso em indústrias metalúrgicas e de curtimento. É utilizado para anodizar o alumínio, devido à sua elevada resistência à corrosão, para aplicação em tintas automotivas e de aeronaves. É utilizado em ligas metálicas, como por exemplo o aço, e também pode ser encontrado na composição de substâncias, como pigmentos e pesticidas (HAMILTON *et al.*, 2018).

Os principais estados de oxidação do cromo, por serem estáveis no ambiente são o trivalente, Cr(III), e o hexavalente, Cr(VI). As espécies de cromo apresentam

cargas, propriedades físico-químicas e reatividades bioquímicas completamente diferentes (KOTAS; STASICKA, 2000).

O Cr(III) é considerado um elemento traço essencial para o funcionamento de mecanismos metabólicos dos seres vivos. Ele atua no metabolismo da glicose em mamíferos, fazendo parte do fator de tolerância à glicose, o chamado Cr-GTF. Esse fator é responsável pela forma biologicamente ativa do cromo no organismo vivo, de tal forma que potencializa a ação da insulina e, portanto, atua na regulação do metabolismo dos carboidratos (ANDERSON; MERTZ, 1977). O Cr(III) age como um mensageiro químico, estimulando a capacidade das células dos tecidos usarem a glicose como energia ou a armazenarem na forma de glicogênio (MERTZ, 1992). Dessa forma, existe uma recomendação para a ingestão de quantidade correta desse elemento via alimentar para evitar problemas de saúde para os seres humanos.

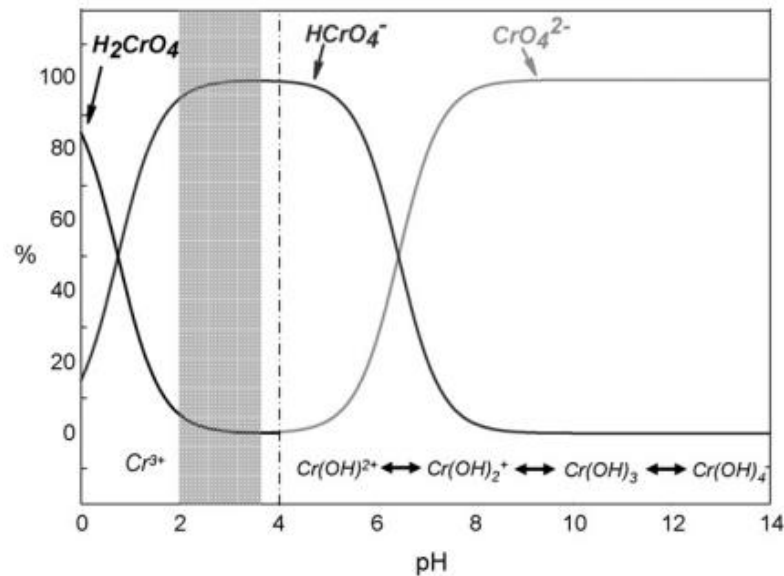
Por outro lado, o Cr(VI) é tóxico, devido ao seu elevado potencial de oxidação, e exerce efeitos maléficos nos sistemas biológicos. É considerado carcinogênico pela Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC). Quando inalado, ocasiona problemas no trato respiratório, sistemas gastrointestinal e imunológico, órgãos como fígado e rins, e até mesmo no sangue. Em contato com a pele pode ocasionar desde dermatites até úlceras. Em relação à ingestão, a toxicidade do cromo hexavalente ainda é discutida, pelo fato dessa espécie ser facilmente reduzida pelas condições ácidas do estômago. Dessa forma, suspeita-se que a inalação de Cr(VI) seja mais problemática do que a própria ingestão via oral, visto que, quando inalado, o risco de câncer de pulmão aumenta (SÉBY; VACCHINA, 2018).

No meio aquático, a presença das espécies de cromo se dá pelo intemperismo químico das rochas e pela precipitação atmosférica, além do despejo de efluentes das indústrias metalúrgicas, de curtimento do couro, tinturas e outras indústrias químicas. A concentração de cromo total nas águas de rios e lagos varia de 0,5 a 100 nmol L⁻¹, sendo menor no caso dos mares, até 16 nmol L⁻¹. Esses valores podem ser maiores em situações de poluições e contaminações com fontes de cromo (KOTAS; STASICKA, 2000).

A presença de espécies de cromo trivalente e hexavalente em sistemas aquosos depende do potencial redox e do pH, além da presença de compostos oxidantes e redutores, formação de complexos e sais insolúveis, da cinética das reações redox e, da presença de matéria orgânica e material particulado (RAKHUNDE; DESHPANDE; JUNEJA, 2012). A Figura 1 mostra a porcentagem da

distribuição de espécies de Cr(III) e (VI) em solução aquosa em relação ao pH sem considerar o potencial redox e na ausência de complexantes inorgânicos e orgânicos.

Figura 1. Diagrama de distribuição de espécies de cromo em solução aquosa.



Fonte: Hagendorfer; Goessler, 2008.

A partir da Figura 1, percebe-se que em valores de pH ácidos (0 a 5) há uma predominância das espécies de Cr(VI), na forma de H_2CrO_4 e $HCrO_4^-$. No caso do íon CrO_4^{2-} , este pode estar presente em solução aquosa em pH mais elevado, a partir de 7 (RAKHUNDE; DESHPANDE; JUNEJA, 2012). No caso das espécies de Cr(III), essas estão em equilíbrio na forma de $Cr(OH)_2^+$, $Cr(OH)_4^-$, $Cr(OH)^{2+}$ e $Cr(OH)_3$, sendo que as duas últimas são mais comuns em pH 5 e 8, respectivamente (KOTAS; STASICKA, 2000).

No caso do Cr(III), este possui tendência em formar complexos com moléculas de água, amônia, ureia e etilenodiamina. Quando complexado a estes ligantes, a solubilidade do Cr(III) aumenta, e as espécies apresentam grande mobilidade. Entretanto, quando as moléculas são mais complexas, como as substâncias húmicas, o Cr(III) torna-se menos biodisponível, devido à estabilidade do complexo formado (KOTAS; STASICKA, 2000). O Cr(III) apresenta grande afinidade por material particulado em suspensão, em especial os complexos hidroxí, e por sedimentos de oceanos e águas doces (GEISLER; SCHMIDT, 1991).

As espécies de Cr(VI) são normalmente mais solúveis e biodisponíveis que as de Cr(III), devido a sua maior mobilidade nos corpos hídricos. Diversos compostos

contendo cromo hexavalente podem ser formados, dependendo do pH do meio. Em meios extremamente ácidos, há a prevalência do ácido crômico (H_2CrO_4), sendo que sua forma desprotonada ocorre quando $\text{pH} > 1$. Em valores de pH entre 1 e 6 há a presença da espécie HCrO_4^- em equilíbrio com os íons dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), e em valores de pH maiores que a neutralidade, existem apenas os íons cromato (CrO_4^{2-}) (KOTAS; STASICKA, 2000).

Na literatura é relatado que as formas HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ são similares a ânions que têm facilidade em penetrar membranas biológicas, como sulfato (SO_4^{2-}) e fosfato (PO_4^{3-}). Portanto, os íons de Cr(VI) apresentam maior facilidade em serem absorvidos pelos canais iônicos de uma célula. No caso do Cr(III), os complexos formados são estáveis, de forma que o processo de liberação das espécies de Cr é mais lento, tornando mais difícil o mecanismo de absorção por organismos vivos (FERREIRA, 2002; AHARCHAOU *et al.*, 2017).

O comportamento, a dinâmica e os efeitos tóxicos para a biota aquática dependem das formas e espécies de cromo nos ambientes aquáticos. Portanto, é essencial conhecer a sua especiação química, que pode ser definida como a distribuição das diferentes formas e espécies de um dado elemento químico numa amostra, considerando as espécies complexadas, livres e a distinção entre os diferentes estados de oxidação (IUPAC, 2000).

As análises de especiação são de particular relevância para o monitoramento ambiental e conseqüentemente para propor processos de remediação em diferentes compartimentos ambientais. (LADEIRA *et al.*, 2014). Entretanto, apesar da importância da especiação, muitos estudos e até mesmo a legislação ambiental envolvem apenas a determinação dos teores totais de espécies metálicas. Esse fato está relacionado com as dificuldades técnicas, custo e tempo de análise (GONTIJO; MONTEIRO; ROSA, 2017).

Por isso, é fundamental que existam análises capazes de diferenciar e quantificar os diferentes estados de oxidação de Cr, assim como as suas formas químicas de modo rápido, simples, com baixo custo e uso de materiais ambientalmente amigáveis.

3.4 ANÁLISE DE ESPECIAÇÃO QUÍMICA

Métodos analíticos precisos e exatos são necessários para realizar as análises de especiação, que envolvem a identificação e quantificação de uma ou mais

espécies químicas em determinada amostra (IUPAC, 2000). As técnicas utilizadas dependem do estado físico em que se encontra a amostra de interesse e, normalmente, são feitas em várias etapas, incluindo desde amostragem até a análise instrumental (KOTAS; STASICKA, 2000).

Os métodos analíticos podem ser do tipo *off site*, *on site* ou *in situ*. Os métodos *off site*, aqueles considerados convencionais, são característicos por apresentarem diversas etapas, como amostragem, transporte, armazenamento e pré-tratamento da amostra e finalmente quantificação em laboratório. Essas técnicas apresentam desvantagens relacionadas à confiabilidade dos resultados, pois uma série de contaminações pode acontecer desde o início até o final do procedimento e alterações nas amostras devido oxigênio dissolvido, pH, atividade biológica, etc. (GONTIJO; MONTEIRO; ROSA, 2017).

Os métodos *on site* surgiram com o objetivo de minimizar os problemas associados a possíveis contaminações e vêm sendo utilizados regularmente. Nesse tipo de técnica, as análises são feitas nas proximidades do local de coleta, logo após a amostragem. No caso dos métodos *in situ*, as análises são realizadas diretamente no local de interesse, como por exemplo na água de um rio (GONTIJO; MONTEIRO; ROSA, 2017).

Em ambos os métodos, os instrumentos utilizados devem ser testados e validados previamente, para então serem usados nos locais de estudo. Esses métodos apresentam a vantagem de serem mais representativos da distribuição original das espécies, tornando a amostra mais representativa da população, além da redução da probabilidade de contaminação das amostras (GONTIJO; MONTEIRO; ROSA, 2017).

Existem diversos métodos que são estudados para as análises de especiação química de espécies metálicas em compartimentos ambientais, como por exemplo a filtração e ultrafiltração, onde é feito o fracionamento de amostras de água com o auxílio de membranas de diferentes porosidades; eletrodos íon-seletivos (ISE), no qual é medido o potencial entre a interface de uma membrana e a solução contendo os íons livres (GONTIJO; MONTEIRO; ROSA, 2017); voltametria de redissolução anódica, na qual é possível quantificar as espécies metálicas lábeis, como íons metálicos livres e complexos metálicos cineticamente reversíveis (ANJOS; ABATE; GRASSI, 2010); geração de hidretos, onde as espécies são quimicamente reduzidas em solução aquosa para formar um hidreto volátil e estável; eletroforese capilar, que

utiliza um pequeno volume de amostra para separar ânions, cátions e espécies neutras; entre inúmeras outras técnicas analíticas (RAKHUNDE; DESHPANDE; JUNEJA, 2012).

Estudos recentes contribuíram para a especiação química de Cr, com o uso de materiais biossorbentes capazes de interagir com as espécies de Cr(III) e Cr(VI). Santos (2021) em seu trabalho utilizou a biomassa casca de pinhão (*Araucaria angustifolia*) para o preparo de um biocarvão (biochar). O material obtido apresentou diferentes formas de interação com as espécies de Cr, dependendo da forma de preparo (com ou sem ativação química com $ZnCl_2$). O biochar sem ativação química interagiu majoritariamente com Cr(III), enquanto que o biochar ativado quimicamente interagiu de forma seletiva com Cr(VI).

Isso mostra que é possível desenvolver materiais promissores que possam ser utilizados em análises de especiação química, e até mesmo substituir materiais convencionais pelos alternativos propostos, visando a economia e sustentabilidade e, de certa forma, a maior aplicabilidade desses materiais.

3.5 TÉCNICA DIFUSÃO EM FILMES FINOS POR GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO (DGT)

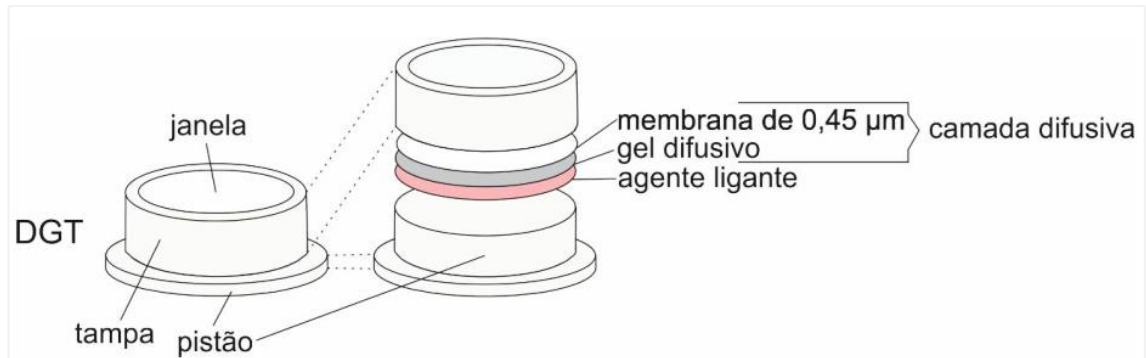
Uma técnica analítica que vem ganhando destaque recentemente é a Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração (DGT), a qual se baseia no transporte de massa por difusão, através de um gradiente de concentração obtido entre o meio (solução *bulk*) e um gel difusivo de espessura conhecida. As espécies envolvidas no processo de difusão são as chamadas espécies lábeis, como por exemplo os íons metálicos livres e complexos cineticamente reversíveis (DAVISON; ZHANG, 1994).

Os dispositivos DGT são amostradores comerciais passivos que permitem acumular de maneira controlada diversas substâncias, especialmente metais traço, em concentrações na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ a pg L^{-1} . O período de manutenção do dispositivo no local de estudo pode ser de horas até meses e, após esse tempo, é feita a quantificação das espécies lábeis (DGT RESEARCH, 2021).

O amostrador é feito de polímero ABS (acrilonitrila butadieno estireno), na forma de pistão, e no interior do dispositivo estão presentes a membrana de filtração, a camada difusiva, composta por hidrogel na forma de filme fino, e o agente ligante, composto por uma resina comercial impregnada em um gel. Neste formato o

amostrador pode ser utilizado em águas e solos. A Figura 2 mostra o esquema representativo de um dispositivo DGT.

Figura 2. Esquema da estrutura interna de um dispositivo DGT.



Fonte: Gontijo; Monteiro; Rosa, 2017.

Esse dispositivo funciona com base na primeira Lei de Difusão de Fick, no qual ocorre um gradiente de concentração entre o agente ligante e a amostra, gerando um fluxo de espécies lábeis do analito, que se difunde pela camada difusiva e são retidos na fase ligante (ZHANG; DAVISON, 1995). Após procedimento de dessorção, as espécies retidas são extraídas em solução e é conduzida a determinação do teor das mesmas por uma técnica instrumental adequada.

Tais amostradores dependendo da sua composição nas fases difusas e ligantes podem ser utilizados para quantificar espécies orgânicas, como antibióticos, pesticidas, drogas ilícitas e fármacos, além das espécies inorgânicas, como espécies metálicas, fosfatos e sulfetos (DGT RESEARCH, 2021). Inicialmente foram desenvolvidos com o objetivo de serem utilizados para espécies metálicas catiônicas com retenção pela resina Chelex-100.

O dispositivo DGT comercial que foi inicialmente proposto por Davison e Zhang (1994) é composto por uma membrana de nitrato de celulose, a qual serve para separar partículas maiores da fase dissolvida, atuando como uma proteção da fase difusiva, pois impede que estas sejam aderidas à superfície do gel. Após a camada filtrante, encontra-se um hidrogel de poliacrilamida, responsável pela difusão das formas lábeis das espécies metálicas devido ao gradiente de concentração entre a amostra e a fase ligante. E, por fim, tem-se a fase ligante do DGT que é composta por uma resina Chelex-100 imobilizada em uma solução do gel de poliacrilamida (ZHANG; DAVISON, 1995). A resina de troca iônica Chelex-100 compõe a fase ligante do

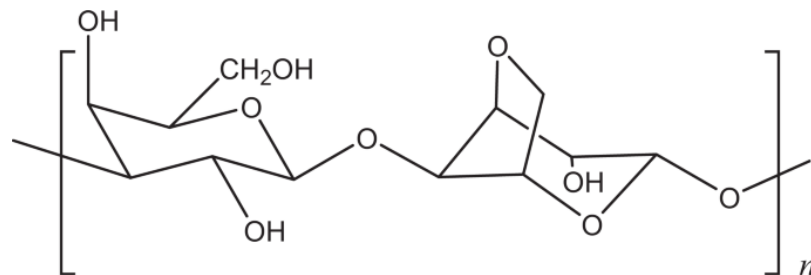
dispositivo, e nela são acumuladas as espécies químicas de interesse, como por exemplo Cr(III), que podem ser quantificadas após a dessorção dos analitos em meio ácido (ZHANG; DAVISON, 1995).

A técnica de DGT apresenta diversas vantagens, entre elas a realização de medidas *in situ*, sendo possível realizar análise multielementar. A principal desvantagem da utilização da resina Chelex-100, além do seu elevado custo, é o fato desta não poder ser utilizada em análises de especiação de cromo, uma vez que o agente ligante Chelex é seletivo para Cr(III) (DGT RESEARCH, 2021), não sendo possível quantificar espécies de cromo hexavalente.

Dessa forma, novos materiais vêm sendo estudados com o objetivo de substituir as fases difusiva e ligante do dispositivo, para tornar os amostradores mais aplicáveis a uma variedade de espécies químicas, sendo assim possível realizar as análises de especiação e, conseqüentemente reduzir os custos de utilização dos dispositivos (CHOSTAK *et al.*, 2015; ANJOS; ABATE; GRASSI, 2016).

Uma alternativa ao gel de poliácridamida, o qual compõe a camada difusiva, é o gel de agarose. A agarose é um polissacarídeo com resíduos de galactose, a qual é extraída da parede celular de uma espécie de alga marinha (MAYER; FIECHTER, 2013). A estrutura química da agarose está representada na Figura 3.

Figura 3. Estrutura molecular do polissacarídeo agarose.



Fonte: a autora.

Os resíduos de galactose podem ser substituídos por grupos carregados negativamente, como sulfato e piruvato, tornando a molécula mais negativa em relação à carga (MAYER; FIECHTER, 2013). A agarose é solúvel em água (ponto do gel $36 \pm 1,5$ °C) e, após resfriamento, as cadeias de agarose formam agregados, que se condensam em uma rede tridimensional unida por ligações de hidrogênio. Essas

estruturas são relativamente fortes, uma vez que cada fibra de gel contém várias cadeias de agarose (MAYER; FIECHTER, 2013).

Apesar do hidrogel de poliacrilamida apresentar maior resistência física quando comparado ao gel de agarose, este último tem se tornado um objeto de estudo no campo dos hidrogeis. Em relação às vantagens, o gel de agarose é considerado não tóxico, de simples manuseio e preparo, e é facilmente recuperado após o seu uso (MAYER; FIECHTER, 2013). Dessa forma, o gel de agarose torna-se uma opção alternativa ao gel difusivo necessário na montagem dos dispositivos DGT, além de ser utilizado também na imobilização do agente ligante.

Chostak *et al.* (2015) realizaram estudos de modificação com agarose e argilominerais nas fases difusiva e ligante de dispositivos DGT, com o objetivo de realizar análises de especiação de íons metálicos em águas naturais. Os resultados obtidos pelos autores foram satisfatórios em relação à imobilização do argilomineral no gel de agarose e na detecção de contaminantes em nível traço das amostras estudadas.

Em relação ao agente ligante, alguns materiais alternativos vêm sendo utilizados nos dispositivos DGT, citando por exemplo argilominerais, tais como montmorilonita (CHOSTAK *et al.*, 2015), substratos biológicos, como *Saccharomyces cerevisiae* (MENEGÁRIO *et al.*, 2010), além de outros materiais sorventes comerciais, como MetSorb® e Microlite®PrCH (HUANG *et al.*, 2017).

Marrugo-Madrid *et al.* (2021) realizaram uma revisão na literatura sobre o uso dos dispositivos DGT durante vários anos, e apontaram diversos trabalhos que fizeram a modificação da fase ligante para aplicação em diferentes espécies de analitos.

Dentre os trabalhos citados, os autores ANJOS, Abate e Grassi (2016) desenvolveram uma fase de ligação à base do argilomineral montmorilonita para ser utilizada como sorvente nos dispositivos DGT para determinar a labilidade de espécies metálicas em águas naturais. Após aplicação, os autores concluíram que a fase ligante desenvolvida foi eficiente na sorção das espécies metálicas estudadas, e que esta pode vir a ser uma alternativa de baixo custo para uso em análises de especiação química de elementos traço em ambientes aquáticos.

O interesse por materiais alternativos tem aumentado nos últimos anos, e por isso novos materiais são desenvolvidos com o objetivo de apresentar características que favoreçam a interação com espécies metálicas em aplicações de relevância

ambiental. Um desses materiais com potencial é o biocarvão, ou também chamado de biochar, proveniente dos mais variados tipos de biomassa.

3.6 BIOCARVÃO OU BIOCHAR

Biomassa é um material orgânico, proveniente de organismos vivos, como microrganismos, vegetais e animais (HOUGHTON, 2008). Diversas biomassas são consideradas trocadores iônicos naturais e se destacam na literatura e em diversas pesquisas recentes voltadas para reutilização de resíduos sem aplicações e com dificuldade de disposição.

Agarwal *et al.* (2020) em seu trabalho apresentaram diversos tipos de biomassas, como por exemplo cascas de amendoim, de coco, de melão, folha de goiaba, entre outras, que são utilizadas em pesquisas variadas, principalmente na sorção e remoção de espécies metálicas tóxicas, como Cr, As, Ni, Pb. Os autores forneceram informações abrangentes sobre a síntese desses biossorventes, assim como desempenho frente a modificações químicas e físicas, e a possível reutilização dos materiais pós aplicação.

A partir da biomassa, outros materiais podem ser obtidos com diversas características e uso. Dentre estes materiais, destacam-se os biocarvões, ou também biochar (bio-char, *charcoal* - carvão em inglês). O biochar é um material carbonáceo poroso produzido a partir da pirólise (decomposição termoquímica) de biomassa sob atmosfera de oxigênio reduzida. Esse material apresenta algumas características importantes, como elevada área superficial, porosidade, presença de vários grupos funcionais, etc. (XIANG *et al.*, 2020). Dentre os grupos funcionais, os mais comuns são de O–H ($3600\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$), estiramento de C=C e C=O ($1740\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$), C=C de aromáticos e deformação C–H de alcenos ($1500\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$), e estiramento simétrico C–O–C (1097 cm^{-1}) (ZHAO; NARTEY, 2014).

É possível modificar as características do biochar dependendo das condições do seu preparo. Pode ser obtido a partir de qualquer resíduo de matéria orgânica, desde resíduos vegetais até resíduos sólidos de estações de tratamento de esgoto. Durante a pirólise, a biomassa é transformada em um pó fino de coloração preta, com elevada área superficial e sem qualquer estrutura celular. Essas modificações obtidas da decomposição termoquímica influenciam diretamente nas propriedades do biochar (XIAO *et al.*, 2018).

Os métodos de preparo do biochar podem ser por meio de pirólise, gaseificação, carbonização hidrotérmica e carbonização rápida. Os processos diferenciam-se entre si pela temperatura pirolítica, tempo de residência, pressão e taxa de aquecimento (ZHAO; NARTEY, 2014).

A pirólise lenta (do inglês *slow pyrolysis*) é o segundo método com maior porcentagem de produção do material sólido biochar, perdendo apenas para a carbonização rápida. É um processo contínuo, característico por apresentar temperaturas relativamente baixas e longo tempo de residência. Possui vantagens quando comparada à carbonização rápida, por ser um método simples e que não necessita aumento da pressão (ZHAO; NARTEY, 2014).

O preparo do biochar pode incluir etapas de pré-tratamento, como lavagem, secagem, moagem; e pós tratamento, como filtração e ativação química. Todos esses processos podem contribuir para a obtenção das propriedades físico-químicas desejadas do biochar de interesse (XIANG *et al.*, 2020).

O biochar possui uma ampla área de aplicação, sendo que estudos relatam o uso de biochar na agricultura, para fertilização de solos, otimizando a capacidade de retenção de água e melhorando condições, como o teor de matéria orgânica, aeração, pH e capacidade de troca catiônica dos solos (ZHAO; NARTEY, 2014). Também pode ser considerado uma forma de energia limpa, devido à porcentagem de produção de bióleo durante o preparo de biochar, o que contribui para a redução de gás CO₂ na atmosfera. Dessa forma, o biochar é um substituto parcial de combustíveis fósseis (XIANG *et al.*, 2020).

A produção do biochar faz com que sejam alteradas as concentrações de alguns elementos presentes na biomassa original, tais como carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre, assim como as suas proporções no material preparado. A partir disso, em conjunto com técnicas de caracterização como a espectroscopia de infravermelho, é possível estimar os grupos químicos funcionais presentes na superfície do biochar (ZHAO; NARTEY, 2014).

De modo geral, os grupos funcionais hidroxila, carboxila, carbonila e éster são aqueles em maior abundância na superfície do biochar, e de tal forma contribuem para aumentar a capacidade de troca catiônica do material com o meio. Por isso, o biochar vem sendo estudado em relação à sua habilidade de sorção (associação e dissociação) com prótons do meio ambiente, como por exemplo as espécies metálicas (XIAO *et al.*, 2018).

Tal mecanismo pode ser constatado por alguns métodos, como isotermas de adsorção, ensaios de dessorção, além de caracterizações por difratometria de raios X, espectroscopia de infravermelho e microscopia eletrônica de varredura (ZHAO; NARTEY, 2014).

3.6.1 Biochar da Casca de Pinhão

O fato do biochar ser produzido a partir de qualquer resíduo de biomassa faz com que esse material apresente baixo custo, além de ser ambientalmente sustentável. Dessa forma, é interessante utilizar como biomassa precursora um resíduo que tenha relevância ambiental, como é o caso da casca de pinhão, produto altamente consumido na região sul do Brasil.

O pinhão é a semente da árvore *Araucaria angustifolia*, popularmente chamada de Araucária ou Pinheiro do Paraná. Essa espécie ocupa grande parte do território sul do Brasil e leste da Argentina (BRASIL *et al.*, 2006). Entretanto, estima-se que restam apenas 2% da área original da floresta, devido ao intenso desmatamento da espécie (EMBRAPA, 2017).

A madeira da Araucária foi utilizada por mais de um século como matéria-prima para construir móveis, casas e ferrovias, devido à sua qualidade em relação a resistência e maleabilidade. O uso descontrolado da madeira fez com que a espécie fosse incluída na lista oficial de espécies ameaçadas de extinção, a qual permanece até hoje, na categoria “Em Perigo (EN)” (MARTINELLI; MORAES, 2013).

O corte da árvore foi legalmente proibido no Brasil em 2001 e, desde então, o foco de aproveitamento da espécie concentra-se na produção de pinhão, o qual é um produto não madeirável, ou seja, não destinado para a produção de madeira, e dessa forma, contribui para a manutenção da vida da Araucária, evitando o seu desmatamento (EMBRAPA, 2017).

O pinhão faz parte da pinha, fruto da Araucária, a qual possui tanto as sementes (pinhões), como as falhas (escamas), sendo que nessas falhas não há a formação da semente. Na Figura 4 é mostrada a floresta da Araucária e as partes constituintes da pinha.

Figura 4. (a) floresta de Araucárias; (b) parte interna de uma pinha e (c) semente do pinhão pronta para consumo, com e sem casca.



Fonte: (a) e (c) a autora; (b) Góis, 2022.

A Portaria Normativa DC nº 20 de 1976 estabelece que a colheita do pinhão só pode ser realizada após o dia 15 de abril, sendo que esse período se estende até junho. O maior produtor de pinhão do Brasil é o estado do Paraná, com cerca de 3,7 mil toneladas comercializadas em 2020, seguido por Santa Catarina (2,5 t em 2020) e Rio Grande do Sul (846 t em 2020). A nível nacional, incluindo os estados da região Sul mais São Paulo e Minas Gerais, a safra de pinhão foi em média 10,6 t, no mesmo ano de referência (IBGE, 2022). Tal produção contribui para a economia das regiões produtoras e favorece financeiramente os colhedores cadastrados legalmente para as atividades de colheita e comércio de pinhão (G1 PR, 2020).

O pinhão, depois de cozido e descascado, é consumido de diferentes maneiras, puro ou até mesmo combinado em receitas. É um alimento rico em carboidratos, proteínas, fibras, cálcio, fósforo, ferro e diversas vitaminas, sendo considerado uma excelente fonte de energia (EMBRAPA, 2017). As cascas normalmente são descartadas como resíduos, e levam longos períodos a serem decompostas naturalmente. Dessa forma, o aproveitamento de resíduos da Araucária pode favorecer a sua preservação e estimular a prática do manejo sustentável (BRASIL *et al.*, 2006).

O conceito “conservar pelo uso” se aplica ao processo de reaproveitamento das cascas de pinhão (EMBRAPA, 2017), uma vez que, além do valor econômico agregado ao pinhão, as cascas passariam a ter valores econômicos de interesse, visando seu uso sob diversas formas.

Estudos relatam o uso da casca de pinhão como material biossorvente para remoção de contaminantes. O primeiro estudo com casca de pinhão foi feito com o objetivo de remover Cr(VI) de amostras aquosas. (BRASIL *et al.*, 2006). Para isso, foram utilizadas as cascas da semente de pinhão *in natura*, após serem lavadas,

secas e moídas. Em outro estudo, foram utilizadas as escamas (falhas) da pinha da Araucária, com o intuito de remover espécies de cromo e ferro presentes em efluentes de galvanoplastia (SANTOS *et al.*, 2011). Em ambos os casos, as partes utilizadas da semente de pinhão (casca e escama) apresentaram resultados satisfatórios de acordo com os objetivos estabelecidos dos trabalhos.

Com a crescente procura por materiais sorventes para remoção de contaminantes ambientais, que apresentem baixo custo e sejam sustentáveis, a casca de pinhão vem a ser um potencial exemplo de material sorvente que se encaixa nesses padrões.

Alguns estudos relatam o preparo do biochar a partir da casca de pinhão. Lage Júnior (2016) analisou a capacidade de remoção de Pb^{2+} em amostras de efluentes sintéticos, utilizando o biochar da casca de pinhão. Nebes (2019), em seu trabalho, otimizou as condições de preparo e de ativação do biochar da casca de pinhão, sendo que a eficiência das condições otimizadas foi comprovada com teste de sorção de azul de metileno.

O estudo mais recente utilizando o biochar da casca de pinhão é do autor Santos (2021), como citado anteriormente, no qual é feito o uso do biochar para interação com espécies de Cr. Os resultados obtidos foram realizados no grupo de pesquisa do Laboratório de Especificação Química e Química Ambiental da UEPG.

A partir disto, se propõe o estudo da aplicabilidade desse material como fase ligante para espécies de cromo no dispositivo DGT. Para tal, esse sorvente precisa ser impregnado em um suporte e na forma de filme fino. O filme fino refere-se à matéria condensada restrita em uma dimensão. Este pode ser subdividido em relação à sua espessura, sendo classificado em filme nanoscópico (0,1 a 100 nm), microscópico (0,1 a 100 μ m) ou macroscópico (maior que 100 μ m) (IUPAC, 1994).

Até o momento, poucos estudos relatam o uso de biochar da casca de pinhão como constituinte de compósitos. Os compósitos são materiais multifásicos que possuem uma combinação das propriedades das suas fases constituintes, de modo que o desempenho do material combinado é melhor do que cada fase separada (CALLISTER JUNIOR, 2002).

Como exemplo, pode-se citar os estudos realizados por Mattos, Lima e Magalhães (2016) com compósitos produzidos a partir de polímeros termoplástico e termofixo incorporados com biochar da casca de pinhão. Os autores avaliaram as

propriedades mecânicas dos compósitos preparados, assim como o grau de intumescimento e estabilidade térmica.

Entretanto, não há relatos na literatura que envolvam compósitos de agarose e biochar da casca de pinhão, tornando este trabalho de caráter inédito. Além disso, na área dos dispositivos DGT modificados também não há estudos do uso desses compósitos como potencial fase ligante dos dispositivos. Portanto, pode-se considerar o presente trabalho como pioneiro nesta área.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 TÉCNICAS LIMPAS

Para evitar ou minimizar possíveis contaminações de amostras e materiais, foram utilizados protocolos de técnicas limpas, baseados nas recomendações feitas pelo Método 1669 da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA, 1996).

As técnicas limpas englobam desde o uso de luvas nitrílicas para execução dos experimentos. Todas as vidrarias foram lavadas com detergente neutro, enxaguadas e colocadas em banho de HNO₃ 5%, onde permaneceram por 24h. Após esse tempo, as vidrarias foram retiradas do banho ácido e enxaguadas com água ultrapura 3 vezes. Então foram colocadas em bandejas descontaminadas até completa secagem. O ambiente de trabalho foi descontaminado utilizando solução de ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA 0,10 mol L⁻¹) (US EPA, 1996).

Essas recomendações fazem com que a possibilidade de contaminação dos ensaios e os erros da análise final sejam mínimos, conferindo maior confiabilidade dos resultados.

4.2 REAGENTES

Soluções padrões 1000 mg L⁻¹ de Cr(III) e Cr(VI) da marca SpecSol foram utilizadas; ácido nítrico (HNO₃ 65%) e agarose, ambos da marca Sigma-Aldrich. A água utilizada nos ensaios foi denominada como ultrapura (Millipore-Gehaka; resistividade 18,2 MΩ cm⁻¹). Os demais reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico.

4.3 EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados neste trabalho foram balança analítica (modelo MG214Ai, marca BEL Engineering), estufa (modelo SSA-11L, marca SolidSteel), incubadora Shaker (SPLabor, modelo SP222), potenciômetro com eletrodo de vidro combinado (modelo PHS-3E, marca Satra), centrífuga (modelo K14-0815C, marca Kasvi), mufla (modelo EDGCON3P, marca EDG Equipamentos), liofilizador (marca Liobras, modelo L202) forno de micro-ondas doméstico (marca Consul, modelo CMA20BBANA, potência 1,1 kW) e liquidificador doméstico (marca Britânia, modelo LQ-Silencium III, potência 370 W).

Para a caracterização dos materiais foram utilizados os equipamentos espectrômetro infravermelho com transformada de Fourier – FTIR (modelo IRPrestige-21, marca Shimadzu), Zetasizer (modelo Nano ZS90 da marca Malvern Panalytical), microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo – MEV-FEG (modelo Mira 3, marca Tescan), analisador de área superficial – BET (modelo Quantachrome Instruments, marca Novatouch TM)

4.4 DETERMINAÇÃO DE Cr POR GF AAS

As determinações de cromo foram realizadas por Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (GF AAS) (Varian, AA 240Z), equipado com corretor Zeeman para correção do sinal de fundo e um autoamostrador PSD 120. O argônio foi empregado como gás inerte (marca White Martins, pureza >99,5%) com vazão de 0,3 L min⁻¹. Os tubos de grafite pirolíticos empregados na determinação dos metais traço foram da marca SCP Science e a lâmpada multielementar utilizada foi de cátodo-oco (marca Varian) operando em comprimento de onda de 357,9 nm com corrente de 7,0 mA. A calibração escolhida foi padronização externa com curva analítica na faixa de 0,06 (LOQ) a 15 µg L⁻¹. As soluções padrões dos analitos Cr(III) e Cr(VI) foram preparadas individualmente a partir da diluição de soluções padrões comerciais de concentração 1000 mg L⁻¹. As condições utilizadas no programa de aquecimento do forno de grafite estão mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. Programa de aquecimento utilizado na técnica GF AAS para determinação de cromo.

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

Fonte: a autora.

4.5 BIOMASSA DE CASCA DE PINHÃO

As cascas de pinhão utilizadas foram obtidas dos resíduos domésticos e se referem ao resíduo obtido após consumo da semente cozida em água potável. As cascas foram lavadas e secas em estufa a 60 °C, até a massa ficar constante. Em seguida, as cascas foram trituradas em liquidificador doméstico. Após, a biomassa foi peneirada em malha de polipropileno 18 mesh (diâmetro de abertura 0,58 mm). Processos de quarteamento foram realizados para amostragens da biomassa de casca de pinhão seca, como mostra a Figura 5. Essa biomassa sem nenhum tratamento térmico foi denominada como “B”.

Figura 5. Processo de peneiramento e quarteamento da biomassa da casca de pinhão.



Fonte: a autora.

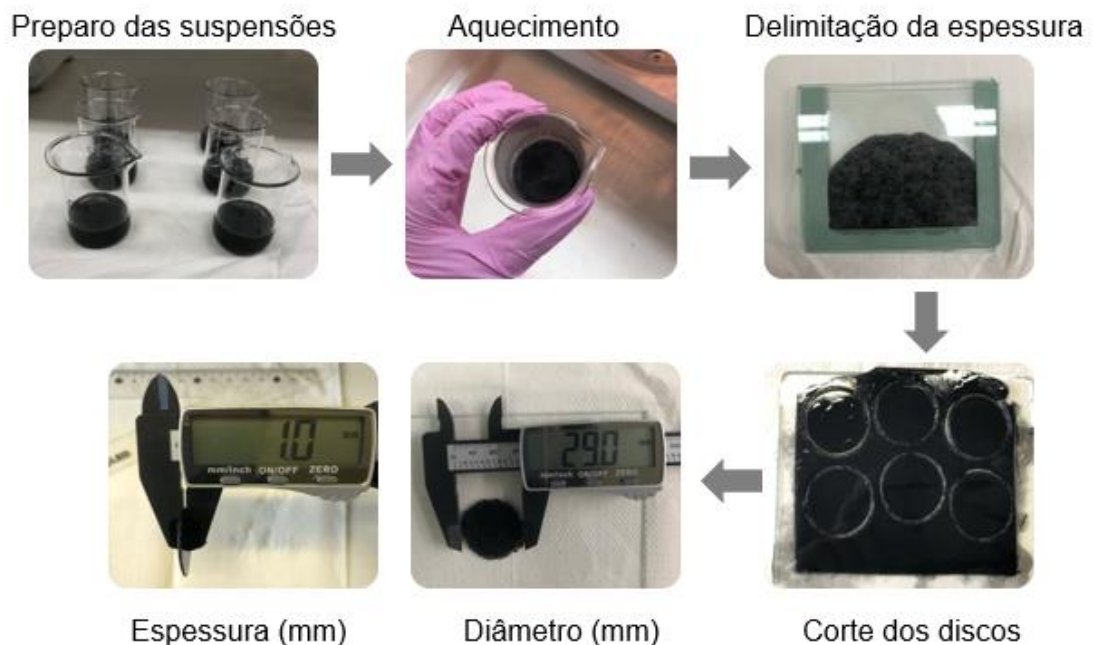
4.6 PREPARO DO BIOCHAR DE CASCA DE PINHÃO, HIDROGEL E COMPÓSITO

Para o preparo do biochar da casca de pinhão, foi feita a pirólise lenta em forno mufla sob atmosfera de oxigênio reduzida. A biomassa (B) foi adicionada (26 g) em cadinhos de porcelana com tampa, previamente pesados, e então estes foram levados ao forno mufla com taxa de aquecimento 10 °C min⁻¹ até atingir a temperatura de 800 °C e posterior tempo de residência de 60 minutos (SANTOS, 2021). Após resfriamento, o biochar preparado foi pesado, macerado em almofariz e peneirado em malha de polipropileno de 18 mesh (diâmetro de abertura 0,58 mm). Ao final do processo, o biochar foi transferido para o dessecador. Este material obtido foi denominado “BC”.

O preparo dos compósitos de biochar com agarose (CP) foi realizado com diferentes proporções. Para tal, em um béquer foi adicionado o biochar, agarose e cerca de 15 mL de água ultrapura. O béquer foi aquecido em forno de micro-ondas doméstico até ocorrer o aquecimento da mistura, em um tempo de 15 segundos. Em seguida, a suspensão obtida foi transferida, com a ajuda de micropipeta, entre duas

placas de vidro (10,5 x 12 cm) com espaçadores de espessura de 0,06 cm, para delimitar até no máximo em 1,0 mm a espessura do compósito (CHOSTAK *et al.*, 2015). Após resfriamento, os compósitos, com aspecto de gel, foram cortados em discos de aproximadamente 29 mm de diâmetro. Os discos foram armazenados em geladeira, em frascos com água ultrapura. A Figura 6 mostra o processo de preparo dos compósitos.

Figura 6. Etapas de preparo dos compósitos de agarose e biochar.



Fonte: a autora.

Para o preparo do hidrogel de agarose na forma de filme fino, denominado “HA”, foi adicionada a agarose em um béquer juntamente com água ultrapura. As etapas seguintes de preparo foram similares à citada para o preparo dos compósitos (COLAÇO *et al.*, 2012).

As proporções estudadas para preparo do hidrogel de agarose (HA) e dos compósitos (CP) estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Proporção em massa dos materiais sorventes preparados.

Material	Massa (g)		Volume (mL)
	Biochar (BC)	Agarose	Água Ultrapura
HA	0,000	0,3	15
CP1	0,125	0,3	15
CP2	0,250	0,3	15
CP3	0,500	0,3	15

Fonte: a autora.

4.7 ESTUDOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

A biomassa de casca de pinhão, o biochar, hidrogel de agarose e os compósitos foram caracterizados por Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), com o objetivo de identificar os grupos químicos presentes nestes materiais.

Os espectros de FTIR foram obtidos na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} e número de scans igual a 64. As amostras foram analisadas na forma de pastilhas prensadas (1% em KBr) e as respostas foram obtidas em porcentagem de transmitância.

Para verificar a carga superficial dos compósitos, biochar e agarose, foi realizada a medida do potencial Zeta. Para determinação do potencial Zeta, foi utilizada a técnica Micro-Eletroforese de Laser Doppler em solução aquosa a 25 °C. Para isso, os materiais ficaram em contato com uma solução 1 mmol L^{-1} de NaCl durante 24 horas, sob agitação. Também foram realizadas análises dos materiais com diferentes valores de pH na faixa de 2 a 8. A cada 3 horas de intervalo, foi medido o pH das soluções, o qual foi ajustado quando necessário com soluções de NaOH ou HNO_3 0,1 mol L^{-1} . As soluções tiveram seu potencial Zeta medidos, a partir da aplicação de um campo elétrico na dispersão de partículas em estudo, sendo que estas partículas movem-se a uma velocidade a qual é relacionada com o seu respectivo potencial Zeta (ZHOU *et al.*, 2016; SANTOS, 2021).

Para as demais caracterizações, as amostras dos compósitos (CP) foram congeladas com nitrogênio líquido a uma baixa temperatura (-20°C) e depois foram submetidas a vácuo no liofilizador, com o objetivo de remover a água das amostras por sublimação. Em seguida, foram realizadas análises morfológicas das amostras

liofilizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura com fonte de Emissão por Efeito de Campo (MEV-FEG), analisador de área superficial (BET) e novos espectros de FTIR foram obtidos. As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura – FEG foram obtidas após recobrimento das amostras com partículas de ouro, sob tensão de 10 kV e corrente de 97 mA. A análise da área superficial dos materiais sorventes foi feita pela isoterma Brunauer, Emmett e Teller (BET), com rampa de aquecimento de 150 °C durante 3 h, das amostras liofilizadas e secas em estufa a 80 °C durante 24 h.

Por fim, foi avaliada a estabilidade física dos compósitos (CP) em água ultrapura. Para isto, um disco de cada CP foi deixado em contato com água ultrapura, armazenado em geladeira durante 86 dias. Em dias aleatórios os discos foram retirados da água e a sua integridade foi avaliada de forma visual, por meio de fotos para posterior comparação.

4.8 ENSAIOS DE SORÇÃO DE Cr(III) E Cr(VI) PELOS MATERIAIS

Nos ensaios de sorção de espécies de cromo com os materiais BC, HA e CPs foi realizada a determinação de cromo por espectroscopia de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (GF AAS).

Os ensaios de sorção de cromo foram realizados em batelada utilizando as soluções padrões de Cr(III) e Cr(VI) em diferentes concentrações (variando de 3 a 70 $\mu\text{g L}^{-1}$) com pH ajustado em 7,0 no início do ensaio.

Os materiais sorventes BC (6,0 g L^{-1}), HA e CPs (1 disco de cada) foram mantidos em contato com 15 mL das soluções padrões de Cr durante 6 horas, sob agitação. Foram feitas amostras de controle (provas em branco), nas quais os respectivos materiais sorventes foram mantidos em contato com 15 mL de água ultrapura em pH 7,0, durante o mesmo tempo de agitação. Os teores obtidos das provas em branco foram subtraídos dos resultados de sorção com as soluções padrões de Cr.

Após esse tempo, os sobrenadantes foram retirados para posterior análise por GF AAS. Somente para as amostras de biochar (BC) o sobrenadante foi separado por centrifugação e filtração com papel de filtro qualitativo (porosidade 14 μm ; gramatura 80 g m^{-2} ; espessura 205 μm). As demais amostras não necessitaram de filtração.

A partir da quantificação de Cr por GF AAS no sobrenadante, a concentração de cromo sorvida no material pode ser calculada pela diferença entre a concentração

que foi adicionada (solução inicial) e a concentração não sorvida (sobrenadante). Por fim, espectros de infravermelho foram obtidos para as amostras CPs após estas ficarem em contato com soluções individuais de Cr(III) e (VI) 3 mg L^{-1} durante 1 hora.

4.9 ESTUDO DO TEMPO DE CONTATO DA SORÇÃO COM ESPÉCIES DE Cr

Foram conduzidos ensaios de sorção de Cr com um disco de cada compósito, CP2 e CP3, em contato com 15 mL das soluções de Cr nas concentrações de 8 e $71 \mu\text{g L}^{-1}$ e 7 e $40 \mu\text{g L}^{-1}$, para Cr(III) e Cr(VI), respectivamente, e $\text{pH} = 7,0$, sob agitação. Nos pontos 3, 6 e 24 horas foram retiradas alíquotas de $200 \mu\text{L}$ do sobrenadante para avaliar o processo de sorção das espécies. Os ensaios foram realizados em triplicata.

4.10 PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3

Foi realizado um planejamento experimental 2^3 para avaliar as melhores condições de sorção (em porcentagem), assim como o melhor material compósito (CP2 ou CP3) para dar continuidade aos demais ensaios. No planejamento foram consideradas as variáveis teor de biochar no CP (X_1), concentração inicial de Cr (X_2) e tempo de sorção (X_3). Os experimentos foram conduzidos conforme a Tabela 3.

Tabela 3. Planejamento Experimental 2^3 para avaliação das melhores condições das variáveis utilizadas no processo de sorção.

Experimento	Teor de biochar no CP	Concentração Cr ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Tempo (h)
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1

Fonte: a autora.

Os níveis baixo e alto do fator teor de biochar no CP são CP2 e CP3, respectivamente, de concentração de Cr são 8 e $71 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cr(III) e 7 e $40 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cr(VI), respectivamente, e de tempo são 3 e 24 h, respectivamente.

Após realizar os experimentos, os demais ensaios foram conduzidos com o material CP2, utilizando as melhores condições de sorção obtidas pelo planejamento experimental (Tabela 3), no que se refere à concentração de Cr e o tempo de contato com a solução.

4.11 ENSAIOS DE SORÇÃO COM VARIAÇÃO DO pH

Foram realizados ensaios de sorção variando o pH em 3, 5, 8 e 10 das soluções de Cr(III) $4,5 \mu\text{g L}^{-1}$ e Cr(VI) $7,5 \mu\text{g L}^{-1}$. Um disco do material CP2 foi deixado em contato com 15 mL das soluções de Cr preparadas, durante 3 h sob agitação e, após esse tempo, o sobrenadante foi retirado para quantificação de Cr por GF AAS.

4.12 ENSAIOS DE DESSORÇÃO DE Cr

Após os ensaios de sorção, os materiais sólidos foram retirados dos tubos falcon e então adicionados em frascos de acrílico para os ensaios de dessorção. Para realizar a dessorção de cromo retido nos materiais, foram adicionados 4,0 mL de solução de HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Os materiais ficaram em contato com a solução ácida durante 24 horas, sob agitação. Novamente, foram feitas amostras de controle, dessa vez dos materiais sorventes em contato com 4,0 mL de HNO_3 1 mol L^{-1} , durante o mesmo tempo de agitação. Em alguns ensaios foi realizado o processo de dessorção em duas etapas, ou seja, ao final da primeira etapa descrita anteriormente, repetiu-se o processo sob as mesmas condições. Após o tempo de contato, todas as amostras foram filtradas em papel de filtro qualitativo. Então, os sobrenadantes foram retirados para análise por GF AAS.

A massa de cromo dessorvida (m_D) pode ser calculada a partir da Equação 1, considerando a concentração de Cr obtida do sobrenadante (C_s) o volume total do compósito (V_d) mais o volume de ácido adicionado (V_a). Para determinar a porcentagem de dessorção ($\%_D$), relaciona-se a massa de cromo dessorvida à massa de cromo anteriormente sorvida (m_s) (Equação 2).

$$m_D = C_s \times (V_d + V_a) \quad (\text{Eq. 1}) \quad \%_D = \frac{m_D}{m_s} \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PREPARO DO BIOCHAR, HIDROGEL E COMPÓSITO

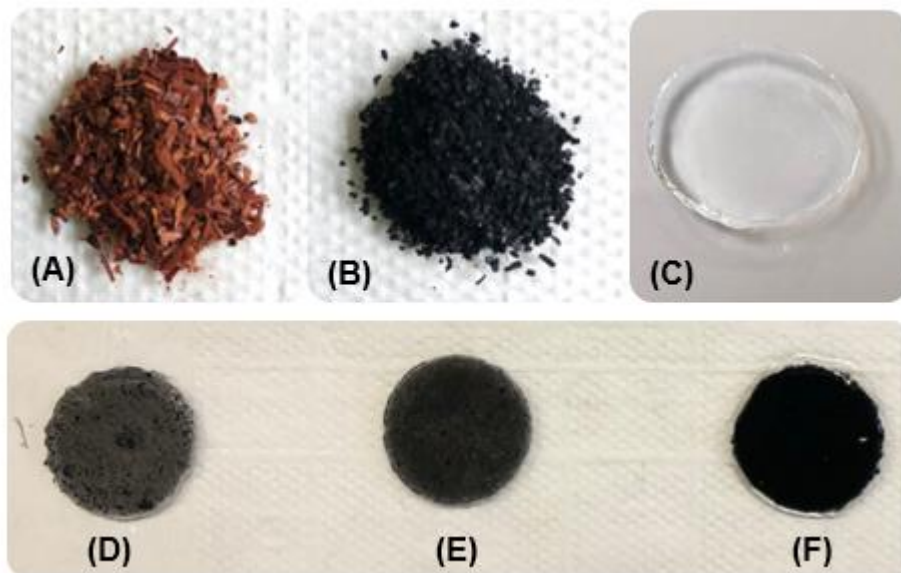
O biochar é um material que vem aumentando o interesse na sua produção, especialmente pela possibilidade de utilizar rejeitos como matéria prima, e aplicações na agricultura, produção de energia limpa e material sorvente para vários contaminantes. Pode ser preparado a partir da decomposição de biomassa sob condições limitadas de oxigênio na pirólise (XIANG *et al.*, 2020). A sua aplicabilidade deve-se às características físico-químicas do material preparado, que variam de acordo com a matéria prima e as condições da pirólise, tais como temperatura, taxa de aquecimento, presença de oxigênio, tempo de residência. Além disso, modificações físicas, químicas, biológicas e híbridas podem ser realizadas com o objetivo de obter materiais com características diferenciadas (NARTEY; ZHAO, 2014; XIANG *et al.*, 2020; XIAO *et al.*, 2022).

O interesse na escolha da casca de pinhão como material precursor do biochar se deve ao fato da sua composição química ser basicamente lignina e celulose, além de outros compostos químicos, como os polifenóis (LIMA *et al.*, 2014). A presença de lignina é interessante para a produção de biochar, uma vez que a porosidade da superfície do biochar aumenta com o teor de lignina na biomassa de origem, sendo interessante para os mecanismos de sorção (NARTEY; ZHAO, 2014), os quais compreendem processos como interação eletrostática, troca iônica, reação de complexação e precipitação (HONG *et al.*, 2019). Vale ressaltar que em estudos prévios do grupo de pesquisa foram definidas as condições ótimas para o preparo do biochar que apresenta capacidade de sorção de espécies de cromo trivalente ou hexavalente (SANTOS, 2021).

Neste trabalho optou-se por utilizar como suporte do biochar para utilizar em dispositivos DGT um hidrogel de agarose, devido às suas propriedades mecânicas de resistência física e por ser um material ecologicamente correto, extraído de alga marinha vermelha. Dessa forma, o compósito formado entre biochar de casca de pinhão e agarose foi preparado através da mistura dos reagentes sólidos e adição de água que foi aquecida até solubilização da agarose. Em seguida, o material foi moldado em placas de vidro com espessura pré-definida para obtenção do gel na forma de filme fino. Diversas proporções de agarose e biocarvão foram avaliadas no

preparo dos compósitos. A Figura 7 mostra fotografias obtidas dos materiais de interesse ao trabalho.

Figura 7. Fotografias de biomassa da casca de pinhão (A); biochar da casca de pinhão (B); disco de hidrogel de agarose (C) e compósitos na forma de filme finos com diferentes proporções de biochar e agarose: CP1 (D); CP2(E); CP3 (F).



Fonte: a autora.

Na Figura 7A e 7B nota-se a alteração de característica do material obtido após pirólise da biomassa de casca de pinhão. O biochar (8B) é um material de cor preta na forma de pó com partículas de granulometria fina. Esse é um aspecto que dificulta a separação do material sorvente da solução após utilização do mesmo em ensaios de sorção. A porcentagem de rendimento no preparo do biochar faz parte de uma das diversas características que o biochar apresenta. Esse valor traduz o quanto de sólido é produzido após a pirólise da biomassa, e está diretamente relacionado à temperatura pirolítica usada no processo (NARTEY; ZHAO, 2014).

Neste trabalho, a temperatura de pirólise foi 800 °C, devido ao melhor desempenho de sorção apresentado pelo biochar em estudos prévios do grupo de pesquisa (SANTOS, 2021). Através das medidas de massa da biomassa antes e após pirólise foi determinada uma estimativa da porcentagem de rendimento do biochar da casca de pinhão. O rendimento de preparo de biochar foi de $27 \pm 2\%$ ($n=3$). Este valor está de acordo com dados da literatura para diversos biocarvões preparados de forma similar, com temperaturas de pirólise iguais ou próximas à utilizada no presente estudo. O biochar obtido a partir do bagaço de azeitona com pirólise à 600 °C

apresentou o rendimento de 27% (NARTEY; ZHAO, 2014). Jindo *et al.*, (2014) obtiveram rendimentos no preparo de biochar à 800 °C variando entre 15,5% e 32%, para biochar de galho de macieira e de casca de arroz, respectivamente.

Sabe-se que o rendimento pode diminuir nos processos de pirólise com temperatura mais alta, devido à volatilização de alguns produtos voláteis presentes na composição química da biomassa de origem (NARTEY; ZHAO, 2014). Xiao *et al.* (2018) prepararam o biochar da biomassa de agulha de pinheiro a 100 °C e 700 °C, e os valores percentuais de rendimento foram 91% e 14%, respectivamente. No caso de Narthey e Zhao (2014), foram utilizadas as temperaturas de 300 °C e 600 °C, o que impactou no rendimento do biochar de resíduos de compostagem, sendo estes de 79% e 46%, respectivamente.

Com relação ao hidrogel de agarose, discos na forma de filme finos de 0,06 cm de espessura foram obtidos, conforme Figura 7C. Os discos de hidrogel de agarose apresentaram características robustas, de fácil preparo e manuseio. Pode-se considerar o material preparado como um hidrogel devido à sua capacidade de reter líquidos em solução aquosa, como foi observado experimentalmente, sendo considerado um material hidrofílico (LIMA-TENÓRIO *et al.*, 2015).

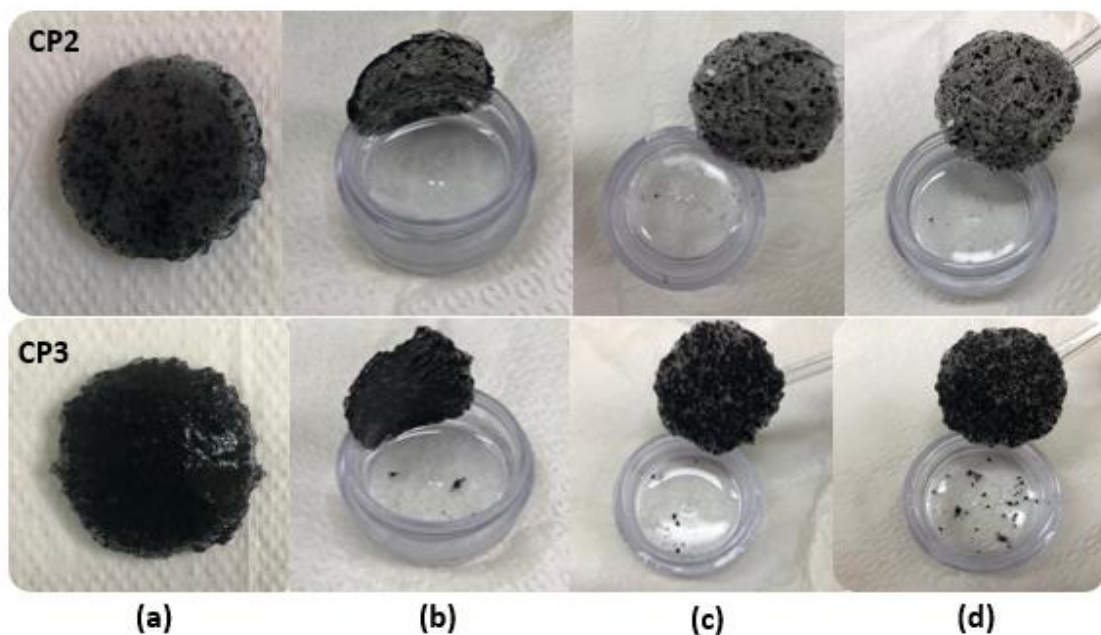
As Figuras 7D, 7E, 7F contém as fotografias dos compósitos de biochar de casca de pinhão suportados no hidrogel de agarose com proporções de 0,83%, 1,7% e 3,3%, respectivamente. As proporções foram escolhidas com base em estudos prévios da literatura (ANJOS, 2010). Pode-se notar que a coloração dos compósitos foram diferentes e dependente da proporção de biochar utilizada. Os compósitos CP2 e CP3 aparentaram ter uma distribuição mais uniforme do biochar no hidrogel, com coloração mais escura. Os compósitos foram mantidos em água ultrapura por 24h, com o objetivo de verificar a impregnação do sorvente na matriz polimérica. Após o tempo de contato, não houve liberação do biochar na solução aquosa, indicando que os compósitos apresentam uma certa estabilidade para o tempo avaliado. Isso é fundamental para aplicabilidade dos mesmos em dispositivos DGT, uma vez que os amostradores podem ficar em contato com a água de rios por longos períodos (dias a meses), então faz-se necessário o uso de compósitos estáveis como fase ligante nos dispositivos.

Portanto, os compósitos CP2 e CP3 apresentaram melhores características visuais no que se refere à homogeneidade do biochar no gel de agarose. Dessa forma, estes compósitos foram escolhidos para dar continuidade no trabalho.

5.2 ESTABILIDADE DOS COMPÓSITOS DE BIOCHAR DE CASCA DE PINHÃO E HIDROGEL DE AGAROSE

Previamente, estudos da estabilidade dos compósitos em solução aquosa foram realizados por 24h, porém os estudos foram ampliados para um tempo maior, uma vez que na literatura o uso dos dispositivos DGT comerciais em águas naturais pode envolver meses dependendo do teor dos analitos. Assim, os compósitos CP2 e CP3 ficaram em contato com 5 mL de água ultrapura durante 86 dias em um recipiente de acrílico, em repouso e armazenados na geladeira. Em dias aleatórios, os materiais foram fotografados e avaliados qualitativamente a respeito de sua estrutura física e estabilidade. A Figura 8 mostra as fotografias dos materiais durante o período de tempo do ensaio.

Figura 8. Fotografias obtidas durante o monitoramento da estabilidade dos compósitos CP2 e CP3 em água ultrapura: (a) dia do preparo; (b) 23 dias; (c) 56 dias; (d) 86 dias após o preparo.



Fonte: a autora.

Pela Figura 8 é possível notar que para ambos os materiais ocorreu o desprendimento de partículas de biochar ao longo dos dias, devido a presença de partículas em solução. A perda de biochar do compósito CP3 começou a ser observada após 23 dias de preparo, e aumentou com o tempo como pode ser observado após 86 dias de preparo (Figura 8d). Além disso, percebe-se uma deformação da sua estrutura original. Para o CP2, nota-se que um pequeno

desprendimento de biochar foi observado após 56 dias de preparo e se manteve constante após 86 dias.

Esse comportamento observado é importante para verificar a qualidade do material após este ser submetido a condições de armazenamento. O compósito CP2 (material que apresenta uma menor quantidade de biochar) foi o material mais estável no decorrer do tempo de estudo em termos de manutenção da sua morfologia e desprendimento do biochar incorporado na matriz polimérica do hidrogel.

Alguns autores mantêm os hidrogéis usados em dispositivos DGT hidratados em solução aquosa na presença de eletrólitos de suporte como NaNO_3 e com a troca da solução de tempos em tempos (ZHANG; DAVISON, 1995; CHOSTAK *et al.*, 2015). Porém, nos estudos relatados não foram observados estudos de estabilidade para comparação com o material preparado neste trabalho. Além desses ensaios, os materiais foram caracterizados por diversas técnicas com o objetivo de conhecer as características físico-químicas dos materiais produzidos e a sua influência nos processos sortivos com espécies de cromo.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PERCURSORES E DOS COMPÓSITOS DE BIOCHAR E HIDROGEL

Os materiais envolvidos no preparo de compósito de biochar e hidrogel, assim como os compósitos preparados foram caracterizados por diversas técnicas.

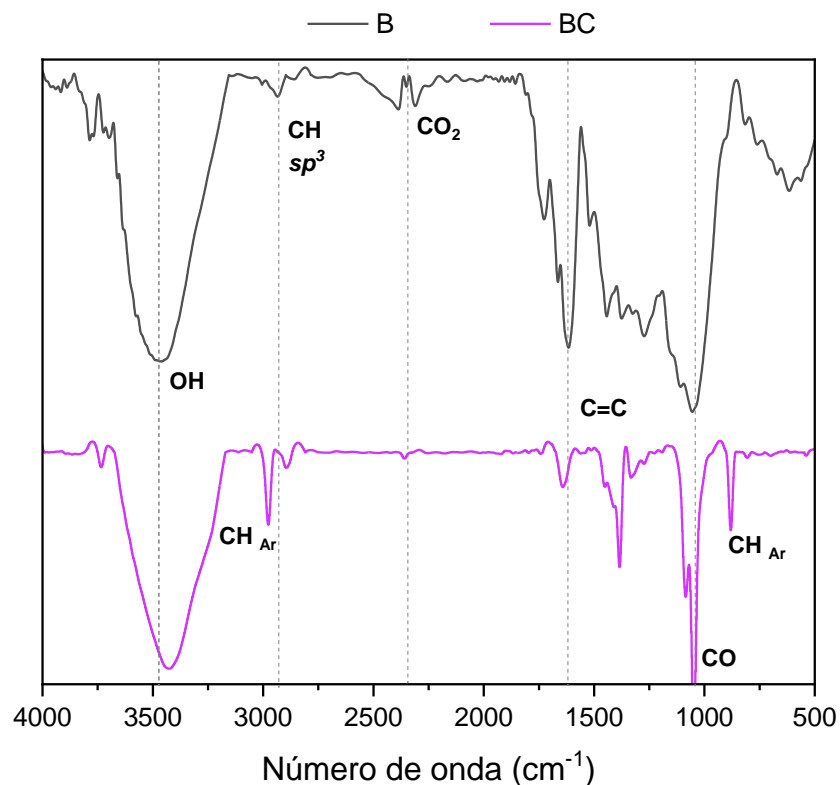
A análise estrutural dos compósitos CP2 e CP3 foi avaliada através da Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução com Emissão por Campo (MEV-FEG). As propriedades texturais do CP2 e CP3 foram avaliadas pela determinação da área superficial, volume e diâmetro de poro através de isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e modelos Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Barret-Joyner-Halenda (BJH).

O biochar de casca de pinhão, hidrogel e compósitos CP2 e CP3 foram caracterizados por Potencial Zeta para determinar a carga elétrica na superfície dos materiais e por Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para determinar os grupos químicos funcionais.

5.3.1 FTIR

Os grupos químicos presentes nos materiais B, BC, HA, CP2 e CP3 foram avaliados de forma qualitativa devido a identificação por FTIR. Na Figura 9 são apresentados os espectros da biomassa da casca de pinhão na forma de pó (B) e do biochar (BC) de casca de pinhão preparado à 800 °C.

Figura 9. Espectros de FTIR obtidos dos materiais B (casca de pinhão) e BC (biochar) e a identificação de algumas bandas.



Fonte: a autora.

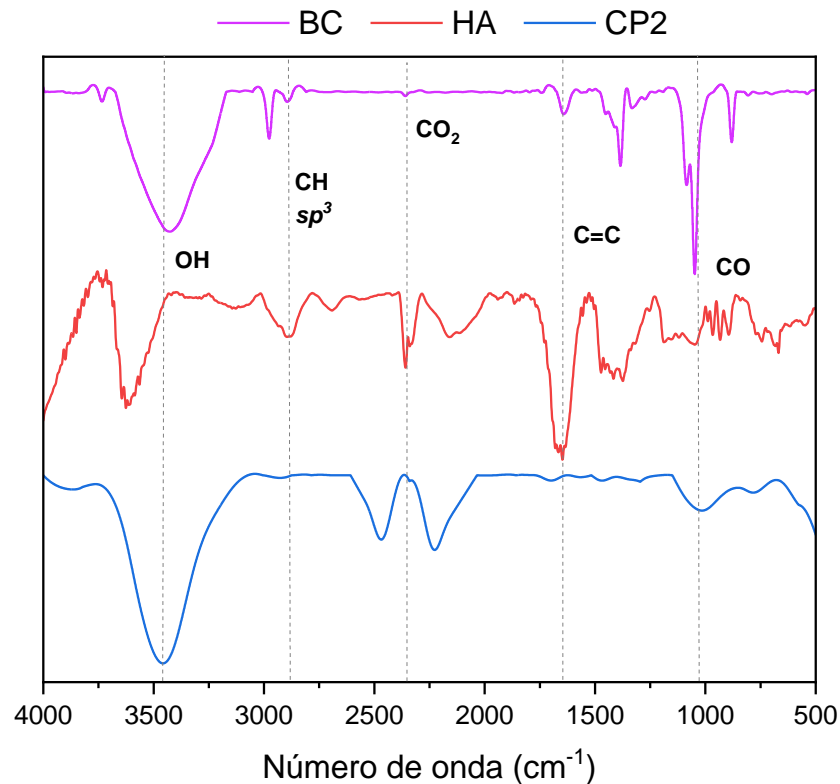
A partir da Figura 9 é possível notar a presença de grupos OH e CO para a biomassa da casca de pinhão (B), provavelmente de estruturas características da celulose, e CH sp^3 , atribuída à alcanos saturados (NARTEY; ZHAO, 2014). No biochar (BC) foram observadas similaridades com a sua biomassa de origem, com mínimos deslocamentos das bandas. A grande diferença foi o surgimento de grupos CH de anel aromático (3737 e 885 cm^{-1}), além de C=C (1550 cm^{-1}), confirmando a presença de anel aromático na estrutura do biochar. As bandas na região de 2300 cm^{-1} (em todos os espectros) foram atribuídas ao estiramento da molécula de CO₂ e em 600 cm^{-1} ao modo de dobramento de CO (NASCIMENTO *et al.*, 2017).

As bandas observadas para o biochar estão de acordo com a literatura. Narthey e Zhao (2014) relataram a presença de diversos grupos químicos no biochar, com base em revisões da literatura, como por exemplo OH ($3600\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$), estiramento C=C ($1740\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$), devido aos processos de desidratação, pirólise e carbonização que ocorrem no preparo do biochar.

Santos (2021), em seu trabalho relata a presença das bandas características do pinhão e do biochar da casca de pinhão. Em relação à biomassa pinhão, os grupos químicos são os mesmos encontrados no presente trabalho, tais como OH (2920 cm^{-1}), CH sp^3 (1734 cm^{-1}), C=C (1370 cm^{-1}) e C-O (1060 cm^{-1}), com pequenos deslocamentos em relação ao número de onda. Da mesma forma, o biochar da casca de pinhão preparado pelo autor apresentou os mesmos grupos químicos da sua biomassa de origem, com diferenças na intensidade das bandas.

Ao incorporar o biochar no hidrogel de agarose, foram obtidos espectros dos materiais separados (BC e HA) e do material composto (compósitos, CP), com o objetivo de identificar possíveis modificações dos grupamentos químicos dos mesmos. As Figuras 10 e 11 contém os espectros de BC, HA e CP2; e de comparação entre CP2 e CP3, respectivamente.

Figura 10. Espectros de FTIR obtidos dos materiais BC (biochar), HA (hidrogel de agarose) e CP2 (compósito) e a identificação de algumas bandas.



Fonte: a autora.

Na identificação das bandas presente no espectro do hidrogel de agarose, da Figura 10, foram observadas a presença de grupos hidroxila e ligações simples entre carbono e oxigênio devido às bandas nos comprimentos de onda de 3614 cm^{-1} e 1034 cm^{-1} , respectivamente. Não foi detectada a presença de C=C de alcenos ou anéis aromáticos, o que está de acordo com o esperado, visto que a agarose não apresenta tais insaturações e grupos químicos (Figura 3). A banda na região de 926 cm^{-1} , característica de CH sp^2 , foi atribuída à 3,6-anidrogactose, e a banda em 889 cm^{-1} atribuída à deformação angular CH de carbono anomérico β , sendo este carbono responsável pelo fechamento da estrutura da molécula na forma de uma cadeia cíclica (GARCIA *et al.*, 2000; EL-HEFIAN, 2012).

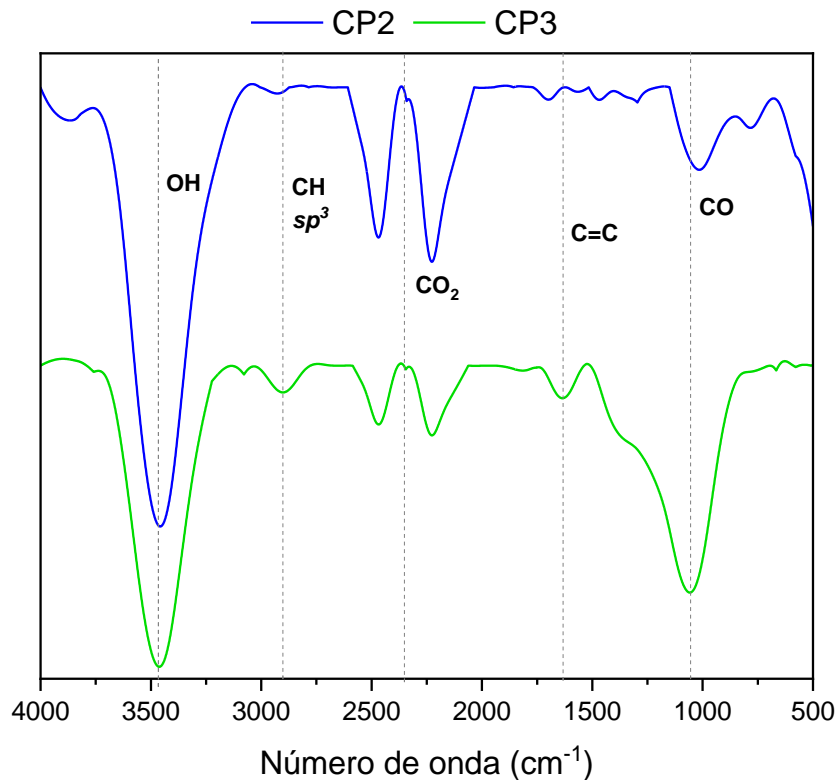
No caso do CP2, foi observada a presença de bandas características dos grupos químicos OH (3465 cm^{-1}), CH sp^3 (2918 cm^{-1}) e C-O (1014 cm^{-1}). Esses grupos

químicos também foram identificados no biochar (BC) e hidrogel de agarose (HA). A presença dos grupos químicos citados pode ser um indício da boa miscibilidade da agarose e biochar para a formação do compósito (SHAO *et al.*, 2019). Contudo, ao analisar os três espectros da Figura 10, também notam-se modificações no espectro do compósito CP2, quando comparado aos seus precursores, BC e HA. Percebe-se que certas bandas ficaram menos acentuadas ou até mesmo ausentes na formação do compósito, como na região de 2900 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} . Enquanto que na região de 1000 cm^{-1} , a banda do CP2 é distinta daquelas presentes em BC e HA. Isso pode estar relacionado à formação de ligações químicas envolvendo os grupamentos visualizados nos materiais precursores.

Na literatura é relatada a caracterização de compósitos de hidrogel de agarose e carvão ativado por FTIR. Nos estudos de Cao e Li (2021), os autores analisaram vários compósitos, os quais se diferenciam na proporção de agarose e carvão ativado. Todos os materiais preparados pelos autores, incluindo o hidrogel de agarose e os compósitos com carvão ativado, apresentaram bandas similares, características dos grupos OH ($3600 - 3200\text{ cm}^{-1}$), C-O-C (1158 cm^{-1}), e do carbono anomérico β 3,6-anidro- β -galactose ($773, 894$ e 929 cm^{-1}). As bandas de OH e do carbono anomérico β também foram observadas no hidrogel de agarose do presente estudo.

Em relação aos compósitos preparados no presente trabalho, estes diferenciam-se no teor de biochar imobilizado no gel de agarose, sendo 0,25 g (CP2) e 0,50 g (CP3) de biochar. Dessa forma, espectros de infravermelho dos dois compósitos foram comparados conforme a Figura 11.

Figura 11. Espectros de FTIR obtidos dos compósitos de biochar de casca de pinhão e hidrogel de agarose com diferentes quantidades de biochar (CP2 e CP3) e identificação de algumas bandas.



Fonte: a autora.

Na Figura 11, observa-se que ambos os materiais apresentaram espectros de infravermelho similares, com pequenos deslocamentos e variações no formato das bandas, podendo ser um indicativo de que as vizinhanças são diferentes ou que o comprimento e força da ligação química foram alterados (PAVIA; LAMPMAN; VYVYAN, 2010). Os grupamentos destacados na Figura 11 são esperados, uma vez que os mesmos foram observados nos seus precursores, agarose e biochar, conforme Figura 10. A banda de OH evidenciada nos dois materiais indica que a interação entre os componentes do material pode ter sido por meio de ligações de hidrogênio (SHAO *et al.*, 2019). Novamente, esta é uma evidência da imobilização efetiva do biochar em hidrogel de agarose.

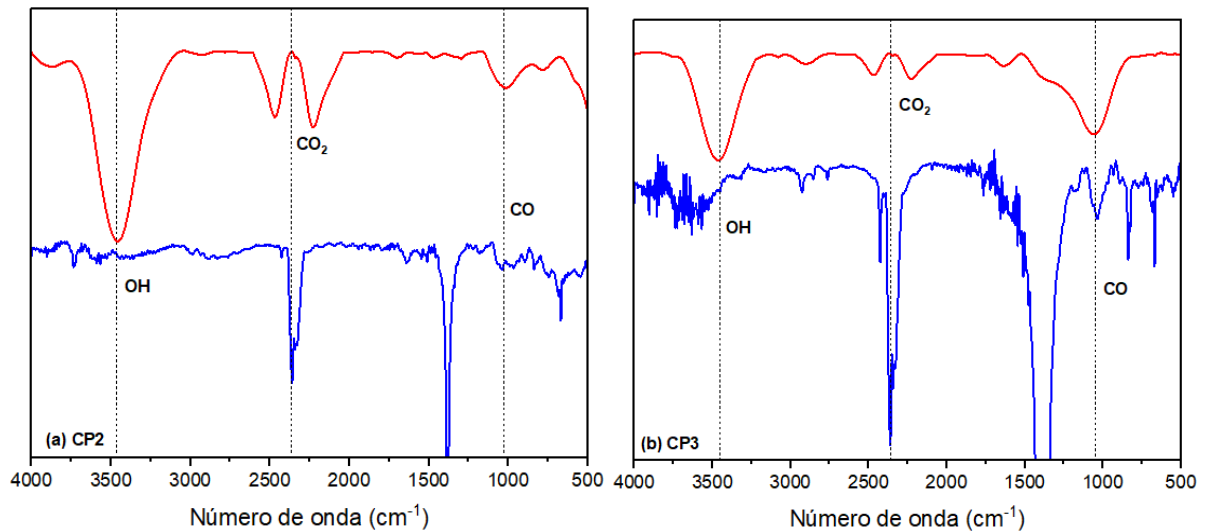
Os resultados obtidos no presente trabalho são similares aos citados na literatura. Cao e Li (2021) realizaram medidas de FTIR em amostras de hidrogel de agarose com diferentes proporções de carvão ativado, e todos os espectros foram similares, indicando que não houve modificações significativas dos grupos químicos ao alterar o teor do material rico em carbono. Em outros trabalhos (SHAO *et al.*, 2019;

ZHAO *et al.*, 2021), os autores relatam a sobreposição dos espectros dos materiais precursores no espectro do material final, após incorporado. Tal observação indica a provável miscibilidade dos componentes de origem no material final de interesse.

Com base nos grupamentos químicos presentes nos compósitos preparados (CP2 e CP3), esses materiais têm potencial para interagir com as espécies de Cr ao considerar a presença de insaturações e grupos contendo oxigênio, os quais podem interagir com as espécies catiônicas de Cr (BADSHA *et al.*, 2021).

É importante relatar a necessidade de preparo prévio para as medidas FTIR envolvendo os compósitos. Para obter os espectros de infravermelho dos compósitos, o preparo das amostras foi realizado por (i) secagem em estufa (80 °C) e; (ii) liofilização. Inicialmente, as amostras de CP foram somente secas em estufa (80 °C) e então analisadas. Ao observar a presença de ruídos nos espectros, novas análises foram realizadas, diferenciando o modo de preparo das amostras. Estas foram então liofilizadas, com o objetivo de remover a água dos materiais por sublimação, após congelar o material com nitrogênio líquido e submetê-lo a vácuo durante 24 h, sem que houvesse modificação da sua estrutura. Os espectros de FTIR para as amostras CP2 e CP3 preparadas previamente por secagem e liofilização estão apresentados na Figura 12 para comparação.

Figura 12. Espectros de FTIR obtidos para os materiais CP2 (a) e CP3 (b) com diferentes modos de preparo de amostra e a algumas bandas identificadas. Traço vermelho: amostra liofilizada; traço azul: amostra seca em estufa.



Fonte: a autora.

Pode-se observar na Figura 12 que os espectros FTIR obtidos das amostras liofilizadas apresentaram menores sinais de ruído em relação às amostras secas em estufa. A presença de sinais do ruído dificulta a interpretação dos espectros devido as alterações nos formatos das bandas. Foram observadas diferenças significativas de presença ou ausência de certas bandas características de grupos químicos nos espectros de infravermelho.

São notadas algumas diferenças no que se refere ao formato das bandas nos espectros da Figura 12, como na região de 1000 cm^{-1} , atribuído ao estiramento da ligação C-O, e $2200\text{ a }2400\text{ cm}^{-1}$, atribuído ao estiramento da molécula de CO_2 provavelmente presente no ambiente de análise das amostras. Além disso, observa-se que a banda próxima à 1400 cm^{-1} desaparece na amostra liofilizada. Essa situação pode ter ocorrido devido a interferências espectrais relacionadas ao preparo da amostra.

A principal diferença observada nos espectros é a ausência da banda característica de OH, na região de 3500 cm^{-1} , em ambos os espectros. Isso pode estar relacionado à modificação da estrutura química do compósito pós aquecimento. Para isso, é fundamental o estudo da estabilidade térmica do material, a partir de ensaios de termogravimetria.

Essa observação é importante, uma vez que os materiais hidrogéis são compostos em sua maior parte por água e espera-se que bandas de OH sejam visíveis

em espectros de FTIR (CAO; LI, 2021). Dessa forma, pode-se considerar que o modo de preparo das amostras (CP) para análise por FTIR por liofilização foi o método mais adequado.

5.3.2 Potencial Zeta

O potencial Zeta mede a repulsão ou a atração eletrostática das cargas entre partículas, sendo que essas afetam diretamente a estabilidade de um material. A técnica utilizada para determinação do potencial Zeta é a Micro Eletroforese de Laser Doppler, na qual um campo elétrico é aplicado a uma dispersão de partículas, e estas se movem a uma velocidade referente ao seu potencial Zeta. Por meio desta técnica, é possível prever quais são as causas de dispersão e agregação das partículas em um meio ou superfície (MALVERN PANALYTICAL, 2022).

Os valores de potencial Zeta foram determinados para os materiais BC, HA, CP2 e CP3, em solução 1 mmol L⁻¹ de NaCl e sem ajuste de pH, estão presentes na Tabela 4.

Tabela 4. Valores de potencial Zeta para os materiais biochar de casca de pinhão e agarose (BC, HA) e para os compósitos preparados com esses materiais (CP2 e CP3).

Material	Potencial Zeta ζ (mV)
BC	-14
HA	-8,9
CP2	-12
CP3	-17

Fonte: a autora.

É possível notar na Tabela 4 que todos os materiais estudados apresentaram valores de potencial Zeta negativos em pH 6,0, indicando que as superfícies dos mesmos são carregadas negativamente. O hidrogel de agarose, apesar de apresentar potencial Zeta negativo, apresenta um valor inferior em relação aos outros. E o material com potencial mais negativo foi o compósito que contém maior quantidade de biochar.

O principal fator responsável pela superfície negativa de um material é a presença de grupos funcionais que conferem essa carga, principalmente aqueles que

contém oxigênio (HONG *et al.*, 2019). Tal fato foi previamente observado pela espectroscopia de infravermelho, a qual apontou a presença dos grupos químicos como hidroxilas, carbonilas e álcoois, os quais possuem átomos eletronegativos como o oxigênio.

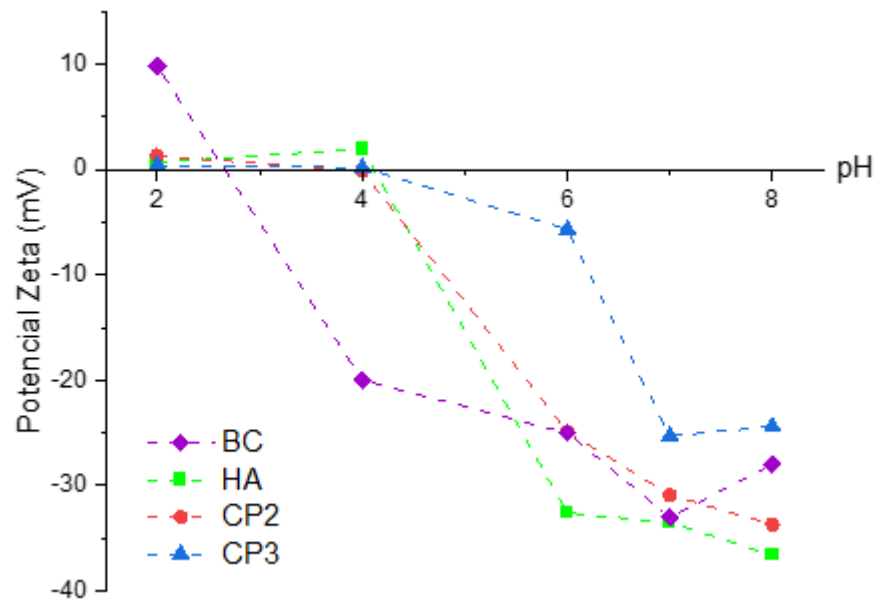
Na literatura, Santos (2021) determinou o potencial Zeta da biomassa casca de pinhão e do biochar da mesma, sendo que os valores foram -26 e -19 mV, respectivamente, portanto, com boa similaridade aos valores obtidos no presente estudo. Em outro estudo, Hong *et al.* (2019) determinaram o potencial Zeta do biochar da casca de arroz, obtidos em diferentes condições de atmosfera e temperatura de pirólise. Os valores variaram de -47,87 a -32,05 mV. Nesse caso, os valores negativos obtidos foram maiores que os do presente estudo. Tal fato provavelmente está relacionado ao modo de preparo do biochar e o tipo de biomassa de origem. Para uma menor temperatura de pirólise, maior foi o valor negativo da carga superficial do material. Em outro trabalho da literatura, Gogoi (2015) realizou um estudo de incorporação de partículas de carbono, com tamanhos inferiores a 10 nm, em gel de agarose. A incorporação das partículas resultou em uma modificação no valor do potencial Zeta do gel. O valor -104 mV do gel passou a ser +51,4 mV com a adição das partículas de carbono. No trabalho de Santos (2021), este preparou o biochar da casca de pinhão a 800 °C com ativação química, utilizando $ZnCl_2$, e o valor do potencial Zeta foi +2 mV. Esses dados da literatura mostram que existem materiais bastante versáteis, e que o preparo ou síntese podem ser modificados para obter materiais com essas características. Como o presente trabalho envolve o estudo de interação com espécies aniônicas, como o cromo hexavalente, é interessante ter materiais com superfície carregada positivamente, se o mecanismo de interação envolver atração eletrostática.

Considerando as espécies lábeis de cromo trivalente mais comuns no meio ambiente, tais como os complexos hidroxilados de Cr(III), $CrOH^{2+}$ e $Cr(OH)_3$, materiais carregados negativamente podem favorecer a interação eletrostática. Porém, é preciso ressaltar que outros mecanismos podem estar envolvidos, como precipitação química e complexação com grupos funcionais.

O pH do meio é um fator que influencia nos grupos químicos presentes nos materiais. Grupos funcionais oxigenados, por exemplo, podem sofrer protonações, em meio ácido, e desprotonações, em meios básicos. Isso faz com que a carga elétrica da superfície do material seja modificada e pode influenciar na capacidade sorvente

do material, (HONG *et al.*, 2019). Portanto, é interessante avaliar a influência do pH na carga superficial dos materiais estudados (BC, HA, CP2 e CP3). Medidas de Potencial Zeta foram realizadas para os materiais mantidos em meio salino ($1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de NaCl) com valores de pH diferentes variando na faixa de 2,0 a 8,0. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 13.

Figura 13. Determinação do potencial Zeta dos materiais estudados, BC, HA, CP2 e CP3, em solução salina 1 mmol L^{-1} de NaCl com diferentes valores de pH.



Fonte: a autora.

Ao analisar o gráfico da Figura 13, é possível notar que o hidrogel de agarose e os compósitos com biochar apresentaram comportamento similar quando comparado com os dados para o biochar. Em pH 2, o biochar (BC) apresentou maior valor de potencial Zeta (9,8 mV), indicando a presença de carga positiva na superfície, enquanto os outros materiais apresentaram valores próximos a zero. Na faixa de pH 5 a 8, todos os materiais apresentaram potencial negativo indicando a presença de carga superficial negativa.

Para BC, o potencial Zeta apresentou valor de + 9,8mV para pH 2 e variou de -20 a -33 mV para os valores de pH 4,0 a 8,0. Em relação ao hidrogel de agarose (HA), este apresentou cargas positivas nos valores de pH 2 e 4 (0,7 e 1,9 mV) e nos outros valores de pH, o potencial Zeta variou de -32 a -36 mV. Comparando os compósitos CP2 e CP3, nota-se na Figura 13 que o CP2 apresentou maior o potencial

1,3 mV em pH=2 e o menor em pH=8 (-34 mV). Esses dados indicam que, com o aumento do pH há uma diminuição do potencial Zeta, tornando-o negativo. Tal fenômeno ocorre devido à adsorção de íons negativos na superfície dos materiais, provenientes do meio aquoso. Dessa mesma forma, ocorre o fenômeno ao contrário, uma vez que em meio ácido há a presença de espécies positivas, as quais podem contribuir para alterar a carga superficial dos materiais, tornando-os carregados positivamente.

A partir dos dados da Figura 13 é possível determinar o ponto isoelétrico dos materiais, ou seja, o ponto quando o potencial Zeta é zero. Os resultados estão na Tabela 5.

Tabela 5. Ponto isoelétrico dos materiais BC,HA, CP2 e CP3 obtidos com medidas de potencial Zeta em diferentes condições de pH.

Material	pH no Ponto Isoelétrico
BC	2,7
HA	4,1
CP2	3,7
CP3	4,0

Fonte: a autora.

O ponto isoelétrico é o valor do pH na solução aquosa, na qual as substâncias apresentam carga neutra, ou seja, onde as cargas elétricas se igualam. A partir da determinação da carga da superfície externa das partículas do material em solução, é possível conhecer as características catiônicas ou aniônicas do material (GIACOMNI *et al.*, 2017). A partir dos dados da Tabela 5, percebe-se que todos os materiais em estudo apresentaram seus pontos isoelétricos em pH ácido, sendo que o menor ponto isoelétrico foi obtido para BC (2,7). Para os outros materiais, é possível notar que os valores de pH do ponto isoelétrico são similares variando entre 3,7 e 4,1.

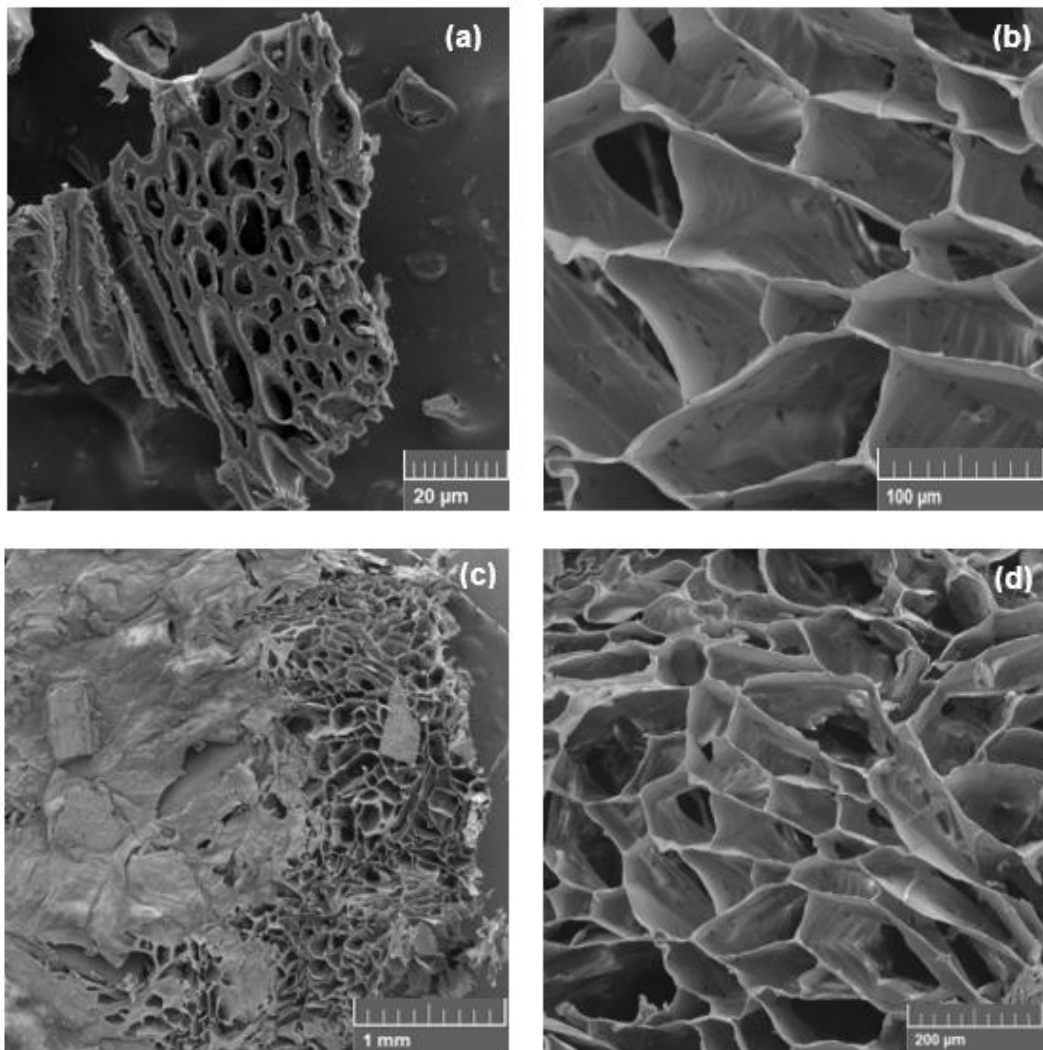
Na literatura há estudos sobre os pontos isoelétricos de materiais de carbono, como o biochar. Kalinke (2019), trabalhou com diferentes amostras de biochar de farelo de mamona, sendo que os valores de pH do ponto isoelétrico foram de 5,27 a 7,31. Esses dados são diferentes do presente estudo provavelmente devido ao preparo das amostras, na qual Kalinke (2019) fez o uso de substâncias oxidantes, como H₂O₂ e HNO₃ para ativar quimicamente o biochar. Em outro estudo, Santos

(2021) determinou o ponto isoelétrico de amostras de biochar da casca de pinhão preparados de diferentes formas (com e sem ativação química), e os valores de pH foram de 2,7 a 4,2, similares a este trabalho.

5.3.3 MEV-FEG

As características morfológicas dos compósitos foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo, após as amostras terem sido liofilizadas e recobertas com ouro. A Figura 14 mostra as micrografias obtidas para os compósitos CP2 e CP3.

Figura 14. Micrografias obtidas por MEV-FEG para CP2 (a-b) e CP3 (c-d).



Fonte: C-Labmu – UEPG.

A partir das imagens obtidas, é possível notar que ambos os compósitos apresentaram estruturas porosas. Em relação ao compósito CP2, na Figura 14a

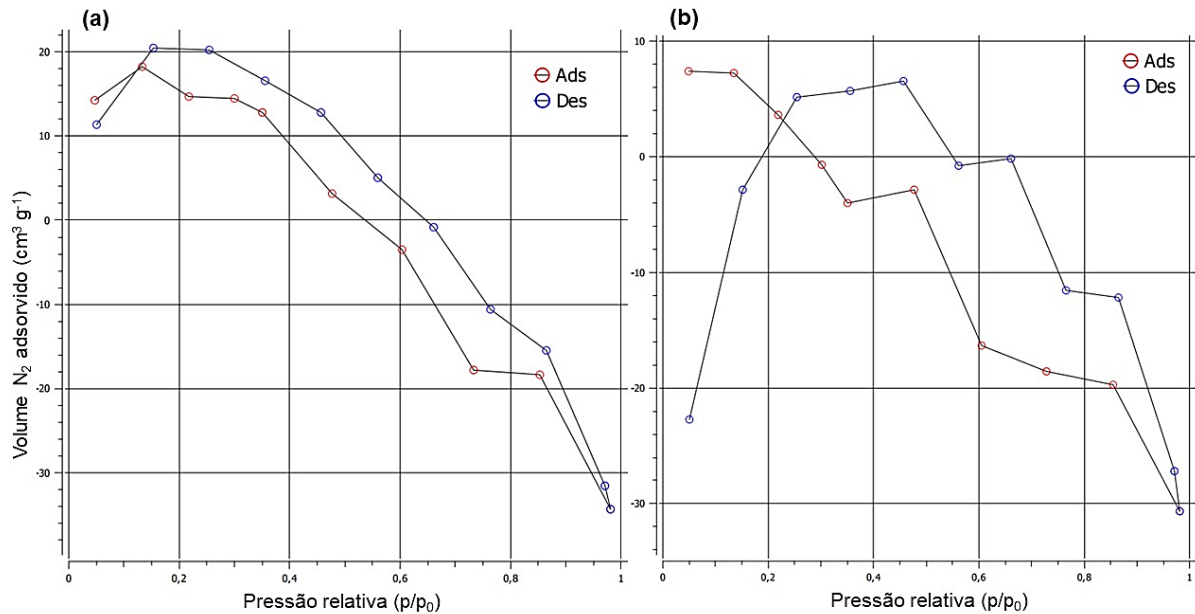
notam-se poros mais robustos, com paredes largas e de tamanhos heterogêneos. Tal morfologia é similar à de materiais ricos em carbono, como o biochar (ELNOUR, 2019). Na figura 14b é possível observar estruturas porosas mais suaves em formato folhoso, com paredes finas e poros interligados, semelhante ao descrito na literatura (CAO; LI, 2021). O mesmo é observado nas Figuras 14c e 14d, para o compósito CP3. Entretanto, na Figura 14c nota-se que parte da superfície é formada pelos poros, enquanto a outra parte não. Isso pode estar relacionado à forma de preparo do compósito, e pode impactar diretamente na capacidade de sorção das espécies de cromo, uma vez que a presença de poros provavelmente fornece um canal de transporte de massa, o que pode aumentar a sorção de cromo (SHAO *et al.*, 2019).

5.3.4 Área Superficial BET

Medidas da área superficial dos materiais foram realizadas utilizando a técnica de fissorção de nitrogênio pelo método BET e BJH. Essa técnica ocorre a partir da adsorção física de gases, no caso o nitrogênio (N₂), na qual é possível estimar o volume e a distribuição do tamanho de poros do material (método BJH), além da área superficial (método BET) (GHAFAR *et al.*, 2017).

O preparo das amostras foi feito segundo a literatura, na qual é citado o procedimento de liofilização das amostras (CAO; LI, 2021) e também foram secas em estufa durante 24 h a 80 °C. Esses procedimentos são necessários para obter amostras com o mínimo possível de moléculas de água, para que não ocorra interferência nos gráficos de pressão relativa em função do volume de N₂ adsorvido. A Figura 15 mostra as curvas de adsorção e dessorção obtidas dos compósitos.

Figura 15. Isotermas de adsorção e dessorção obtidas após a fissisorção de N₂ dos compósitos (a) CP2 e (b) CP3.



Fonte: C-Labmu – UEPG.

Analisando a Figura 15, os formatos das isotermas obtidas para ambos os compósitos apresentaram comportamentos incoerentes, o que pode estar relacionado com a presença de água nos materiais, apesar do processo de liofilização. A curva de adsorção BET foi similar à curva de dessorção, ou seja, à medida que a pressão relativa aumenta, o volume do adsorvato (N₂) diminui. Esperava-se que ocorresse justamente o contrário, com o aumento da pressão relativa houvesse um aumento gradativo do volume do adsorvato, caracterizando uma isoterma de adsorção.

Essa situação pode ter ocorrido devido à rampa de aquecimento normalmente utilizada nas médias (150 °C e 3h) não ter sido suficiente para remover todas as moléculas de água restantes na amostra, mesmo que esta tenha sido liofilizada e seca previamente. As amostras não devem conter qualquer tipo de óleo ou água. E no caso de ainda ser necessário remover água da amostra, o processo de limpeza da amostra (denominado em inglês “*degassing*”) deve ser feito durante dias e não somente 3 h. Alguns trabalhos que envolvem hidrogeis ao realizar a análise de área superficial fazem o preparo da amostra com a obtenção do pó do material, porém esse procedimento pode alterar a sua estrutura e influenciar os resultados obtidos. A Tabela 6 mostra os dados estimados para os materiais.

Tabela 6. Características estruturais dos compósitos CP2 e CP3 determinados por fissisorção de N₂, e modelagem por BET e BHJ.

Material	Área superficial específica (m² g⁻¹)	Volume de poro (cm³ g⁻¹)	Diâmetro do poro (nm)
CP2	16	0,0	1,7
CP3	0,0	0,0	1,7

Fonte: a autora.

A partir da Tabela 6 nota-se que foi possível estimar a área superficial somente do material CP2, sendo esta nula para o CP3. Em relação ao volume de poro, ambos os materiais apresentaram valor nulo para esta medida, enquanto que para o diâmetro do poro, este foi estimado em 1,7 nm para os dois compósitos.

Na literatura são relatados valores de diâmetro de poro semelhantes ao obtido neste estudo. Santos (2021) estimou o diâmetro de poro do biochar da casca de pinhão, sendo este também de 1,7 nm. Em outro trabalho, os autores estimaram o diâmetro do poro de hidrogéis compostos de agarose e carvão ativado, os quais ficaram entre 1,9 e 2,0 nm, dependendo do teor de carvão ativado (CAO; LI, 2021). Neste último trabalho citado, também foi determinado o diâmetro do poro somente do hidrogel de agarose, o qual foi de 11 nm. Percebe-se que com a adição de um material rico em carbono, a tendência observada foi de redução no tamanho dos poros do material composto.

Em relação à área superficial e volume de poro, os valores encontrados no presente trabalho são distintos quando comparados a trabalhos da literatura. Ghaffar *et al.* (2017) determinaram as características estruturais de membranas compostas com biochar em diferentes teores, e os valores de área superficial foram 31 a 55 m² g⁻¹, enquanto que para o volume de poro os valores foram de 0,03 a 0,05 cm³ g⁻¹. Em outro trabalho, avaliando a área superficial do biochar de vagem, de forma individual, e incorporado em hidrogel de amido, os autores caracterizaram a área superficial dos materiais, as quais foram de 48 m² g⁻¹ e 227 m² g⁻¹, e o volume de poros foi 7,3 e 9,9 cm³ g⁻¹, respectivamente (MOHAMED; MAHMOUD, 2020). Comparando a materiais similares ao presente estudo, os autores Cao e Li (2021) determinaram a área superficial de hidrogel de agarose com carvão ativado, a qual foi de 82 a 529 m² g⁻¹, para o menor e maior teor de carvão ativado respectivamente; enquanto que o volume de poros ficou entre 0,04 e 0,25 cm³ g⁻¹, nas mesmas condições.

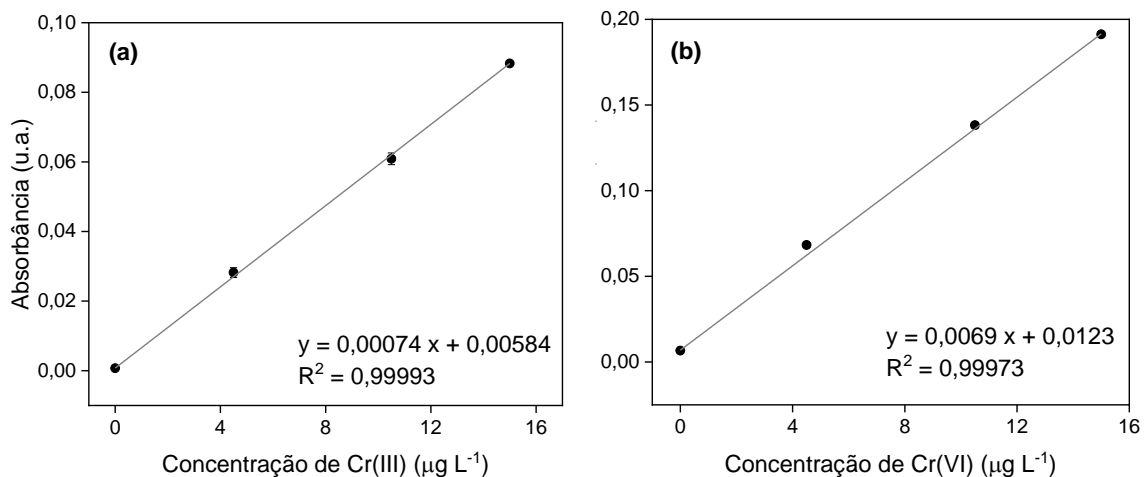
Percebe-se que ambos os parâmetros estruturais dos compósitos CP2 e CP3 não foram coerentes com os valores encontrados na literatura. Por isso, novos estudos precisam ser realizados visando modificações no preparo das amostras para análise ou utilizar outros métodos para a determinação da área superficial.

5.4 DETERMINAÇÃO DE Cr POR GF AAS

As medidas por GF AAS são realizadas com amostras aquosas e a forma mais comum de calibração é através da padronização externa. A calibração externa consiste no uso de curvas analíticas, no qual o objetivo é relacionar o sinal da resposta, neste caso a absorvância, em função da concentração conhecida do analito, a partir de soluções padrão com concentrações diferentes do analito. Este método é utilizado para calibrar instrumentos e procedimentos quando não há interferência de componentes da matriz na solução do analito (SKOOG *et al.*, 2008).

Para a determinação de cromo nas amostras em estudo, foram obtidas curvas analíticas a partir de padrões de Cr(III) e Cr(VI). A Figura 16 mostra as curvas analíticas típicas para cromo trivalente e hexavalente empregando GF AAS.

Figura 16. Curvas analíticas representativas da determinação de cromo (a) trivalente; (b) hexavalente utilizando o GF AAS.



Fonte: a autora.

Analisando a Figura 16, foi possível observar que o sinal analítico aumentou proporcionalmente com o aumento da concentração de cromo. As curvas analíticas obtidas apresentaram coeficientes de correlação adequados para a relação entre

absorbância e concentração ($R^2 \geq 0,99$). Isso indica que há relação entre as duas variáveis (AOAC, 2002). A partir da equação de reta obtida através do método dos mínimos quadrados, é possível calcular a concentração de cromo nas amostras, após obtenção dos valores de absorbância.

Para realizar medidas em amostras a nível traço, é importante saber qual o menor valor de concentração que pode ser detectado e quantificado pelo método. O limite de detecção (LOD) é definido como a menor concentração do analito que pode ser distinguida do ruído com um nível de confiança de 95 a 99%. Já o limite de quantificação (LOQ) é a menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de exatidão e precisão (INMETRO, 2007). Esses limites foram determinados seguindo as recomendações da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, 2000) a partir das equações 3 e 4.

$$LOD = \frac{3 \times s}{s} \quad (\text{Eq. 3}) \quad LOQ = \frac{10 \times s}{s} \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde o termo “s” representa a estimativa de desvio padrão das medidas de controle analítico (branco) e “S” representa a inclinação da curva analítica (*slope*) para o elemento estudado. Os valores de LOD e LOQ obtidos nesse trabalho para quantificação de cromo foram 0,02 e 0,06 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Esses valores são adequados, considerando que os ensaios realizados foram em nível traço, da mesma forma como é esperado encontrar essa concentração de cromo em ambientes naturais.

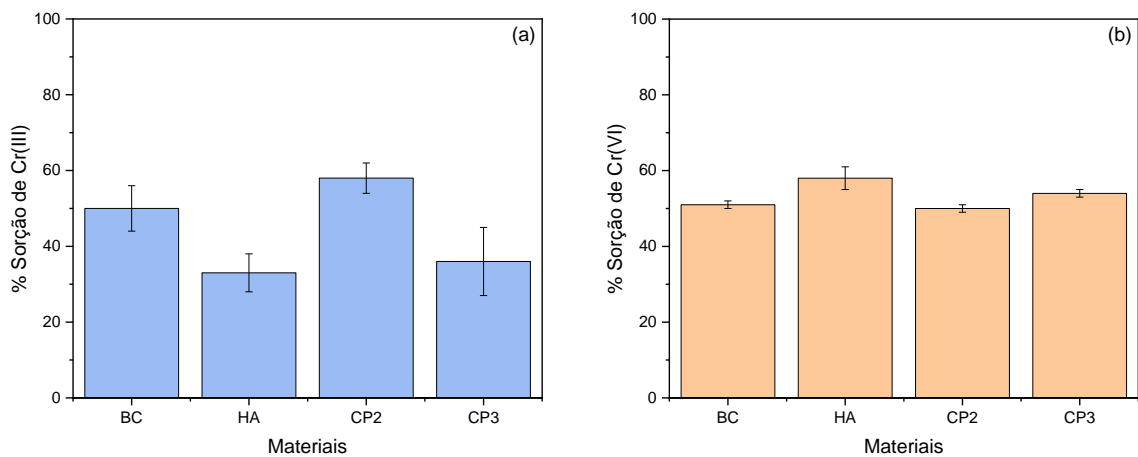
5.5 ESTUDOS DE SORÇÃO DOS MATERIAIS COM ESPÉCIES DE Cr

Todas as caracterizações realizadas dos materiais foram importantes para compreender os mecanismos de interação com as espécies de cromo que são de interesse neste trabalho. Os principais mecanismos que são relatados na literatura para cromo e materiais sorventes envolve a superfície dos materiais via interação eletrostática, troca iônica, complexação e precipitação (HONG *et al.*, 2019).

Os experimentos de sorção de íons de Cr(III) e Cr(VI) foram realizados em batelada e de modo individual com uma das espécies de cromo. Os parâmetros dos estudos foram baseadas em condições normalmente encontradas em águas naturais e aplicações de dispositivos DGT (ANJOS, *et al.*, 2010; SANTOS, 2021). Um estudo inicial foi realizar a comparação da capacidade de interação dos materiais iniciais e

dos compósitos com as espécies de cromo em pH 7,0 e 6 h de tempo de contato, nas concentrações de $6,8 \pm 0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr(III) e $13,3 \pm 0,4 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr(VI). Os resultados estão apresentados em termos de porcentagem de sorção, conforme Figura 17.

Figura 17. Estudo da interação dos materiais biochar (BC), hidrogel (HA), compósitos (CP2 e CP3) com Cr(III) (a) e Cr(VI) (b). Condições: pH igual a 7,0 e tempo de contato 6 h.



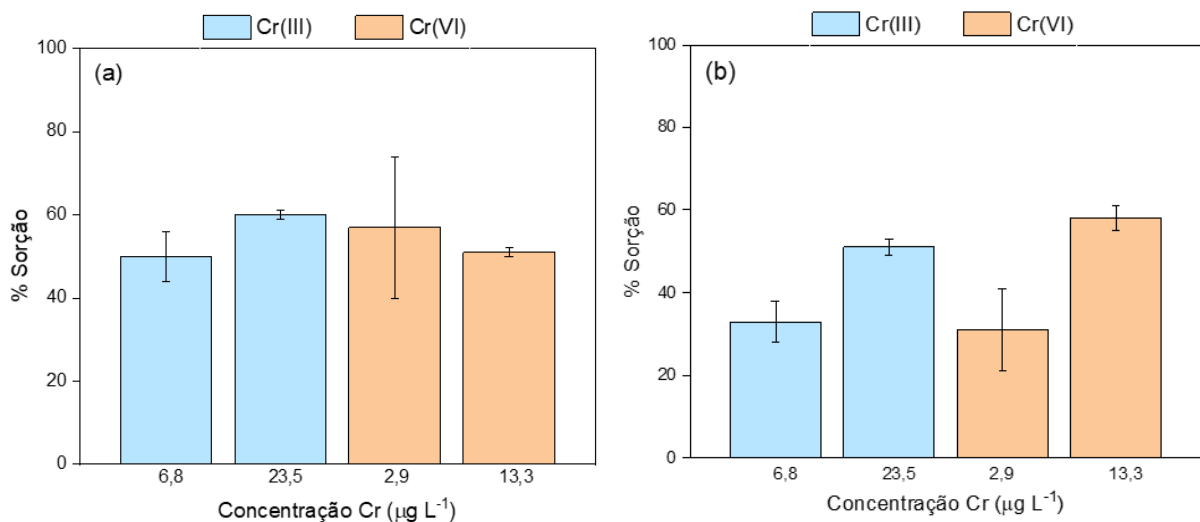
Fonte: a autora.

Na Figura 17a nota-se que a sorção de cromo trivalente variou em função do material estudado, tendo valores na faixa de $33 \pm 5\%$ (HA) a $58 \pm 4\%$ (CP2). Os materiais com maior capacidade de retenção foram o biochar de casca de pinhão e o compósito contendo menor quantidade de biochar. Na Figura 17b pode-se observar que os materiais tiveram uma performance similar na retenção de cromo hexavalente. As porcentagens de sorção de Cr(VI) variaram entre $50 \pm 1\%$ (CP2) e $58 \pm 3\%$ (HA). Para os valores de cromo iniciais, é interessante observar que o material com maior capacidade de retenção de Cr(III) apresentou menor capacidade de retenção de Cr(VI), indicando que os processos de interação foram diferentes. Esses resultados iniciais indicaram que os materiais de interesse que são os compósitos de biochar de casca de pinhão e hidrogel de agarose apresentaram capacidade de interação com as espécies de cromo. Contudo, a sorção de espécies metálicas pode ser influenciada por inúmeros fatores, tais como a característica e concentração do analito, do pH, da temperatura, agitação, etc. Dessa forma, outros estudos foram conduzidos com os materiais.

5.5.1 Biochar e Hidrogel de Agarose

Os ensaios de sorção foram conduzidos com o biochar ($6,0 \text{ g L}^{-1}$) preparado a partir da casca de pinhão e o hidrogel de agarose (1 disco) para diferentes concentrações de Cr(III) e (VI), pH 7,0 e tempo de contato de 6h. Normalmente, os estudos que são realizados com materiais candidatos a serem utilizados em dispositivos DGT são realizados com tempos de 24h (DGT RESEARCH, 2021; ANJOS; ABATE; GRASSI, 2016). O tempo escolhido neste trabalho foi baseado em resultados prévios do grupo de pesquisa (SANTOS, 2021) que indicaram que o biochar apresenta uma rápida interação com espécies de cromo. Os resultados para os ensaios de sorção com o biochar (BC) e hidrogel de agarose (HA) estão apresentados na Figura 18.

Figura 18. Estudo da influência da concentração de espécies de cromo na sorção pelos biochar de casca de pinhão (a) e pelo hidrogel de agarose (b), em pH=7 e tempo de contato 6 h.



Fonte: a autora.

Os valores de sorção de Cr(III) pelo biochar foram $50 \pm 6\%$ e $60 \pm 1\%$, para as concentrações $6,8 \pm 0,2$ e $23,5 \pm 0,9 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, e para Cr(VI) foram $57 \pm 17\%$ e $51 \pm 1\%$, para $2,9 \pm 0,7$ e $13,3 \pm 0,4 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Em relação ao hidrogel de agarose, as porcentagens de sorção foram $33 \pm 5\%$ e $51 \pm 2\%$ para Cr(III) e $31 \pm 10\%$ e $58 \pm 3\%$ para Cr(VI), na concentração inferior e superior, respectivamente. De um modo geral, para ambos os materiais as porcentagens de sorção para Cr(III) e Cr(VI) aumentaram com o aumento da concentração inicial.

A partir dos valores e da Figura 18, nota-se que, mesmo em concentrações de Cr diferentes, não houve diferença significativa nas porcentagens de sorção pelo biochar, tanto para Cr(III) como para Cr(VI). Essa observação foi confirmada através de testes estatísticos (Teste t com 95% de confiança: $t_{\text{calc}} = 1,64$ e $0,35$; $t_{\text{tab}} = 2,45$). Por outro lado, no caso do hidrogel de agarose, as diferenças de sorção foram diferentes estatisticamente (Teste t com 95% de confiança: $t_{\text{calc}} = 3,34$ e $2,59$; $t_{\text{tab}} = 2,45$). Isso mostra que, neste caso, a concentração inicial de cromo é um parâmetro que pode influenciar no processo de sorção.

Com relação ao Cr(III), ambos os materiais foram capazes de reter o elemento no estado trivalente. Porém, maiores porcentagens foram observadas para o biochar de casca de pinhão (BC) para ambas as concentrações iniciais de cromo estudadas. Este comportamento notado pode estar relacionado com as diferenças de potencial Zeta no material e conseqüentemente os grupos químicos presentes nos material.

Conforme foi observado nos espectros FTIR (Figura 11), ambos os materiais possuem grupos químico como hidroxila, e grupos de carbono com oxigênio que podem ser capazes de formar complexos com cromo trivalente ou ainda devido à atração eletrostática (RAKHUNDE; DESHPANDE; JUNEJA, 2012). O potencial Zeta para o BC e o hidrogel (HA) foram -14 mV e -8 mV, respectivamente. Portanto, o biochar com maior quantidade de cargas negativas na superfície apresentou maior capacidade de retenção do Cr(III), pois nesse estado de oxidação o cromo em solução é catiônico. De acordo com o CHEAQS, programa de especiação química teórica, para pH 7 e teores de Cr(III) utilizados nos ensaios, as espécies majoritárias solúveis foram $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ (15,17 - 33,58% do teor total) e $\text{Cr}_4(\text{OH})_6^{6+}$ (59,07 – 82,55% do teor total).

Para o Cr(VI), nota-se na Figura 18 que as porcentagens de sorção em relação ao Cr(III) foram bastante similares. Além disso, para menor concentração inicial do Cr(VI) o biochar (BC) apresentou maior porcentagem de sorção, e para maior concentração inicial de Cr(VI), o hidrogel de agarose (HA) reteve uma porcentagem maior. Porém, não foi observada uma relação entre a carga superficial do material e a porcentagem de sorção. Conforme já comentado os materiais possuem carga superficial negativa e o cromo hexavalente em solução também apresenta carga negativa. De acordo com o CHEAQS, as espécies de Cr(VI) em solução independe da concentração e são CrO_4^{2-} (75,6% em relação ao teor total) e HCrO_4^- (24,5% do teor total). Se o mecanismo de interação fosse somente eletrostática, não seria

esperada a interação pelos materiais. Porém, existem outros mecanismos que incluem complexação com grupamentos químicos e até mesmo atração eletrostática, por meio de uma possível redução de cromo hexavalente a trivalente pelo biochar, além de interações por Força de Van der Waals, e ligação de hidrogênio, interação π - π , precipitação e preenchimento de poros (MOHAMED; MAHMOUD, 2020).

Os grupos funcionais presentes na superfície do biochar influenciam na interação com o Cr, oferecendo sítios de sorção e podendo vir a alterar o pH do meio. Com o aumento da temperatura de pirólise, as hidroxilas podem ser oxidadas a carboxilas, o que aumenta a alcalinidade e também aromaticidade do material. Entretanto, elevadas temperaturas podem diminuir a capacidade de troca catiônica e ao mesmo tempo aumentar a estrutura grafítica do material. Tal mudança morfológica pode auxiliar nos processos de interação do Cr com a superfície do biochar (ZHENG *et al.*, 2021). Em trabalhos prévios do grupo de pesquisa (SANTOS, 2021) o autor observou mudanças na morfologia do biochar da casca de pinhão, como por exemplo diferentes áreas superficiais (identificadas por MEV, BET), ao modificar a temperatura de pirólise.

Segundo a literatura, as sorções de cromo variam de acordo com as condições dos ensaios reacionais. Dal Magro *et al.* (2013), realizaram testes de sorções de Cr(VI) com a biomassa inativa da microalga *Spirulina platensis* em pH = 5 e tempo de 1h, e os resultados obtidos foram na faixa de 58 a 62%. Esses resultados são similares aos obtidos no presente estudo, nas condições de 5 e 24 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cr(III) e de 13 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cr(VI).

Gokhale *et al.* (2009), também realizaram ensaios de sorção de Cr(VI) com a biomassa seca da *Spirulina platensis* como material adsorvente e, em condições ótimas de pH, agitação, temperatura e concentração, obtiveram eficiência de até 99% na remoção do metal da solução. Segundo estudos envolvendo a casca de pinhão cozida como material adsorvente, os resultados obtidos nas condições previamente determinadas (pH 2, solução de Cr(VI) 5 mg L^{-1} e concentração do biossorvente 1 g L^{-1}) variaram de 60 a 99% de eficiência de sorção (SANTOS, 2011).

Santos (2021) realizou estudos com o biochar da casca de pinhão preparado a 800 °C. Em contato com uma solução de Cr(III) com pH 4, a eficiência de sorção deste material foi de 78%. Em outro tipo de material preparado, o biochar ativado quimicamente, a melhor resposta foi obtida para a sorção de Cr(VI), com valores próximos a 99%.

Em relação ao hidrogel de agarose, Gogoi *et al.* (2015) realizaram estudos colorimétricos e de remoção de diversos íons utilizando agarose e partículas de carbono imobilizadas na agarose. Dos resultados obtidos pelos autores, somente 2,95% do Cr(VI) para uma concentração de 1 pmol L⁻¹ foi removido pelo hidrogel de agarose.

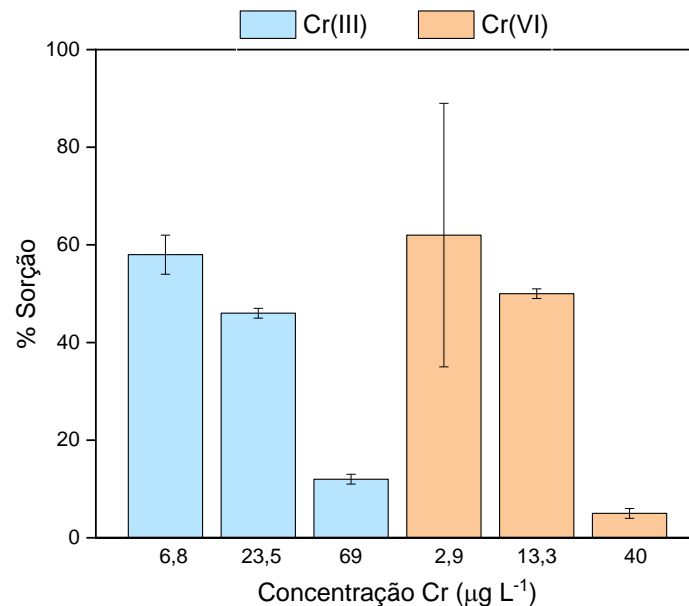
Os estudos com hidrogel de agarose normalmente envolvem as propriedades químicas e mecânicas do hidrogel (WEI *et al.*, 2018) ou a capacidade de sorção de materiais preparados a partir da combinação da agarose com outras substâncias variadas, como argilominerais, biochar, etc. (CHOSTAK *et al.*, 2015; GOGOI *et al.*, 2015). Portanto, os resultados apresentados no presente trabalho são de relevância no que se refere à contribuição da sorção de cromo pelo hidrogel de agarose.

Outros ensaios precisam ser realizados para definir e comprovar os mecanismos envolvidos na interação dos íons de cromo com os materiais. Porém, esse não foi o objetivo do estudo, e sim a aplicabilidade dos compósitos desses materiais para os dispositivos DGT.

5.5.2 Compósito de Biochar 1,7% e Agarose 2,0% (CP2)

Os ensaios de sorção também foram conduzidos para os compósitos, e a Figura 19 contém os resultados para os íons de Cr para o CP2.

Figura 19. Estudo da influência da concentração de espécies de cromo na sorção pelo compósito CP2 em pH=7 e tempo de contato 6 h. As barras de erro representam a estimativa de desvio padrão das medidas.



Fonte: a autora.

De acordo com a Figura 19, os valores de sorção de Cr(III) para o CP2 variaram de $11,6 \pm 0,5$ % a 58 ± 4 %. Para o Cr(VI) as porcentagens de sorção ficaram entre 5 ± 1 % e 62 ± 27 %. Nota-se que maiores valores de estimativa de desvio padrão foram observadas para as menores concentrações de cromo, devido a erros aleatórios e indeterminados associados à análise. Observa-se também na Figura 19 que as porcentagens de sorção para o CP2 foram similares para Cr(III) ou Cr(VI). Além disso, é possível notar que quanto maior a concentração de cromo, tanto de Cr(III) como de Cr(VI), menor é a capacidade de sorção do material. Isso pode estar relacionado a um provável processo de competição entre as espécies de Cr presentes em meio aquoso pelos sítios de interação e pelos poros dos materiais.

No processo de sorção ocorre a transferência das espécies da fase líquida, nesse caso a solução de cromo, para a superfície externa do sorvente, no caso o compósito. Essa camada de fluido envolve a superfície sorvente, e então o processo de sorção ocorre na superfície e nos poros presentes (NASCIMENTO *et al.*, 2014). No material avaliado, existe ainda uma junção do material sólido do biochar e do material polimérico do hidrogel que pode influenciar no processo de transporte e sorção. Dessa forma, quanto maior a concentração de Cr, mais poros livres são

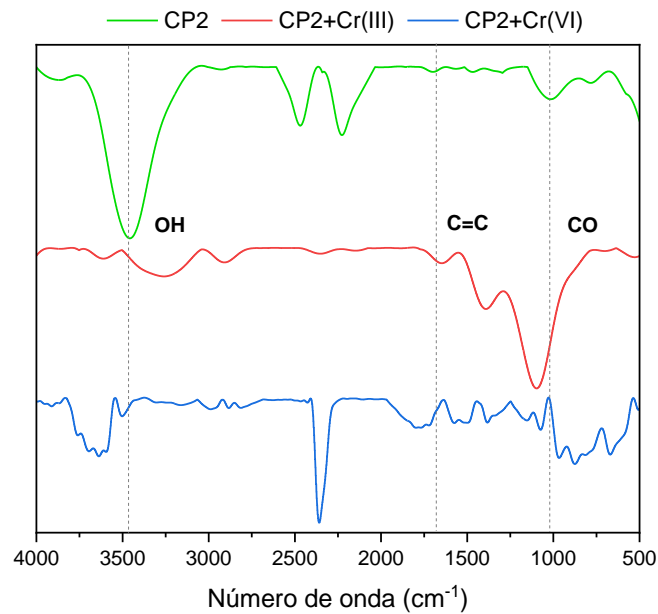
necessários para sorção ou mais tempo é necessário para que ocorra o processo completo de sorção, até atingir o equilíbrio químico. Neste caso, pode ser que o tempo de 6h tenha sido insuficiente para completa sorção das concentrações mais elevadas dos íons de cromo.

Ao relacionar estes resultados com a caracterização química do CP2, esperava-se que ocorresse a interação com Cr(III) de forma efetiva e que com Cr(VI) fosse praticamente mínima se o processo envolvido fosse troca iônica ou interação eletrostática. Isso porque a superfície do material contém cargas negativas, provenientes de grupos químicos que contém oxigênio, como por exemplo íons hidróxido, os quais interagem com espécies positivas, majoritariamente. Dessa forma, esperava-se que esses grupos causassem repulsão eletrostática às espécies de Cr(VI), $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e HCrO_4^- , e interagissem com as espécies de Cr(III) que encontram-se carregadas positivamente. Portanto, a sorção de Cr(VI) observada também pode estar relacionada à complexação desta espécie com os grupos químicos presentes na superfície do material CP2, e até mesmo um processo simultâneo de redução de Cr(VI) a Cr(III) devido a presença de biochar no compósito (MOHAMED; MAHMOUD, 2020).

Na literatura é relatado o uso de compósitos de diversos materiais precursores para uso em processos de sorção de espécies metálicas. Costa, Mendonça e Junior (2017) utilizaram um compósito de quitosana e fibra de coco para remoção de Cr(III). Os resultados mostraram maior probabilidade de sorção de Cr(III) em pH 6 a 7, devido à provável presença de sítios ativos desprotonados nos materiais. Tal faixa de pH é a mesma utilizada nos ensaios do presente trabalho. Em outro estudo, Gogoi *et al.* (2015) obtiveram 28% de eficiência na remoção de Cr(VI) da solução com concentração $10 \mu\text{g L}^{-1}$ após 12 h de contato do hidrogel de agarose incorporado com partículas de carbono. Comparando com os resultados do presente trabalho, as porcentagens de sorção foram superiores ao relatado na literatura.

Para avaliar possíveis mudanças químicas na composição do material pós o processo de sorção, foram obtidos espectros de FTIR do compósito CP2 após este ter ficado em contato com soluções de 3 mg L^{-1} de Cr(III) e Cr(VI), de forma individual durante 1 hora, Figura 20.

Figura 20. Espectros de FTIR obtidos para o material CP2 após 1 h de contato com soluções individuais de 3 mg L^{-1} de Cr(III) e Cr(VI) em pH 7,0 e identificação de algumas bandas.



Fonte: a autora.

A partir dos espectros FTIR obtidos (Figura 20), é possível notar que houveram modificações das bandas características dos grupamentos químicos presentes na superfície do CP2, após contato com as soluções de Cr. As principais mudanças observadas são ausência, deslocamento e alterações no formato da banda nos espectros. Analisando as bandas características da ligação CO, percebe-se que esta ficou evidenciada após contato com Cr(III) e houve um deslocamento para maior número de onda quando comparado ao CP2 pré-sorção. Após contato com Cr(VI) nota-se a modificação do formato da banda e pequenos deslocamentos em relação ao número de onda. As bandas de C=C aparecem nos três espectros, com deslocamentos mínimos. Em relação à banda do grupamento OH, nota-se que esta era localizada em 3472 cm^{-1} no composto CP2 e, após sorção com Cr(III) e (VI) esta banda foi deslocada para 3258 cm^{-1} e 3770 cm^{-1} , respectivamente. No espectro de sorção do CP2 com Cr(VI), nota-se o surgimento de bandas na região de 668 a 966 cm^{-1} . Essas bandas foram atribuídas às vibrações assimétricas de Cr-O-Cr presente no íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (THANGAGIRI *et al.*, 2022). Essas bandas, especificamente, indicam que a sorção com o Cr(VI) ocorreu de forma efetiva. Estas diferenças entre os espectros têm provável influência do processo de sorção ao qual o material CP2 é submetido. Considerando a formação de ligações químicas entre as espécies de Cr e

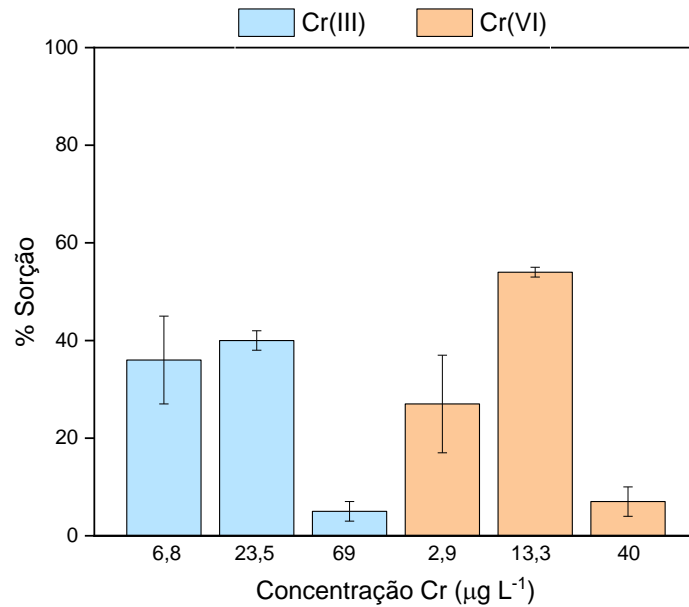
os grupamentos químicos superficiais, essas interações podem fazer com que os modos rotacionais e vibracionais dos grupos moleculares e ligações químicas entre átomos dos grupos analisados pela técnica FTIR sejam diferentes. Dessa forma são visualizados deslocamentos de bandas, alterações de formato e até mesmo ausência das mesmas (PAVIA; LAMPMAN; VYVYAN, 2010). Portanto, ao analisar os resultados obtidos, percebe-se que os íons hidróxido desempenham uma função importante no processo de sorção com as espécies de Cr, uma vez que este grupamento químico foi o que mais sofreu alterações nos espectros.

Esses resultados obtidos na análise espectrofotométrica de FTIR estão de acordo com o que é relatado na literatura. Zhao *et al.* (2021) realizaram ensaios de sorção de Cr(VI) com hidrogel de ferro-alginato e biochar, e obtiveram espectros FTIR de cada material (individual e incorporado) antes e após sorção. Eles observaram modificações nos grupos OH e CHO (carbonila de aldeído) e concluíram que estes grupamentos podem doar elétrons para o Cr(VI), sendo oxidados a carboxila (COOH) e reduzido a Cr(III), respectivamente. Além disso, os autores relatam que a complexação da superfície com Cr(VI) e Cr(III) pode ocorrer, por meio de troca iônica, devido à presença do grupo carboxila. No material do presente estudo (CP2) não foi detectada a presença de carbonilas, dessa forma o processo de sorção com Cr pode ser atribuído à presença do grupo OH.

5.5.3 Compósito de Biochar 3,3% e Agarose 2,0% (CP3)

Os experimentos de sorção com o CP3 foram realizados da mesma maneira que para o CP2, e os resultados obtidos estão presentes na Figura 21.

Figura 21. Estudo da influência da concentração de espécies de cromo na sorção pelo compósito CP3 em pH=7 e tempo de contato 6 h. As barras de erro representam a estimativa de desvio padrão das medidas.



Fonte: a autora.

Conforme Figura 21, as porcentagens de sorção pelo CP3 variaram de $5\pm 2\%$ a $40\pm 2\%$ para o Cr(III). As porcentagens de sorção do cromo hexavalente apresentaram variação entre $7\pm 3\%$ e $54\pm 1\%$. De modo geral, para ambas as espécies de cromo, menores porcentagens de sorção foram observadas para as maiores concentrações de cromo. Resultado similar foi observado para o CP2 (Figura 19). Comparação as porcentagens de sorção entre Cr(III) e Cr(VI) para o compósito CP3, é possível notar uma similaridade nos valores.

Para o tempo de 6h e pH 7, o processo de sorção foi mais favorável em concentrações menores de espécies de Cr, provavelmente devido à suficiência de poros disponíveis para sorção de Cr.

Ao comparar os dois compósitos, nota-se, na Figura 21, que o CP3 foi menos efetivo na sorção das menores concentrações de Cr, sendo de 36% e 27%, para Cr(III) e (VI) respectivamente. Para o CP2, nas mesmas condições, as sorções foram de 58% e 62% para Cr(III) e Cr(VI), respectivamente. Isso mostra que a proporção de biochar na composição do material também é um fator que influencia no processo de sorção. Essa característica pode estar relacionada a fatores químicos, como interação ou ligação incompleta de Cr com grupos funcionais da superfície dos materiais; ou a

fatores físicos, como a delimitação da área superficial efetiva dos materiais, ou seja, a real área em que é esperado que ocorram os processos de sorção (MENEGÁRIO *et al.*, 2010). Ao analisar as micrografias obtidas por MEV-FEG para o CP3 (Figura 14c), é possível observar parte da estrutura morfológica sem a presença de poros, o que pode estar relacionado à diminuição da capacidade de sorção pelo material.

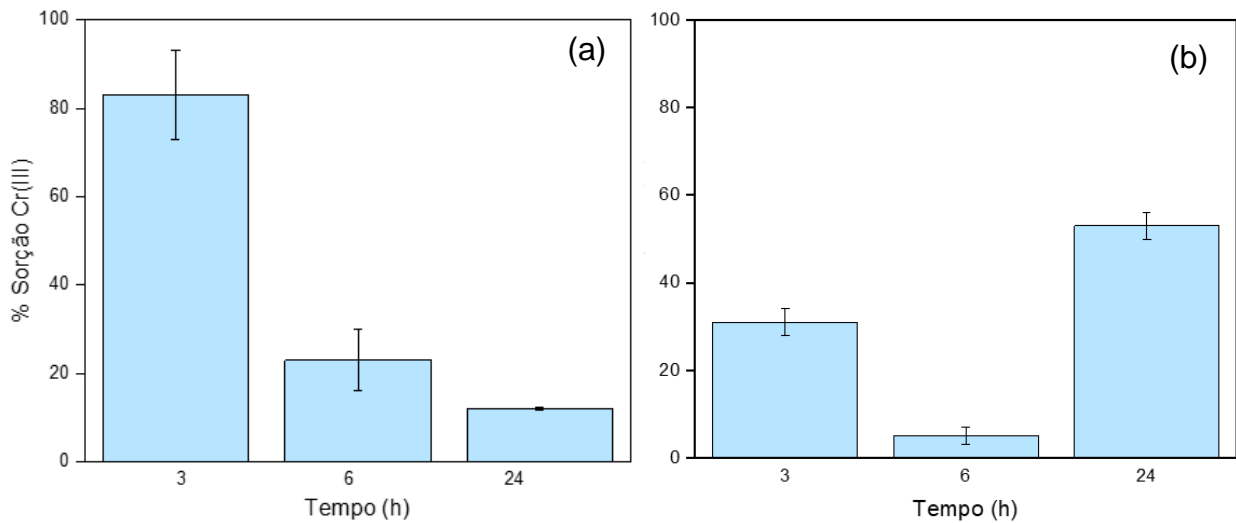
Segundo estudos descritos na literatura, com o aumento da proporção dos materiais e, conseqüentemente, com o aumento da homogeneidade da mistura, há uma tendência de aumento da eficiência do processo de sorção (COSTA; MENDONÇA; JUNIOR, 2017). Entretanto, também é relatado que a modificação na proporção dos materiais precursores faz com que o resultado de sorção/remoção de espécies metálicas pelo material compósito seja afetado (ZHAO *et al.*, 2021).

A partir dos ensaios realizados, percebe-se que os fatores concentração de Cr e a proporção do biochar no compósito influenciam na capacidade de sorção das espécies. Dessa forma, foram avaliados outros parâmetros, como o tempo de contato do compósito com as soluções de cromo, para analisar o comportamento de sorção.

5.6 ESTUDO DO TEMPO DE CONTATO DA SORÇÃO COM ESPÉCIES DE Cr

Foram realizados ensaios de sorção de Cr(III) e Cr(VI) pelos materiais CP2 e CP3. As porcentagens de sorção foram monitoradas em tempos específicos durante 24 horas. Os resultados obtidos para Cr(III) estão na Figura 22.

Figura 22. Porcentagem de sorção de Cr(III) (a) $7,7\pm 0,6 \mu\text{g L}^{-1}$ e (b) $70,9\pm 0,3 \mu\text{g L}^{-1}$, pelo compósito CP2, em pH=7 e diferentes tempos de contato. As barras de erro representam a estimativa de desvio padrão das medidas.



Fonte: a autora.

Observa-se na Figura 22a que os valores de sorção variaram entre $11,9\pm 0,3\%$ (24h) e $83\pm 10\%$ (3h). Para maior teor de cromo trivalente (Figura 22b), os valores de sorção apresentaram uma variação entre $5\pm 1\%$ (6h) e $53\pm 3\%$ (24h). Esses resultados indicam que o tempo é um fator de influência na sorção de Cr(III). Percebe-se que quanto menor é a concentração de Cr(III) em solução, menos tempo é necessário para que ocorra a interação. O inverso é observado quando a concentração de Cr(III) aumenta, uma vez que a melhor porcentagem de sorção obtida nesse experimento foi após 24 h de contato do CP2 com a solução de Cr(III). Este comportamento observado pode estar relacionadas à disponibilidade de sítios ativos para sorção, ao tipo de ligação dos grupos químicos na superfície do material com o analito, e à competição das espécies de Cr presentes em meio aquoso.

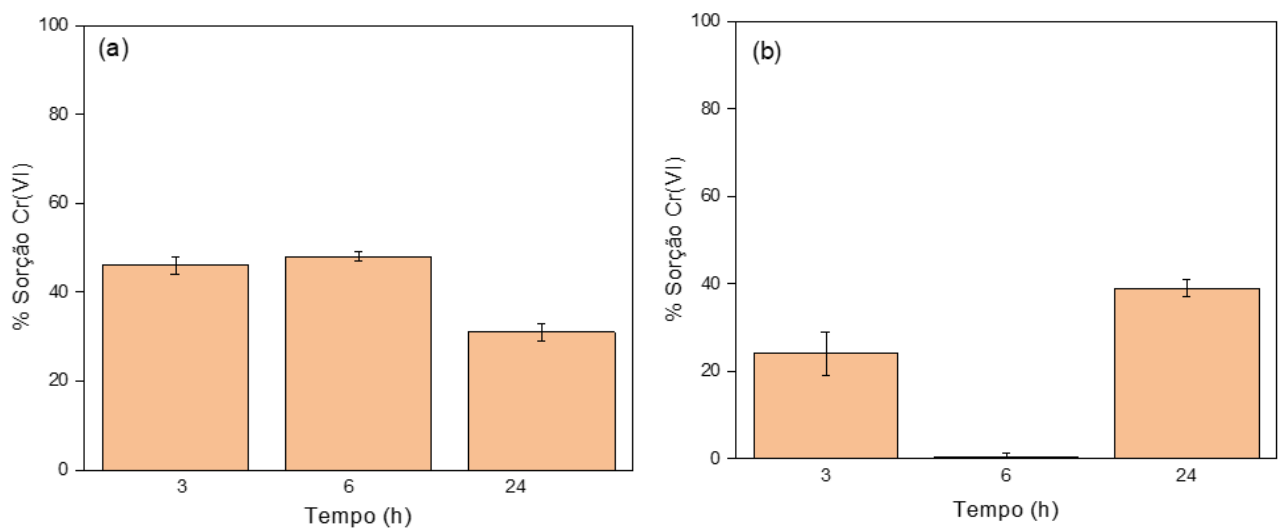
É descrito na literatura que a transferência de massa da solução para a superfície do material e a velocidade desse processo podem ser afetados por parâmetros como a concentração do analito, pH, força iônica, temperatura, agitação, e tamanho de poros (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Ao comparar os resultados das Figuras 22a e 22b para Cr(III), percebe-se que as espécies de Cr trivalente tem mais facilidade em interagir com a superfície do CP2 quando em concentrações baixas. Isso porque a disponibilidade de sítios ativos é a mesma, porém há menos espécies de Cr(III) disponíveis na solução fazendo com que o processo seja mais rápido. Diferente do que ocorre com a solução com maior

concentração de Cr(III), no qual é necessário mais tempo para que todas as espécies de Cr(III) presentes em solução aquosa interajam com os poros presentes na superfície do material (MOHAMED; MAHMOUD, 2020) .

O mesmo estudo foi realizado para o cromo hexavalente, conforme apresentado na Figura 23.

Figura 23. Porcentagem de sorção de Cr(VI) (a) $7 \pm 2,4 \mu\text{g L}^{-1}$ (b) $40,5 \pm 0,2 \mu\text{g L}^{-1}$, pelo compósito CP2, em pH=7 e diferentes tempos de contato. As barras de erro representam a estimativa de desvio padrão das medidas.



Fonte: a autora.

Ao analisar a Figura 23a nota-se que as porcentagens de sorção de Cr(VI) apresentaram acima de 30% e pequenas alterações ocorrem durante o tempo estudado. Para a Figura 23b, foi possível observar a influência do tempo na sorção de Cr(VI), devido ao aumento do teor do analito neste ensaio. Ou seja, para maior porcentagem de sorção foi necessário 24h de contato entre o sorvente e o analito.

Na literatura há relatos da variação do tempo e acompanhamento da sorção de espécies metálicas. No trabalho de Mohamed e Mahmoud (2020), os autores observaram que os valores de porcentagem aumentaram com o tempo de contato do o biochar de ervilha (*Pisum sativum*) imobilizado em hidrogel de amido com a solução contendo cromo, sendo máximo de 96% em 180 minutos, e mínimo de 70% em menos de 20 minutos. Em outro estudo, Vilela *et al.* (2018) monitoraram a remoção de Cr(VI) com hidrogel de quitosana e, em 7 e 24 h de contato com a solução de 100 mg L^{-1} Cr em pH 6,5, a capacidade de remoção aumentou de aproximadamente 22% para 38%.

O estudo do tempo de contato também foi feito com o compósito CP3. Os valores de porcentagem de sorção em relação ao tempo estão presentes na Tabela 7.

Tabela 7. Porcentagem de sorção de Cr(III) e Cr(VI) pelo compósito CP3, em pH=7 e diferentes tempos de contato.

Tempo de Contato (h)	Concentração Cr(III) $\mu\text{g L}^{-1}$		Concentração Cr(VI) $\mu\text{g L}^{-1}$	
	7,7 \pm 0,6	70,9 \pm 0,3	7 \pm 2,4	40,5 \pm 0,2
3	55,3 \pm 5,0	38,5 \pm 2,2	40,4 \pm 2,9	25,9 \pm 2,4
6	11,1 \pm 5,5	2,6 \pm 1,2	39,9 \pm 1,9	0,0 \pm 6,1
24	70,9 \pm 8,9	40,6 \pm 5,4	24,5 \pm 1,5	30,0 \pm 4,3

Fonte: a autora.

Analisando a Tabela 7, nota-se que este apresentou comportamento similar ao CP2, sendo que as maiores sorções de Cr(III) foram 55,5 \pm 5,0 % e 40,6 \pm 5,4%, para menor e maior concentração de Cr respectivamente, e nos tempos 3 e 24 h, respectivamente. Para a menor concentração de Cr(VI) os valores de sorção foram praticamente os mesmos em 3 e 6 h (40%), e para a maior concentração a melhor resposta de sorção foi em 24 h (30,0 \pm 4,3%).

Portanto, fica evidente que o fator tempo é mais um parâmetro que deve ser considerado ao realizar ensaios de sorção de espécies metálicas com materiais sorventes, uma vez que a variação do tempo altera as respostas obtidas. Os ensaios até o momento foram realizados de modo univariado, para avaliar a influência de vários fatores na sorção das espécies de cromo ao mesmo tempo foi realizado um estudo multivariado através de um planejamento fatorial 2³.

5.7 PLANEJAMENTO FATORIAL 2³

A partir do planejamento fatorial é possível variar mais de um fator ao mesmo tempo em um experimento em laboratório, por exemplo, e obter uma determinada resposta. A partir desse resultado, é possível prever qual é a influência das variáveis, quais efeitos são causados, e se modificações dos fatores podem afetar a resposta do experimento (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001). Além disso, pode-se avaliar a influência dos fatores avaliados nas respostas de modo individual e na forma de

interação de mais fatores, aumentando a avaliação dos resultados. Os efeitos podem ser do tipo principal, na qual é calculada a média dos efeitos do fator de interesse, nos dois níveis estabelecidos; e efeitos de interação, quando o efeito de uma variável depende do nível de outra (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

Considerando os mecanismos de sorção, existem vários fatores que podem influenciar no processo, tais como a concentração e pré-tratamento do sorvente, pH, tempo de contato, agitação, temperatura, concentração inicial da espécie química, entre outros (DAL MAGRO *et al.*, 2013), o planejamento fatorial escolhido foi o completo do tipo 2³. Sendo assim, a sorção de Cr(III) e Cr(VI) foram realizados de modo individual em pH 7, e as variáveis escolhidas foram: teor de biochar no compósito (%), concentração de Cr ($\mu\text{g L}^{-1}$) e tempo de contato (h). Os níveis estudados e a matriz do planejamento estão mostradas na Tabela 3. Os resultados obtidos no planejamento para o Cr(III) e Cr(VI) estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Resultados do Planejamento Fatorial 2³ realizado para avaliar a sorção Cr(III) e Cr(VI) com os compósitos de biochar e hidrogel de agarose (n=2).

Ensaio	X ₁	X ₂	X ₃	Sorção Cr(III) (%)	Sorção Cr(VI) (%)
1	-1	-1	-1	82,9 ± 11,0	46,5 ± 2,6
2	+1	-1	-1	54,8 ± 2,3	40,4 ± 3,4
3	-1	+1	-1	30,8 ± 3,5	24,2 ± 6,4
4	+1	+1	-1	38,5 ± 1,8	25,9 ± 3,0
5	-1	-1	+1	11,9 ± 0,0	36,5 ± 6,2
6	+1	-1	+1	0,1 ± 0,2	24,5 ± 1,0
7	-1	+1	+1	54,3 ± 2,7	38,5 ± 1,3
8	+1	+1	+1	40,6 ± 6,6	30,0 ± 5,2

Efeitos: X₁ = teor de biochar; X₂ = concentração de Cr; X₃ = tempo de contato. Fonte: a autora.

Na Tabela 8 pode-se observar que as maiores porcentagens de sorção de Cr(III) e Cr(VI) foram obtidas no ensaio 1 com valores de 82±11% e 46±2,6%, respectivamente. As variáveis do ensaio 1 foram sorvente CP2, concentração de 7,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cr e 3h de tempo de contato. Esse dado é interessante quando se propõe o material como fase ligante nos dispositivos DGT, indicando a possibilidade de realizar

medidas rápidas em águas naturais. Também é possível observar uma diferença na interação das espécies de cromo, sendo majoritária a sorção do cromo trivalente. Além de estabelecer a condição ótima para sorção de espécies de cromo para compósito de biochar e hidrogel, com o planejamento é possível avaliar os efeitos de cada variável no estudo, assim como avaliar a influência das variáveis em conjunto. A Tabela 9 mostra os valores dos efeitos calculados para os resultados obtidos no planejamento fatorial 2^3 para Cr(III) e Cr(VI).

Tabela 9. Efeitos estimados das variáveis do Planejamento Fatorial 2^3 para a sorção de Cr(III) com os compósitos de biochar e hidrogel de agarose.

Efeito	Variáveis	Efeitos \pm Erro	Efeitos \pm Erro
		Cr(III)	Cr(VI)
Médio		39,26 \pm 0,78	33,30 \pm 0,72
Principal	X ₁	-12 \pm 1,6	-6 \pm 1,4
	X ₂	4 \pm 1,6	-7 \pm 1,4
	X ₃	-25 \pm 1,6	-2 \pm 1,4
2ª ordem	X ₁ X ₂	8 \pm 1,6	3 \pm 1,4
	X ₁ X ₃	-1 \pm 1,6	-4 \pm 1,4
	X ₂ X ₃	38 \pm 1,6	11 \pm 1,4
3ª ordem	X ₁ X ₂ X ₃	-9,5 \pm 1,6	-1,1 \pm 1,4

Efeitos: X₁ = teor de biochar; X₂ = concentração de Cr; X₃ = tempo de contato.

Fonte: a autora.

Para Cr(III), os dados da Tabela 9 podem ser analisados comparando os valores dos efeitos e do erros padrão. Note-se que todos os efeitos calculados são significativos, com exceção do efeito de 2ª ordem, indicando que o teor de biochar no compósito juntamente com o tempo (X₁X₃) não influenciam na sorção de cromo trivalente. O efeito de interação de 3ª ordem foi significativo, e portanto, os efeitos principais e de segunda ordem não são importantes para a sorção do cromo trivalente. Todas as variáveis devem ser interpretadas ao mesmo tempo. O efeito de 3ª ordem estimado foi negativo, e sugere que com o aumento dos três fatores (porcentagem de biochar no compósito, concentração de Cr(III) e tempo de contato) pode ocorrer uma diminuição na resposta, nesse caso, na porcentagem de sorção de Cr(III).

Em relação aos efeitos de 2ª ordem para Cr(III), menos importante, observa-se a interação entre concentração de Cr(III) e tempo (X_2X_3) apresentaram um valor mais elevado, indicando que aumentando a concentração de Cr(III) e o tempo favorece o aumento da sorção de Cr(III). Dentre os efeitos principais, o efeito mais significativo foi o tempo. Porém, foi negativo, e mostra que com o aumento do tempo de contato, a porcentagem de sorção de Cr(III) diminui.

A Tabela 9 mostra também como as variáveis estudadas no planejamento fatorial influenciaram na sorção de Cr(VI) pelos sorventes preparados. Para Cr(VI) vários efeitos de 1ª, 2ª e 3ª ordem não foram significativos quando se compara com os valores de erro. O efeito de interação de 3ª ordem não foi significativo e os efeitos de segunda ordem indicam a interação de duas variáveis foram mais impactantes na sorção do cromo hexavalente. O efeito de interação mais significativo foi concentração de Cr e tempo (X_2X_3) e indica que com o aumento da concentração de Cr(VI) e tempo de contato melhora a resposta (porcentagem de sorção). Em relação aos efeitos principais para Cr(VI), estes impactam menos na sorção de cromo do que alguns efeitos de segunda ordem. A interpretação para o tipo de compósito (X_1) foi que o aumento de biochar no compósito diminui a sorção de Cr. O aumento da concentração de Cr(VI) (X_2) também diminuiu a retenção do Cr(VI)

Dessa forma, segundo o Planejamento Fatorial 2^3 realizado, os fatores em nível baixo são mais favoráveis, ou seja, é possível obter melhores resultados de sorção das espécies de cromo com a utilização do compósito CP2 com a menor concentração de Cr e em menor tempo de contato. Sendo assim, os demais ensaios envolvendo o estudo da influência do pH no processo sortivo foram realizados com as melhores condições sugeridas no planejamento.

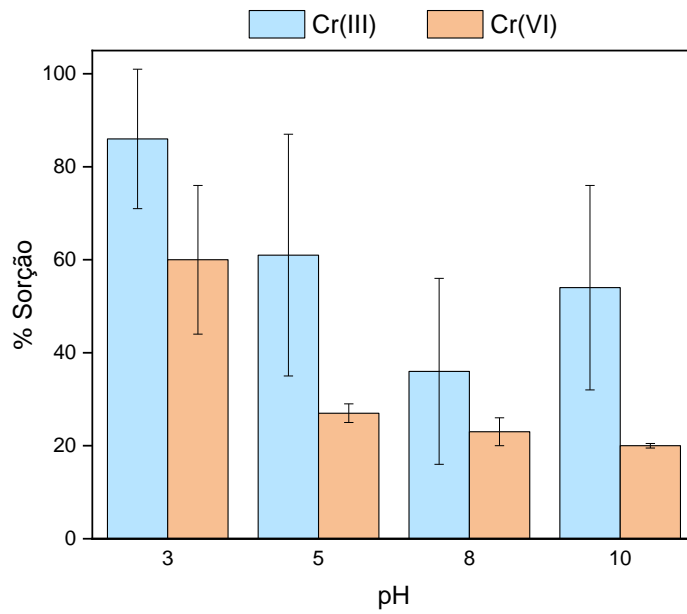
5.8 INFLUÊNCIA DO pH NA SORÇÃO DE Cr(III) E Cr(VI) NO COMPÓSITO CP2

Após a determinação das melhores condições de sorção, foram realizados ensaios com variação do pH das soluções de Cr. Os ensaios foram realizados na faixa de pH 3 a 10. Os resultados estão apresentados na Figura 24.

Sabe-se que o cromo trivalente precipita na forma de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ em valores de pH acima de 7 e concentrações a partir de $1,2 \mu\text{g L}^{-1}$, considerando a constante do produto de solubilidade do $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ($K_{\text{PS}} = 6,3 \times 10^{-31}$). Entretanto, os ensaios para

Cr(III) também foram realizados em pH 8 e 10, uma vez que o pH de algumas águas naturais pode estar dentro dessa faixa (KOTAS; STASICKA, 2000).

Figura 24. Porcentagem de sorção de Cr(III) e Cr(VI) pelo CP2 em contato com soluções de diferentes valores de pH durante 3 h.



Fonte: a autora.

A partir da Figura 24, observa-se que as maiores porcentagens de sorção de Cr(III) e Cr(VI), foram obtidas em pH = 3, sendo estas de 86% e 61%, respectivamente.

Em relação ao Cr(III), as sorções pelo CP2 em pH 3 e 5 foram estatisticamente iguais, conforme Teste t, com 95% de confiança ($t_{\text{calc}} = 0,83$; $t_{\text{tab}} = 2,45$). No caso do Cr(VI), percebe-se que com o aumento do pH há uma diminuição na capacidade de sorção pelo CP2.

Considerando a atração eletrostática como meio de interação, era de se esperar interação do Cr(III) em pH ácido, uma vez que o ponto isoelétrico do CP2 é em pH=3,7. Em relação ao Cr(VI), este se comporta como esperado ao analisar as cargas superficiais do CP2 em valores de pH elevados, sendo esta -34 mV em pH=8 (Figura 13).

Como foi possível observar, a sorção de Cr(VI) é influenciada pela variação de pH. Isso ocorre porque, quando a solução está em meio ácido, há a neutralização dos grupos negativos presentes no sorvente pelos íons hidrônio (H_3O^+) em excesso, o que facilita a sorção de Cr(VI) (THANGAGIRI *et al.*, 2022). Além disso, é possível

que ocorra a redução de Cr(VI) a Cr(III), pelo meio ser ácido e frente aos grupos contendo oxigênio e o material CP2 ser composto de carbono (ZHAO *et al.*, 2021).

Zhao *et al.* (2021) fizeram ensaios com biochar imobilizado em hidrogel de ferro-alginato, o qual apresentou remoção de Cr(VI) praticamente similar, mesmo variando o pH de 2 a 7. Entretanto, utilizando somente o biochar, a porcentagem de remoção de Cr(VI) diminuiu 70% quando o pH aumentou de 2 para 4, e permaneceu constante após pH > 4.

Dal Magro *et al.* (2013) realizaram a remoção de Cr(VI) pela biomassa inativa da microalga *Spirulina platensis* em pH 5, e o resultado obtido foi em média 61%, igual ao obtido no presente trabalho, porém em pH 3.

Em outro estudo envolvendo biochar encapsulado em hidrogel para remoção de Cr(VI), os autores utilizaram o biochar de ervilha (*Pisum sativum*) imobilizado em hidrogel de amido. O material adsorvente preparado apresentou porcentagem de sorção máxima (91%) quando o pH da solução foi ajustado a 1. Entretanto, a capacidade de sorção diminuiu com o aumento de pH, sendo de 27% em pH > 4 (MOHAMED; MAHMOUD, 2020).

Dessa forma, pode-se concluir que o pH é um parâmetro que influencia no processo de sorção das espécies de Cr, visto que a eficiência do mecanismo é alterada com a variação do pH.

O compósito CP2 apresentou características interessantes em relação à sorção das espécies de Cr(III) e Cr(VI), uma vez que interagiu com ambas nos ensaios realizados com as soluções individuais. Essa observação é relevante pois diferencia o material proposto para a fase ligante do dispositivo DGT (CP2) do material convencional comercializado (resina Chelex-100), devido à resina ligante interagir somente com as espécies de cromo trivalente. Dessa forma, foram realizados ensaios de dessorção de Cr com o compósito CP2, com o objetivo de estudar o mecanismo completo de interação (sorção e dessorção) do material CP2 com as espécies de Cr.

5.9 ENSAIOS DE DESSORÇÃO DE Cr

Os ensaios de dessorção envolvem a liberação das espécies sorvidas pelos materiais em estudo para a fase aquosa. Visando a aplicação dos compósitos em dispositivos DGT, é fundamental que a capacidade de sorção, assim como de

dessorção sejam satisfatórias, possibilitando a reutilização dos materiais sólidos para novos experimentos.

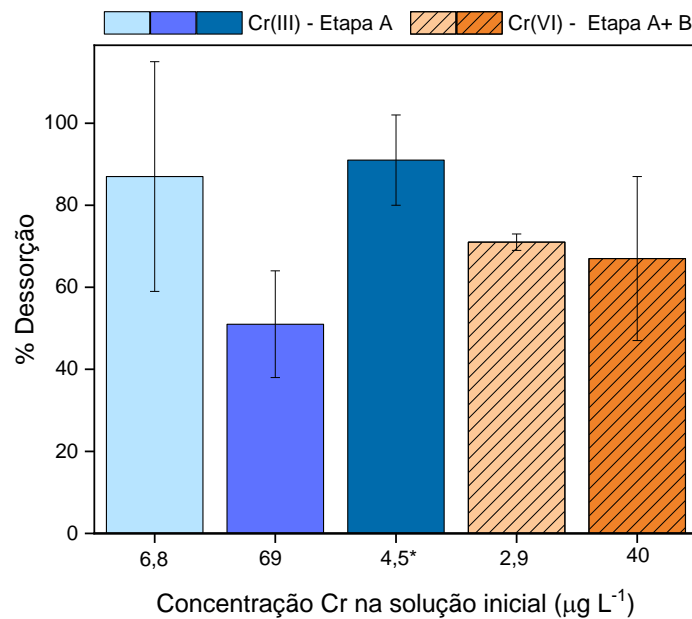
Na literatura, alguns estudos relatam o uso de diversos extratores, como exemplo sais ($MgCl_2$, $CaCl_2$) e ácidos (HCl, HNO_3), entre outras substâncias para a dessorção da fase ligante do DGT (ANJOS, 2010), e normalmente são utilizadas soluções ácidas para a dessorção de espécies metálicas de materiais sorventes (MOHAMED; MAHMOUD, 2020; ZHAO *et al.*, 2021).

No presente trabalho, optou-se pelo uso de HNO_3 1 mol L^{-1} , devido ao seu amplo uso como extrator para diferentes fases ligantes empregadas nos dispositivos DGT, como citado na literatura (ANJOS; ABATE; GRASSI, 2016).

Os compósitos CP2 e CP3 foram avaliados após a sorção das espécies de cromo e apresentaram comportamentos similares na dessorção. Por isso, foram escolhidos para serem apresentados os resultados de dessorção ácida obtidos para Cr(III) e Cr(VI) pelo material CP2, pois foi o material com resultados mais elevados de porcentagem de sorção.

A dessorção de Cr(III) foi suficiente com apenas uma etapa, enquanto para o Cr(VI) foram necessárias duas etapas de dessorção (A e B), ou seja, o tempo de contato foi de 48 h, com troca da solução ácida em 24 h. Ao final, foi considerada a somatória das porcentagens de dessorção em cada etapa (A e B) para obter o valor total da dessorção de Cr(VI). Os dados de porcentagem de dessorção de Cr obtidos estão apresentados na Figura 25.

Figura 25. Porcentagem de dessorção de Cr(III) e Cr(VI) com HNO₃ 1 mol L⁻¹ pelo CP2, após sorção de diferentes concentrações de Cr.



* Ensaio de sorção com Cr(III) 4,5 µg L⁻¹ em pH 3, os demais ensaios em pH 7.
Fonte: a autora.

A partir da Figura 25 pode-se notar que a dessorção ocorreu de maneira diferente para as espécies de Cr(III) e (VI), uma vez que foram necessárias duas etapas para extrair o Cr(VI) sorvido no material, enquanto que para Cr(III) apenas uma etapa de dessorção foi suficiente. Para o Cr(III) observa-se que nas menores concentrações, a porcentagem de dessorção foi superior a 80%. No caso do Cr(VI), mesmo na segunda etapa de dessorção, as porcentagens obtidas foram ligeiramente menores quando comparado ao cromo trivalente.

Como citado, este comportamento também foi observado na dessorção com os demais materiais (BC, HA, CP3), onde Cr(III) apresentou maior facilidade em ser extraído do material, nas condições estabelecidas, quando comparado ao Cr(VI).

Tal observação pode estar relacionada à forma de interação das espécies com o material sorvente, a qual nesse caso mostrou ser diferente. Pode-se sugerir que o processo de interação de Cr(VI) com o material em estudo é por meio de ligações químicas fortes (DAL MAGRO *et al.*, 2013), levando à formação de complexos estáveis, uma vez que é necessário mais tempo de contato com a solução ácida para que ocorra liberação das espécies de Cr em meio aquoso, Diferente do Cr(III), no qual os possíveis complexos formados na etapa da sorção são menos

estáveis e então dissociam-se, tornando a etapa de dessorção dessa espécie mais fácil.

Devido a essa significativa diferença de dessorção entre Cr(III) e Cr(VI), pode-se dizer que a análise de especiação química ocorre na etapa de extração das espécies que foram previamente retidas no material. Isso foi observado em outras situações, como nas diferentes concentrações de um mesmo estado de oxidação de Cr, pois a sorção e dessorção nesses casos não ocorreram da mesma forma; na interação de Cr(III) e de Cr(VI) com os materiais sorventes, que apresentaram valores de sorção diferentes; nos comportamentos de Cr(III) e Cr(VI) em valores de pH variados; e por fim, na dessorção ácida, com a perceptível dificuldade em dessorver Cr(VI) nas mesmas condições de tempo que o Cr(III).

Na literatura, são relatados estudos utilizando diversos métodos para especiação química e variadas substâncias como extratores. No trabalho de Menegário *et al.* (2010), os autores utilizaram dispositivos DGT convencionais e modificados com agarose e substrato biológico para recuperar espécies de cádmio. Os resultados após dessorção com HNO_3 1 mol L^{-1} variaram entre 92 e 112%.

Pan *et al.* (2015) utilizaram HNO_3 como extrator de espécies metálicas da fase ligante de dispositivos DGT, variando sua concentração de 0,5 a 3 mol L^{-1} . O melhor resultado obtido para dessorção de Cr(VI) foi utilizando HNO_3 na concentração 1 mol L^{-1} , o qual foi de 71,2%.

Zhao *et al.* (2021) fizeram a sorção de Cr(VI) com biochar imobilizado em hidrogel de ferro-alginato e, posteriormente na fase da dessorção, utilizaram como extrator HCl 1,5 mol L^{-1} . Os autores constataram que após o processo de dessorção houve uma predominância de espécies de Cr(III) na solução sobrenadante, indicando que um dos processos ocorridos durante o ensaio foi a redução das espécies de Cr(VI) para Cr(III).

A partir de todos os ensaios realizados e resultados obtidos, ficou evidente que os materiais em estudo, principalmente o CP2, têm capacidade para interagir com as espécies de Cr, de forma que ocorra a sorção e dessorção das espécies metálicas em meio aquoso.

6 CONCLUSÃO

A partir dos estudos e ensaios realizados no presente trabalho, foram obtidos materiais sorventes com capacidade para sorção de espécies de cromo. O biochar da casca de pinhão apresentou percentual de rendimento similar a outros biocarvões citados na literatura. Além disso, o biochar foi imobilizado no hidrogel de agarose, de forma que o compósito preparado mostrou-se robusto e de fácil manuseio.

Os materiais sorventes biochar (BC) e hidrogel de agarose (HA) apresentaram grupos funcionais característicos, visualizados a partir de espectros de infravermelho. No caso dos compósitos de agarose e biochar CP2 e CP3 foram observadas alterações dos picos de FTIR, indicando que houve a modificação química no momento da imobilização do biochar no hidrogel de agarose.

Todos os materiais em estudo apresentaram cargas superficiais negativas, indicando que a superfície do material é formada por espécies carregadas negativamente, e que podem favorecer a sorção eletrostática de espécies químicas positivas, como as espécies de Cr(III). Em relação ao pH do ponto isoelétrico, este seguiu a ordem $BC < CP2 < CP3 < HA$.

Por meio das imagens obtidas por MEV, foram observadas as estruturas morfológicas dos compósitos preparados, os quais apresentaram poros em formato folhoso, com paredes finas e interligados formando canais.

O preparo de amostra foi um fator importante observado nas técnicas de caracterização dos compósitos. Isso porque a área superficial dos compósitos, determinada por fisisorção de nitrogênio pelo método BET e BJH, não foi conclusiva e novos ensaios devem ser feitos, além das diferenças observadas nos espectros de FTIR em relação aos diferentes preparos de amostra.

Em relação aos ensaios de sorção, os materiais estudados, principalmente o compósito CP2, se mostraram capazes de interagir com as espécies de cromo em meio aquoso, sendo observadas diferenças de sorção ao variar a concentração inicial de Cr, a forma de uso do biochar, o pH e o tempo de contato do material com a solução.

Finalmente, é possível concluir que a dessorção ácida das espécies de cromo foi a etapa determinante de que o CP2 tem grande potencial para ser utilizado em análises de especiação química, devido à sua diferente interação com cromo trivalente e hexavalente.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Pretende-se realizar análises de caracterização do compósito CP2, como análise termogravimétrica, taxa de intumescimento do hidrogel e novos ensaios para estimar a área superficial do material. Além disso, pretende-se aplicar o compósito como fase ligante no dispositivo DGT e testá-lo em soluções de cromo trivalente e hexavalente. Após avaliar o desempenho do dispositivo e validar o método de quantificação de espécies de cromo, o dispositivo DGT modificado deve ser aplicado em amostras ambientais.

REFERÊNCIAS

- AGARWAL, Ankita; UPADHYAY, Utkarsh; SREEDHAR, I.; SINGH, Satyapaul A.; PATEL, Chetan M.. A review on valorization of biomass in heavy metal removal from wastewater. **Journal Of Water Process Engineering**, [S.L.], v. 38, p. 1-25, dez. 2020. Elsevier BV.
- Agilent Technologies, Inc. 2016. 1. Building. Better Science. Agilent and You. **Fundamentals of Molecular Spectroscopy: Hardware. For teaching purpose only**. AGILENT TECHNOLOGIES. Espectrômetros Agilent AA 240/280 Series. Setembro, 2013. Acesso em: 15 dez. 2021.
- AHARCHAOU, I. *et al.* Bioaccumulation and subcellular partitioning of Cr(III) and Cr(VI) in the freshwater green alga *Chlamydomonas reinhardtii*. **Aquatic Toxicology**, v. 182, p. 49 - 57, 2017.
- ANDERSON, R. A.; MERTZ, W. Glucose tolerance factor: an essential dietary agent. **Trends In Biochemical Science**, v. 12, p. 277-279. 1977.
- ANJOS, V. E. dos. **Desenvolvimento e Avaliação de Sensores Baseados em Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração (DGT) para o Estudo da Especificação de Metais em Águas Naturais**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Paraná, 2010.
- ANJOS, V. E. dos.; ABATE, G.; GRASSI, M. T. Comparação da labilidade de metais empregando voltametria, Difusão Em Filmes Finos Por Gradiente De Concentração (DGT) e modelo computacional. **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1307-1312. 2010.
- ANJOS, V. E.; ABATE, G.; GRASSI, M. T. Determination of labile species of As(V), Ba, Cd, Co, Cr(III), Cu, Mn, Ni, Pb, Sr, V(V), and Zn in natural waters using diffusive gradients in thin-film (DGT) devices modified with montmorillonite. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 409, n. 7, p. 1963-1972. 2016.
- AOAC, Association of Official Analytical Chemists. **Guidelines for Single Laboratory Validation of Chemical Methods for Dietary Supplements and Botanicals**. 2002. p. 11-29. Acesso em: 15 dez. 2021.
- BABY, R.; SAIFULLAH, B.; HUSSEIN, M. Z. Carbon Nanomaterials for the Treatment of Heavy Metal-Contaminated Water and Environmental Remediation. **Nanoscale Research Letters**, v. 14, n. 1, p. 1-17. 2019.
- BADSHA, M. A. H. *et al.* Role of surface functional groups of hydrogels in metal adsorption: From performance to mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 408, p. 1-23, 2021
- BARROS NETO, B. D.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos pesquisa e desenvolvimeno na ciência e na indústria**. 2001.
- BRASIL, J. L. *et al.* Statistical design of experiments as a tool for optimizing the batch conditions to Cr(VI) biosorption on *Araucaria angustifolia* wastes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 133, p. 143-153. 2006.
- BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Elementos do RETP**. 2013. Disponível em: <https://antigo.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/residuos-perigosos/registro-de-emissoes-e-transferencia-de-poluente/elementos.html>. Acesso em: 15 dez. 2021.

CALLISTER JUNIOR, William D.. Compósitos. In: CALLISTER JUNIOR, William D.. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 5. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2002. Cap. 17, p. 358.

CAO, L.; LI, N. Activated-carbon-filled agarose hydrogel as a natural medium for seed germination and seedling growth. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 177, p. 383-391. 2021.

CHOSTAK, C. L. *et al.* Dispositivos DGT modificados com materiais alternativos para uso na especiação de elementos traço. **Química Nova**, v. 38, n. 3 p. 356-363. 2015.

COLAÇO, C. D. *et al.* Coeficientes de difusão de metais em materiais não convencionais (agarose e acetato de celulose) usados na técnica de Difusão Em Filmes Finos Por Gradientes De Concentração. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1360-1364. 2012.

COSTA, D. A.; MENDONÇA, R. H.; JUNIOR, M. M. Avaliação da remoção de cromo (III) por materiais compósitos porosos adsorventes de PE-g-MA, fibra de coco e quitosana, usando planejamento experimental. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 22, n. 6, p. 1203-1213. 2017.

DAL MAGRO, C. *et al.* BIOSORÇÃO PASSIVA DE CROMO (VI) ATRAVÉS DA MICROALGA *Spirulina platensis*. **Química Nova**, v. 36, n. 8, p. 1139-1145. 2013.

DGT RESEARCH. **Background and Theory of the DGT Passive Sampler: for measurements in waters, soils and sediments**. Disponível em: <https://www.dgtresearch.com/>. Acesso em: 21 dez. 2021.

EL-HEFIAN, E. A. *et al.* Preparation and Characterization of Chitosan/Agar Blended Films: Part 1. Chemical Structure and Morphology Evaluation of Biochemical Parameters and Trace Elements in Type-2 Diabetic Patients. View project. **E-Journal of Chemistry**, v. 9, n. 3, p. 1431-1439, 2012.

ELNOUR, A. Y. *et al.* Effect of pyrolysis temperature on biochar microstructural evolution, physicochemical characteristics, and its influence on biochar/polypropylene composites. **Applied Sciences**, v. 9, n. 6, p. 1-20, 2019.

EL-SAYED, Hanan E. M.; EL-SAYED, Mayyada M. H.. Assessment of Food Processing and Pharmaceutical Industrial Wastes as Potential Biosorbents: a review. **Biomed Research International**, v. 2014, p. 1-24, 2014

EMBRAPA. **Araucária: particularidades, propagação e manejo de plantios**. Brasília, p. 1-159. 2017. Disponível em: <http://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/handle/item/14>. Acesso em: 10 jan. 2022.

ERNSTBERGER, H.; ZHANG, H.; DAVISON, W. Determination of chromium speciation in natural systems using DGT. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 373, p. 873-879, 2002.

FERREIRA, A. O Impacto do Crômio nos Sistemas Biológicos. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 572-578. 2002.

G1 PR (Curitiba). **Safra de pinhão terá redução em 2020 no Paraná, diz departamento**. Disponível em: <https://g1.globo.com/pr/parana/caminhos-do-campo/noticia/2020/05/01/safra-de-pinhao-tera-reducao-em-2020-no-parana-diz-departamento.ghtml>. Acesso em: 10 jan. 2022.

- GARCIA, R. B. *et al.* Preparation and Structural Characterization of O-Acetyl Agarose with Low Degree of Substitution. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 3, p. 155-161. 2000.
- GEISLER, C.-D.; SCHMIDT, D. An Overview of Chromium in the Marine Environment. **Mitteilungen**, v. 44, p. 185-196. 1992.
- GHAFFAR, A.; ZHU, X.; CHEN, B. Biochar composite membrane for high performance pollutant management: Fabrication, structural characteristics and synergistic mechanisms. **Environmental Pollution**, v. 233, p. 1013-1023. 2018.
- GIACOMNI, F. *et al.* Importância da determinação do ponto de carga zero como característica de tingimento de fibras proteicas. **Revista Materia**, v. 22, n. 2, 2017.
- GLOEDEN, E. **Áreas contaminadas**. 2021. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/documentacao/manual-de-gerenciamento-de-areas-contaminadas/introducao-ao-gerenciamento-de-areas-contaminadas/conceituacao/>. Acesso em: 15 dez. 2021.
- GOGOI, N. *et al.* Carbon dots rooted agarose hydrogel hybrid platform for optical detection and separation of heavy metal ions. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 5, p. 3058-3067, 2015.
- GÓIS, N. **Assembleia Legislativa do Estado do Paraná**. Disponível em: <https://www.assembleia.pr.leg.br/comunicacao/noticias/esta-aberta-e-temporada-de-pinhao-mas-cuidados-com-a-araucaria-devem-ser-redobrados>. Acesso em: 30 jun. 2022.
- GOKHALE, S. V. *et al.* Modeling of chromium (VI) biosorption by immobilized *Spirulina platensis* in packed column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 735-743, 2009.
- GONTIJO, E. S. J.; MONTEIRO, A. S. C.; ROSA, A. H. Metal and metalloid speciation in aquatic environments: Concepts, techniques and applications. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 5, p. 1910-1929, 2017.
- HAGENDORFER, H.; GOESSLER, W. Separation of chromium(III) and chromium(VI) by ion chromatography and an inductively coupled plasma mass spectrometer as element-selective detector. **Talanta**, v. 76, n. 3, p. 656-661. 2008.
- HAMILTON, E. M. *et al.* Chromium speciation in foodstuffs: A review. **Food Chemistry**, v. 250, p. 105-112. 2018.
- HONG, M. *et al.* Effect mechanism of biochar's zeta potential on farmland soil's cadmium immobilization. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 19, p. 19738-19748. 2019.
- HOUGHTON, R. A. Biomass. **Encyclopedia of Ecology**, p. 448-453. 2008.
- HUANG, J. *et al.* A modified DGT technique for the simultaneous measurement of dissolved inorganic nitrogen and phosphorus in freshwaters. **Analytica Chimica Acta**, v. 988, p. 17-26, 2017.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção de Pinhão**. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/pinhao/>. Acesso em: 30 jun. 2022.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. **DOQ-CGCRE-008: ORIENTAÇÃO SOBRE VALIDAÇÃO DE MÉTODOS DE ENSAIOS QUÍMICOS**. Rev. 02. Rio de Janeiro: Divisão de Credenciamento de Laboratórios (DICLA), 2007. 24 p.

IUPAC. **Guidelines for Terms Related to Chemical Speciation and Fractionation of Elements**. v. 72, n. 8, p. 1453-1470. 2000.

IUPAC. **Thin Films Including Layers: Terminology in Relation to their Preparation and Characterization**. v. 66, n. 8, p. 1667-1738. 1994.

JINDO, K. *et al.* Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues. **Biogeosciences**, v. 11, n. 23, p. 6613-6621, 2014.

KALINKE, C. **Biochar Quimicamente Ativado: Obtenção, Caracterização e Aplicação no Desenvolvimento de Sensores Eletroquímicos**. 2019. 218 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2019.

KALINKE, C. *et al.* State-of-the-art and perspectives in the use of biochar for electrochemical and electroanalytical applications. **Green Chemistry**, v. 23, n. 15, p. 5272-5301. 2021.

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

KUMAR, V. *et al.* Global evaluation of heavy metal content in surface water bodies: A meta-analysis using heavy metal pollution indices and multivariate statistical analyses. **Chemosphere**, v. 236, p. 1-14, 2019.

LADEIRA, A. *et al.* Especificação Química e sua Importância nos Processos de Extração. **Química Nova na Escola**, v. 8, p. 18-23. 2014.

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*)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, 2016.

LIMA, R. DE L. S. *et al.* Curvas de acúmulo de nutrientes em frutos e exportação pela colheita de sementes e cascas de pinhão manso. **SEMINA: Ciências Agrárias**, v. 35, n. 6, p. 3003-3014, 2014.

LIMA-TENÓRIO, M. K. *et al.* Water transport properties through starch-based hydrogel nanocomposites responding to both pH and a remote magnetic field. **Chemical Engineering Journal**, v. 259, p. 620-629, 2015.

MALVERN PANALYTICAL. **Potencial Zeta**. Disponível em: <https://www.malvernpanalytical.com/br/products/measurement-type/zeta-potential>. Acesso em: 24 jan. 2022.

MARONEZI, V. *et al.* Removal mechanisms of chromium(VI) from the soil by interaction between organic matter and iron(III). **Revista do Instituto Geológico**, v. 40, n. 2, p. 17-33. 2019.

- MARRUGO-MADRID, S. *et al.* Diffusive gradients in thin films for the measurement of labile metal species in water and soils: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, n. 5, p. 3761-3788. 2021.
- MARTINELLI, G.; MORAES, M. A. **Livro Vermelho da Flora do Brasil**. Rio de Janeiro, p. 185-195. 2013.
- MASINDI, V.; MUEDI, K. L. Environmental Contamination by Heavy Metals. **Heavy Metals**. 2018.
- MATTOS, B. D.; LIMA, I.; MAGALHÃES, W. L. E. Compósitos Poliméricos Preparados com Casca de Pinhão. In: ENCONTRO NORDESTE DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE POLÍMEROS, 3., 2016, Colombo. **Anais do 3o. Encontro Nordeste de C&T de Polímeros**. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2016. v. 1, p. 77-79.
- MAYER, H. K.; FIECHTER, G. Electrophoretic techniques. **Comprehensive Analytical Chemistry**, v. 60, p. 251-278, 2013.
- MENEGÁRIO, A. A. *et al.* Use of *Saccharomyces cerevisiae* immobilized in agarose gel as a binding agent for diffusive gradients in thin films. **Analytica Chimica Acta**, v. 683, n. 1, p. 107-112. 2010.
- MERTZ, W. Chromium. **Biological Trace Element Research**, v. 32, p. 3-8. 1992.
- MOHAMED, A. K.; MAHMOUD, M. E. Nanoscale *Pisum sativum* pods biochar encapsulated starch hydrogel: A novel nanosorbent for efficient chromium (VI) ions and naproxen drug removal. **Bioresource Technology**, v. 308, p. 1-12 2020.
- NAIME, R. **Águas superficiais e subterrâneas e meio ambiente**. 2014. Disponível em: <https://www.ecodebate.com.br/2014/06/10/aguas-superficiais-e-subterraneas-e-meio-ambiente-artigo-de-roberto-naime/>. Acesso em: 15 dez. 2021.
- NARTEY, O. D.; ZHAO, B. Biochar preparation, characterization, and adsorptive capacity and its effect on bioavailability of contaminants: An overview. **Advances in Materials Science and Engineering**. v. 2014, p. 1-12, 2014.
- NASCIMENTO, A. L. C. S. *et al.* Thermal behavior of glycolic acid, sodium glycolate and its compounds with some bivalent transition metal ions in the solid state. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 130, n.3, p. 1463-1472. 2017.
- NASCIMENTO, R. F. *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais** / Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p. : il. ; 21 cm. (Estudos da Pós - Graduação). ISBN: 978-85-7485-186-0
- NEBES, E. M. **Produção de carvão ativado a partir da casca de sementes de pinhão da *Araucária angustifolia***. Monografia (Licenciatura em Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2019.
- PAN, Y. *et al.* Novel Speciation Method Based on Diffusive Gradients in Thin-Films for in Situ Measurement of CrVI in Aquatic Systems. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 24, p. 14267-14273. 2015.
- PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. Tradução da 4ª ed. norte-americana. Cengage Learning, 2010.

QUANTACHROME INSTRUMENTS. **NOVAtouch® Overview**. Disponível em: https://www.quantachrome.com/pdf_brochures/novatouch_rev1.pdf. Acesso em: 12 ago. 2022.

RAKHUNDE, R.; DESHPANDE, L.; JUNEJA, H. D. Chemical Speciation of Chromium in Water: A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 7, p. 776-810. 2012.

SANTOS, C. A. F. dos. **Preparo de biocarvões a partir da biomassa de casca de pinhão para sorção de espécies de cromo em solução aquosa**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2021.

SANTOS, F. A. *et al.* Treatment of effluent from galvanoplasty by biosorption of chromium and iron with cone scales from the *Araucaria angustifolia* Marçal Jose Rodrigues Pires Marlize Cantelli. **Revista Escola de Minas**, v. 64, n. 4, p. 499-504, 2011.

SCHMITE, B. D. F. P. *et al.* In vitro bioaccessibility of Al, Cu, Cd, and Pb following simulated gastro-intestinal digestion and total content of these metals in different Brazilian brands of yerba mate tea. **Food Chemistry**, v. 281, 2019.

SÉBY, F.; VACCHINA, V. Critical assessment of hexavalent chromium species from different solid environmental, industrial and food matrices. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 104, p. 54-68, 2018.

SHAO, J. *et al.* Self-Healing Hydrogel of Poly (Vinyl Alcohol)/Agarose with Robust Mechanical Property. **Starch Journal**, v. 71, p. 1-10, 2019.

SKOOG, A. D. *et al.* **Fundamentos de Química Analítica**, Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo - SP, 2006.

THANGAGIRI, B. *et al.* Removal of hexavalent chromium by biochar derived from *Azadirachta indica* leaves: Batch and column studies. **Chemosphere**, v. 286, p. 1-16, 2022.

US EPA - U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 1669: Sampling Ambient Water for Trace Metals at EPA Water Quality Criteria Levels**. [S.l.]. 1996.

VILELA, P. B. *et al.* Adsorption and removal of chromium (VI) contained in aqueous solutions using a chitosan-based hydrogel. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 28, p. 28481-28489, 2019.

WALKER, D. B. *et al.* Surface Water Pollution. **Environmental and Pollution Science**, v. 16, p. 261-292, 2019.

WEI, D. *et al.* Fully physical double network hydrogels with high strength, rapid self-recovery and self-healing performances. **Polymer Testing**, v. 69, p. 167-174, 2018.

XIANG, W. *et al.* Biochar technology in wastewater treatment: A critical review. **Chemosphere**, v. 252, p. 1-14, 2020.

XIAO, X. *et al.* Insight into Multiple and Multilevel Structures of Biochars and Their Potential Environmental Applications: A Critical Review. **Environmental Science and Technology**, v. 52, n. 9, p. 5027-5047, 2018.

XIAO, Y. *et al.* Pretreatment, modification and applications of sewage sludge-derived biochar for resource recovery- A review. **Chemosphere**, v. 287, p. 1-17, 2022.

ZHANG, H.; DAVISON, W. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. **Nature**, v. 367, p. 546-548. 1994.

ZHANG, H.; DAVISON, W. Performance Characteristics of Diffusion Gradients in Thin Films for the in Situ Measurement of Trace Metals in Aqueous Solution. **Analytical Chemistry**, v. 67, n. 19, p. 3391-3400, 1995.

ZHAO, C. *et al.* Preparation of biochar-interpenetrated iron-alginate hydrogel as a pH-independent sorbent for removal of Cr(VI) and Pb(II). **Environmental Pollution**, v. 287, p. 1-8, 2021.

ZHENG, C. *et al.* Application of biochars in the remediation of chromium contamination: fabrication, mechanisms, and interfering species. **Journal of Hazardous Materials**, v. 407, p. 1-16, 2021.

ZHOU, G. *et al.* Rapid and efficient treatment of wastewater with high-concentration heavy metals using a new type of hydrogel-based adsorption process. **Bioresource Technology**, v. 219, p. 451-457, 2016.