

# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

# **LUCAS DOS SANTOS LIMA**

# APLICAÇÃO DE BIOCARVÃO DE AGUAPÉ (EICHHORNIA CRASSIPES) E DERIVADOS DE GRAFENO PARA ADSORÇÃO DE Cr(VI) EM SOLUÇÃO AQUOSA

APPLICATION OF BIOCHAR FROM AGUAPE (EICHHORNIA CRASSIPES) AND GRAPHENE DERIVATIVES FOR ADSORPTION OF Cr(VI) FROM AQUEOUS SOLUTION





# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

# **LUCAS DOS SANTOS LIMA**

# APLICAÇÃO DE BIOCARVÃO DE AGUAPÉ (EICHHORNIA CRASSIPES) E DERIVADOS DE GRAFENO PARA ADSORÇÃO DE Cr(VI) EM SOLUÇÃO AQUOSA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Sergipe, para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Eliana Midori Sussuchi Coorientador: Prof. Dr. Jefferson Arlen Freitas

# APPLICATION OF BIOCHAR FROM AGUAPE (EICHHORNIA CRASSIPES) AND GRAPHENE DERIVATIVES FOR ADSORPTION OF Cr(VI) FROM AQUEOUS SOLUTION

Master dissertation presented to the Graduate Program in Chemistry of the Federal University of Sergipe to obtain MSc. in Chemistry.



#### i

# FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Lima, Lucas dos Santos

L732a

Aplicação de biocarvão de aguapé (eichhornia crassipes) e derivados de grafeno para adsorção de Cr(VI) em solução aquosa = Application of biochar from aguape (eichhornia crassipes) and graphene derivatives for adsorption of Cr(VI) from aqueous solution / Lucas dos Santos Lima ; orientador Eliana Midori Sussuchi. – São Cristóvão, SE, 2021.

136 f.: il.

Dissertação (mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2021.

1. Química. 2. Biocarvão. 3. Carbono ativado. 4. Adsorção. I. Sussuchi, Eliana Midori, orient. II. Título.

**CDU 54** 



### SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE Programa de Pós-Graduação em Química PPGQ



### **FOLHA DE APROVAÇÃO**

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Lucas dos Santos Lima apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 10/12/2021.

Prof. <sup>a</sup> Dr. <sup>a</sup> Eliana Midori Sussuchi Departamento de Química - UFS

Eliona Miolore Sussuchi

Prof. Dr. José Diogo de Lisboa Dutra Departamento de Química- UFS

Prof. Dr. Armindo Santos

Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN

#### RESUMO

Estudos que aplicam biocarvão como material adsorvente de contaminantes presentes no meio ambiente são crescentes e promissores, principalmente devido ao apelo ambiental no aproveitamento desse material carbonáceo. Neste trabalho, foram utilizadas amostras de biocarvão e derivados de grafeno como adsorventes de íons Cr(VI) em meio aquoso. As amostras de biocarvão foram obtidas a partir da pirólise da biomassa de Aquapé (Eichhornia crassipes) a 500 °C, formando o biocarvão B5. Posteriormente foi submetido ao processo de ativação com ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), resultando na formação do biocarvão ativado B5AT. As amostras dos derivados de grafeno, conhecidos como óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO), foram sintetizadas a partir do grafite. Um material híbrido também foi formado utilizando biocarvão e rGO (B5ATM:rGOM) por meio de maceração. As caracterizações para a determinação da composição química das amostras de biocarvão apresentaram grupos funcionais oxigenados e nitrogenados, principalmente para a amostra ativada com ácido HNO<sub>3</sub>. Os derivados de grafeno sintetizados apresentaram morfologia e organização estrutural de acordo com a literatura. Os materiais foram aplicados para a adsorção de íons Cr(VI) e o biocarvão macerado B5M se destacou em relação aos demais, apresentando uma maior capacidade de adsorção dos íons metálicos em meio ácido. O estudo cinético apresentou uma diminuição da taxa de adsorção em tempos maiores que 5 horas de contato do adsorvente B5M com a solução de íons Cr(VI). O modelo cinético de Elovich não linear aplicado ao adsorvente B5M apresentou melhores ajustes para a taxa de adsorção, sugerindo que o processo adsortivo ocorre por quimissorção, enquanto o modelo de isoterma de Sips forneceu os melhores parâmetros de equilíbrio de adsorção, a capacidade máxima de adsorção foi de 97,25 mg g<sup>-1</sup>. Estes resultados sugerem que o processo de adsorção ocorre em monocamada e que o material adsorvente B5M apresenta um alto grau de heterogeneidade.

Palavras-chave: Materiais carbonáceos, Derivados de grafeno, Adsorção de cromo.

#### **ABSTRACT**

Studies that apply biochar as adsorbent material of contaminants present in the environment are growing and promising, mainly due to the environmental appeal in the use of this carbonaceous material. In this work, samples of biochar and graphene derivatives were used as adsorbents of Cr(VI) ions in aqueous media. The samples of biochar were obtained from the pyrolysis of the biomass of waterapple (Eichhornia crassipes) at 500 °C, forming the biochar B5. Subsequently, it was submitted to the activation process with nitric acid (HNO<sub>3</sub>), resulting in the formation of the activated biochar B5AT. The samples of graphene derivatives, known as graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO), were synthesized from graphite. A hybrid material was also formed using biochar and rGO (B5ATM:rGOM) by maceration. Characterizations to determine the chemical composition of the biochar samples showed oxygenated and nitrogenated functional groups, especially for the sample activated with HNO<sub>3</sub> acid. The synthesized graphene derivatives showed morphology and structural organization in agreement with the literature. The materials were applied for the adsorption of Cr(VI) ions and the macerated biochar B5M stood out in relation to the others, presenting a higher adsorption capacity of the metal ions in acid medium. The kinetic study showed a decrease in the adsorption rate at times greater than 5 hours of contact of the B5M adsorbent with the Cr(VI) solution. The nonlinear Elovich kinetic model applied to the B5M adsorbent showed the best fits for the adsorption rate, suggesting that the adsorption process occurs by chemisorption, while the Sips isotherm model provided the best adsorption equilibrium parameters, the maximum adsorption capacity was 97.25 mg g<sup>-1</sup>. These results suggest that the adsorption process occurs in monolayer and that the adsorbent material B5M exhibits a high degree of heterogeneity.

**Keywords:** Carbonaceous materials, Graphene derivatives, Chromium adsorption.

# Lista de Figuras

Figura 1 - Esquema resumido da obtenção de biocarvão através da biomassa.
Fonte: Adaptado de [17]
Figura 2 - Esquema representativo da obtenção do nanobiocarvão utilizando o
método de moagem usando esferas, com condicionamento prévio. Fonte:
Adaptado de [42]7
Figura 3 - Representação da adição de nanomateriais antes a) e depois b) da
pirólise. Fonte: Adaptado de [39]8
Figura 4 - Representação das interações químicas presentes na superfície do
biocarvão modificado com óxido de grafeno (BC-GO) com o antibiótico
sulfametazina. Fonte: Adaptado de [53]
Figura 5 - Representação da obtenção dos derivados de grafeno a partir do
grafite: (1) depois da oxidação e (2) após a redução. Fonte: Adaptado de [66].
11
Figura 6 - Espectros de absorção de Cr(VI) em pH 2,0 (a) e pH 8,0 (b). Fonte:
Autoria própria13
Figura 7 - Representação das classes dos mecanismos que controlam o
processo de adsorção de DI. Fonte: Adaptado de [92] 19
Figura 8 - Classificação das isotermas e seus comportamentos. Fonte:
Adaptado de [93]20
Figura 9 - Esquema da ativação do biocarvão (B5). Fonte: Autoria própria 27
Figura 10 - Fluxograma das sínteses do óxido de grafeno (GO) e óxido de
grafeno reduzido (rGO). Fonte: Autoria própria
Figura 11 - Fluxograma dos materiais e etapas utilizadas nos testes de adsorção
de íons Cr(VI)33
Figura 12 - Imagens de MEV obtidas das amostras de B5 (a) e B5M (b); e para
as amostras ativadas B5AT (c) e B5ATM (d)
Figura 13 - Imagens de MEV para o GO (a) GOM (b); rGO (c); rGOM (d) 37
Figura 14 - Espectros de FTIR obtidos da biomassa de Aguapé e para as
amostras de B5 e B5AT, realizados em KBr
Figura 15 - Espectros de FTIR do grafite, GO e rGO em KBr
Figura 16 - Espectros de FTIR do material híbrido na composição de B5M:rGOM
(9:1 m/m) em KBr42

Figura 17 - Espectros Raman para as amostras de a) B5 e B5AT; b) grafite, GO
e rGO e c) Híbrido na composição de B5M:rGOM (9:1 m/m)43
Figura 18 - pH das soluções iniciais <i>versus</i> variações do pH após os adsorventes
B5 (a) e B5AT (b) ter entrado em equilíbrio com as soluções 50
Figura 19 - Resultado da adsorção dos íons Cr(VI) utilizando 3 horas de
agitação, variando-se o pH da solução, para as amostras de B5, B5AT, GO e
rGO
Figura 20 - Espectros de absorção antes e após a adsorção dos íons Cr(VI) do
adsorvente B5AT em pH 12,0. (a) Mudança da absorção da amostra B5AT após
a adsorção de Cr(VI) em pH 12,0. (b) Apresentação da mudança de coloração
em pH 2,0 (tubos 1 e 2) e pH 12,0 (tubos 3 e 4)
Figura 21 - Espectros de absorção da solução de Cr(VI) em três semanas (1ª,
2 <sup>a</sup> e 3 <sup>a</sup> ), concentração de 50,0 mg L <sup>-1</sup> em pH 2,0, sem refrigeração 54
Figura 22 - (a) Espectros de absorção das soluções de Cr(VI) na faixa de 0,0 a
50,0 mg L <sup>-1</sup> (b) Curva de calibração com ajuste linear usando o comprimento de
onda máximo de 350 nm em pH 2,056
Figura 23 - Eficiência de adsorção dos íons Cr(VI) 50,0 mg L-1 utilizando os
adsorventes B5AT, rGO e híbrido B5ATM:rGOM, durante 24 horas em pH 2,0,
com agitação de 150 rpm na temperatura de 25 °C
Figura 24 - (a) Capacidade e eficiência da adsorção de Cr(VI) utilizando os
adsorventes híbridos com razão de massa de 1:9 até 1:0 (B5ATM:rGOM) e (b)
resultados da adsorção com a razão da massa de 1:9 até 0:1 (rGOM:B5ATM)
em solução aquosa de Cr(VI) 50,0 mg L <sup>-1</sup> em pH 2,0, com agitação de 150 rpm
na temperatura de 25 °C58
Figura 25 - Representação estrutural do biocarvão ativado com a presença de
alguns grupos funcionais e as possíveis interações com Cr(VI), seguida da
redução para Cr(III). <b>Fonte</b> : Adaptado de [135]60
Figura 26 - Resultados da adsorção dos íons Cr(VI) 50,0 mg L-1 por 24 h em pH
2,0, com agitação de 150 rpm na temperatura de 25 °C, das amostras de B5,
B5AT, GO e rGO, com e sem maceração61
<b>Figura 27 -</b> Dosagens do adsorvente B5M utilizando 150,0 mg L <sup>-1</sup> de íons Cr(VI),
em pH 2,0 com agitação de 150 rpm na temperatura de 25 °C 63

Figura 28 - Influência dos diferentes tamanhos de partículas na adsorção de
150,0 mg L <sup>-1</sup> de íons Cr(VI), em pH 2,0 com agitação de 150 rpm na temperatura
de 25 °C
Figura 29 - Imagens de MEV obtidas antes e após a adsorção de íons Cr(VI)
nos adsorventes B5 (a); B5Ad (b) B5M (c) e B5MAd (d) 67
Figura 30 - Espectros de FTIR obtidos das amostras de B5M e B5Mad em KBr.
69
Figura 31 - Resultados das composições dos adsorventes B5M sem adsorção
(a); e após o processo de adsorção de íons Cr(VI) (b) 70
Figura 32 - Resultado da adsorção de íons Cr(VI) 150,0 mg L <sup>-1</sup> com a variação
do tempo de contato, em pH 2,0 com agitação de 150 rpm e temperatura de 25°C
utilizando a dosagem do adsorvente B5M de 1,5 g L <sup>-1</sup>
Figura 33 - Resultados dos modelos dos tratamentos não lineares
Figura 34 - Resultado do equilíbrio de adsorção, em pH 2,0 com agitação de 150
rpm e temperatura de 25°C utilizando a dosagem do B5M de 1,5 g $L^{-1}$ 80
Figura 35 - Resultados dos modelos das isotermas utilizando os tratamentos
não lineares83

# Lista de Tabelas

Tabela 1 - Apresentação das curvaturas de acordo com os valores de R <sub>E</sub> . Fonte:
Adaptado de [88]
Tabela 2 - Apresentação dos reagentes utilizados neste trabalho
Tabela 3 - Atribuições dos grupos funcionais presentes nos espectros do
infravermelho das amostras de biomassa, B5 e B5AT39
Tabela 4 - Dados das análises elementares em porcentagens para as amostras
de biomassa, B5 e B5AT45
Tabela 5 - Distribuições das razões atômicas H/C, N/C e O/C das amostras de
biomassa, B5 e B5AT47
Tabela 6 - Área superficial, volume e diâmetro de poros das amostras de
biomassa, B5 e B5AT48
Tabela 7 - Distribuição das áreas superfícies das amostras de biocarvão B5,
B5M e das frações BMF <sub>1</sub> , BMF <sub>2</sub> , BMF <sub>3</sub> e BMF <sub>4</sub> 49
Tabela 8 - Resultados das granulometrias utilizando B5M
Tabela 9 - Porcentagens dos elementos encontrados nas amostras de B5M e
B5MAd
Tabela 10 - Resultados das análises de EDX com as porcentagens dos
elementos obtidos das amostras de B5M e B5MAd73
Tabela 11 - Resultados dos modelos cinéticos não linear e linear 77
Tabela 12 - Resultados do modelo de Difusão Intrapartícula não linear e linear.
<b>Tabela 13 -</b> Resultados dos modelos de isotermas não linear e linear 82
Tabela 14 - Desempenho da adsorção de íons Cr(VI) em pH ácido com
diferentes adsorventes84

# Lista de Apêndices

<b>Figura P1 -</b> a) Espectro das concentrações de 0,0-100,0 mg L <sup>-1</sup> de íons Cr(VI) e
b) Curva de calibração obtida no comprimento de onda máximo de 350 nm. 105
Figura P2 - a) Espectros de absorção da dispersão de 0,4 mg L <sup>-1</sup> de rGO em
água ultrapura. b) Espectros da dispersão de 0,4 mg L <sup>-1</sup> de rGO em solução com
pH 2,0, juntamente com a dispersão de 0,4 mg L <sup>-1</sup> de rGO em solução ácida de
Cr(VI) 50,0 mg L <sup>-1</sup> e o processo de adsorção de Cr(VI) após 24 h na concentração
de 1,0 mg mL <sup>-1</sup> do adsorvente rGO106
Figura P2.1 - Espectros de absorção dos íons Cr(VI) após a adsorção nos
materiais adsorventes híbridos B5M:rGOM em diferentes proporções 108
Figura P3 - Imagens de MEV dos adsorventes B5ATAd a) e B5ATMAd b) 109
Figura P3.1 - Imagens de MEV obtidas após a adsorção dos adsorventes GO
(a) e GOM (b); e para os adsorventes reduzidos rGO (c) e rGOM (d) com
aumento de 3000 vezes110
Figura P3.2 - Imagens de MEV obtidas do híbrido sem (a) e com (b) adsorção
de íons Cr(VI) com aumento de 3000 vezes
Figura P3.3 - Espectros de FTIR do adsorvente híbrido B5M:rGOM (9:1 m/m)
sem e com adsorção em KBr112
Figura P3.4 - Imagens obtidas por MEV do B1 e B4 em x100
Tabela P1 - Resultado das análises de EDX com as porcentagens dos elementos
obtidos das amostras115
Figura P4 - Resultados dos modelos lineares; a) PPO, b) PSO, c) Elovich e d)
DI116
Figura P5 - Resultados dos modelos lineares dos modelos a) Freundlich, b)
Langmuir e c) Sips

# SUMÁRIO

1	INTRODUÇAO	1
	1.1 Biocarvão e Suas Aplicações	2
	1.2 Aplicações do Biocarvão	4
	1.2.1 Adsorção	4
	1.3 Derivados de Grafeno: Óxido de Grafeno (GO) e Óxido de Grafeno Red	uzido
(rG	GO)	10
	1.4 Processos Adsortivos para Remoção de Íons Cr(VI)	12
	1.5 Modelos Matemáticos de Cinética	е
Iso	oterma	14
	1.5.1 Modelos Cinéticos de Adsorção	15
	1.5.2 Modelos de Isotermas de Adsorção	20
2	OBJETIVOS	24
	2.1 Objetivo Geral	24
	2.2 Objetivos Específicos	24
3	MATERIAIS E MÉTODOS	25
	3.1 Materiais	25
	3.2 Sínteses dos Materiais	25
	3.2.1 Obtenção do Biocarvão	25
	3.2.2 Ativação Química do Biocarvão	26
	3.2.3 Síntese do Óxido de Grafeno (GO)	27
	3.2.4 Síntese do Óxido de Grafeno Reduzido (rGO)	28
	3.2.5 Obtenção do Material Híbrido com Derivado de Grafeno/Bioc	arvão
	(B5ATM:rGOM)	29
	3.3 Técnicas de Caracterizações	29
	3.3.1 Adsorção e Dessorção de Nitrogênio (N <sub>2</sub> )	29
	3.3.2 Obtenção do Teor de Cinzas	29
	3.3.3 Análise Elementar	30
	3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Er	nergia
	Dispersiva (EDS)	30
	3.3.5 Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (	EDX,
		31
	3.3.6 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelh	o31
	3.3.7 Espectroscopia Raman	32
	3.3.8 Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-visível (UV-VIS)	32
	3.3.9 Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)	32

	3.4 Testes de Adsorção de íons Cr(VI)	33
	3.4.1 Efeito do pH	33
	3.4.2 Teste de Adsorção com Diferentes Porcentagens na Composiç	ção do
	Material Híbrido	34
	3.4.3 Testes de Dosagens do Biocarvão Macerado	34
	3.4.4 Influência do Tamanho de Partícula na Adsorção	34
	3.4.5 Cinética de Adsorção	35
	3.4.6 Equilíbrio de Adsorção	35
	3.4.7 Modelos de Cinética e Equilíbrio de Adsorção	35
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
	4.1 Caraterizações das Amostras de Biocarvão, Derivados de Grafeno e M	1aterial
	Híbrido	36
	4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	36
	4.1.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	com
	Transformada de Fourier (FTIR).	38
	4.1.3 Espectroscopia Raman	43
	4.1.4 Análise Elementar CHN	45
	4.1.5 Adsorção e Dessorção de Nitrogênio (N₂)	47
	4.1.6 Ponto de Carga Zero (PCZ)	50
	4.1.7 Testes de Adsorção com Variação de pH	51
	4.1.8 Quantificação da Remoção de íons Cr(VI)	54
	4.1.9 Otimização dos Parâmetros Utilizando o Material Híbrido B5ATM	:rGOM
	como Adsorvente	58
	4.1.10 Modificação dos Adsorventes Utilizando Maceração Manual	60
	4.2 Dosagens do Adsorvente B5M	62
	4.3 Influência do Tamanho de Partícula do Biocarvão Macerado	64
	4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Após o Processo de Adsorç	ção.66
	4.5 Espectroscopia de Absorção de Infravermelho com Transformada de I	Fourier
	(FTIR) das Amostras B5M e B5MAd	68
	4.6 Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS) das Amostra	as B5M
	e B5MAd	69
	4.7 Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (El	DX) da
	Amostra de B5M e B5MAd	72
	4.8 Estudo Cinético do Adsorvente B5M	74
	4.8.1 Aplicação dos Resultados Cinéticos	75
	4.9 Equilíbrio de Adsorção	80
5	CONCLUSÕES	84

6	PERSPECTIVAS DO TRABALHO	25
7	TRABALHOS PUBLICADOS	
8	TRABALHOS SUBMETIDOS	
9	REFERÊNCIAS	87
ANE	EXO 1	104
A1.	Funções de erros e suas expressões	104
Equ	ıação A1.1 – qui-quadrado	104
Equ	ıação A1.2 – soma quadrada do erro	104
Equ	ıação A1.3 – raiz do quadrado médio do erro	104
APÉ	ÊNDICE 1	105
P1 (	Curva de Calibração com ajuste linear para quantificação de íons Cr(VI)	105
APÉ	ÊNDICE 2	106
P2 I	Influência do Adsorvente rGO na Quantificação de Cr(VI)	106
APÉ	ÊNDICE 3	109
Р3	Caracterizações morfológicas dos adsorventes após adsorção de íons Cr(VI)	dos
biod	carvões B5ATAd, B5ATMAd, dos derivados de grafeno, GOAd, GOMAd, rGO	Ad e
rGC	DMAd e do híbrido B5M:rGOM	109
P3.	1 Análises de FTIR do adsorvente híbrido	111
P2.2	2 Análises morfológicas das frações B1 e B4	112
APÉ	ÊNDICE 4	114
P4 I	Resultados das análises de Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Enc	ergia
Disp	persiva (EDX) após adsorção das amostras maceradas	114
APÉ	ÊNDICE 5	116
P5	Resultados dos modelos cinéticos através das curvas lineares obtida do progr	ama
Oriç	ginPro®	116
APÉ	ÊNDICE 6	118
	Resultados dos modelos de isotermas através das curvas lineares obtida	
prog	grama OriginPro <sup>®</sup>	118

		xiii

"Você quer que sua vida comece logo, quando, na verdade, ela já começou há

mais de vinte anos".

**Jout Jout** 

### **AGRADECIMENTOS**

Agradeço aos meus orientadores Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Eliana Midori Sussuchi e Prof. Dr. Jefferson Arlen Freitas pela orientação, em especial à "Miss" pelo tempo de convivência desde a época da graduação até agora no mestrado. Eu aprendi que a construção científica é algo conjugal, pois precisamos de paciência e confiança.

Aos professores avaliadores desta dissertação: Prof. Dr. Armindo Santos, Prof. Dr. José Diogo de Lisboa Dutra, agradeço o aceite e participação da banca de Defesa.

Sou muito grato a equipe do SEnM, aos que passaram e aos que ainda estão em atividade, não tenho como expressar o carinho que tenho por vocês. Foram momentos únicos de risos, companheirismo, estresses compartilhados, e como não comentar da parceria com Mércia, Michael, Wandson e Felipe que me ajudaram a colher os frutos desse trabalho. Muito obrigado por tudo.

Também sou grato à minha família pelo apoio, carinho e amor que nunca faltou. Mesmo eu ficando ausente na maioria dos eventos em família, os espaços vazios sempre vão existir em meu coração. Te amo mamãe, amo vocês também cabeças! Agradeço ao Alysson, que sempre deixou claro que sou capaz, sempre procurou me lembrar das minhas superações e aguentou a minha personalidade de "geminiano". Amo muito seu amor!

E o grupo oprimidos? Hehe. Não tenho como quantificar a parceria, carinho e afeto que me proporcionaram, Maria e Álvaro, obrigado. Não posso esquecer de Jandson Reis, pelo apoio e suporte em momentos únicos, principalmente durante horas ao telefone. "Num tem?". Rsrsr. Agradeço aos meus felinos, Mel e Tunico, pelas participações especiais deitados no notebook e por sempre estarem me lembrando da parte humana que possuímos em nossos corações. Não compre, adote!

Ao CNPq pela bolsa concedida, sem ela o trabalho alcançado poderia encontrar barreiras impossíveis de ultrapassar com facilidade. Ao Departamento de Química e ao CLQM (Centro de Laboratórios de Química Multiusuários) da Universidade Federal de Sergipe por disponibilizar a infraestrutura analítica e a Anton Paar pelo suporte, em especial a Talita Cardeal um amor de pessoa. UNIVERSIDADE PÚBLICA SIM!

#### LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**BET -** Brunauer-Emmett-Teller

**BC** - Biocarvão

**BM** - Biomassa

B5 - Biocarvão obtido a 500 °C

B5Ad - Biocarvão obtido a 500 °C após adsorção

**B5M** – Biocarvão obtido a 500 °C macerado

**B5M:rGOM –** Híbrido biocarvão e óxido de grafeno reduzido

**B5MAd** – Biocarvão obtido a 500 °C macerado após adsorção

**B1** – Fração com tamanho em mesh (+32)#

B2 - Fração com tamanho em mesh (-32 +100)#

B3 - Fração com tamanho em mesh (-100 +200)#

**B4 –** Fração com tamanho em mesh (-200)#

B5AT - Biocarvão obtido a 500 °C ativado

B5ATAd - Biocarvão obtido a 500 °C ativado após adsorção

**B5ATM** – Biocarvão obtido a 500 °C ativado macerado

**B5ATMAd** – Biocarvão obtido a 500 °C ativado macerado após adsorção

**B5ATM:rGOM –** Híbrido biocarvão ativado e óxido de grafeno reduzido

BJH - Barret-Joyner-Hallenda

FTIR - Traduzida do inglês Fourier Transform Infrared Spectroscopy como

Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

**EDS –** (do inglês, *energy dispersive spectroscopy*) Espectroscopia de Energia Dispersiva

**EDX –** Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva

PCZ - Ponto de Carga Zero

**pH** – Potencial hidrogeniônico

**GO** – Óxido de grafeno (do inglês *graphene oxide*)

GOAd - Óxido de grafeno após adsorção

GOM - Óxido de grafeno macerado

**GOMAd** – Óxido de grafeno macerado após adsorção

**rGO –** Óxido de grafeno reduzido (do inglês *reduced graphene oxide*)

rGOAd - Óxido de grafeno reduzido após adsorção

rGOM - Óxido de grafeno reduzido macerado

rGOMAd - Óxido de grafeno reduzido macerado após adsorção

**q**e - Quantidade adsorvida no tempo de equilíbrio, mg g<sup>-1</sup>

qt - Quantidade adsorvida em um dado instante de tempo t, em mg g-1

**q**<sub>max</sub> - Capacidade máxima de adsorção, em mg g<sup>-1</sup>

t - Tempo de contato, em horas

K<sub>1</sub> – Constante de adsorção de pseudo-primeira ordem, em h<sup>-1</sup>

K<sub>2</sub> – Constante de adsorção de pseudo-segunda ordem, em g mg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>

**K**<sub>DI</sub> – Constante de difusão intrapartícula, em mg g<sup>-1</sup> h<sup>-0,5</sup>

**K**s – Constante indicativa da intensidade de adsorção do modelo de Sips, mg L<sup>-</sup>

 $K_F$  – Constante do modelo de Freundlich indicativa da capacidade de adsorção, mg  $L^{-1}$ 

K<sub>Sips</sub> – Constante de intensidade de adsorção do modelo de Sips, em mg L<sup>-1</sup>

**C**<sub>DI</sub> – Constante relacionada com a resistência a difusão da espécie adsorvida, em mg g<sup>-1</sup>

C<sub>e</sub> – Concentração final do analito no sobrenadante em equilíbrio, mg L<sup>-1</sup>

Ci - Concentração inicial do analito em solução, em mg L-1

 $\mathbf{C}_{\mathrm{f}}$  - Concentração final do analito em um dado processo de adsorção em solução, em mg  $\mathrm{L}^{\text{-1}}$ 

αs - Constante da taxa de adsorção de Elovich, em mg g-1

βs – Constante da taxa de adsorção inicial de Elovich, em mg g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>

ns - Parâmetro de caracterização da heterogeneidade do modelo de Sips

**n**<sub>F</sub> - Parâmetro de caracterização da intensidade de adsorção do modelo de Freundlich

RE – Parâmetro de equilíbrio com base na equação de Elovich

R<sub>L</sub> – Fator de separação do modelo de Langmuir

R<sup>2</sup> – Coeficiente de determinação

V - Volume da solução, em litros

m - Massa, em gramas e miligramas

°C - Unidade Graus Celsius

 $\mathcal{X}^2$  – Parâmetro de erro qui-quadrado

SSE - Soma do quadrado do erro

RMSE - Erro quadrático médio

# 1 INTRODUÇÃO

O biocarvão é o material carbonáceo obtido do processo de pirólise que é semelhante ao aplicado na obtenção de carvão vegetal, porém a diferença entre esses materiais carbonáceos se deve as finalidades para as quais foram produzidos. No princípio, o biocarvão foi obtido para ser usado na remediação de solo e na percolação de água em solo, além de ser obtido a temperaturas mais brandas que o carvão vegetal, permitindo a presença de grupos funcionais em sua superfície [1–3]. Devido ao processo de obtenção, o biocarvão é um material rico em carbono e pode ser produzido por meio da pirólise de diversas fontes de biomassa (matéria orgânica de origem vegetal ou animal) [4].

O biocarvão apresenta uma vasta aplicabilidade em diversas áreas, desde a remediação de solo e a aplicação em eletrodos para determinações eletroquímicas, até o desenvolvimento de materiais adsorventes aplicados à remoção de contaminantes orgânicos ou inorgânicos [4]. As propriedades físico-química do biocarvão dependem do material de origem, que influenciam diretamente na aplicação desejada. Na adsorção, as interações do material com o analito estão relacionadas através das variações de área superficial, tamanho e volume de poros e tipos de grupos funcionais disponíveis na superfície do biocarvão [4,5].

O biocarvão obtido da planta aquática Aguapé (*Eichhornia crassipes*) tem caraterísticas interessantes para aplicações em processos de adsorção, que podem ser moldadas de acordo com as condições empregadas na pirólise [6]. Uma das vantagens da utilização dessa planta aquática na obtenção de biocarvão é pela sua grande disponibilidade em rios e lagos [7]. Considerando que a Aguapé é uma espécie invasora e tem sua proliferação descontrolada devido à poluição dos corpos d`água, que apresentam um excesso de nutrientes, como fósforo, é de interesse a obtenção de biocarvão para adsorção de contaminantes, a exemplo dos metais pesados [6,8].

O biocarvão é utilizado como adsorvente para a remediação de efluentes líquidos contendo contaminantes, como metais pesados, pesticidas, corantes e hormônios [9–12]. Assim, as propriedades físico-químicas do biocarvão que influenciam na sua capacidade de adsorção estão correlacionadas à sua fonte de biomassa. As modificações realizadas antes ou depois do processo de

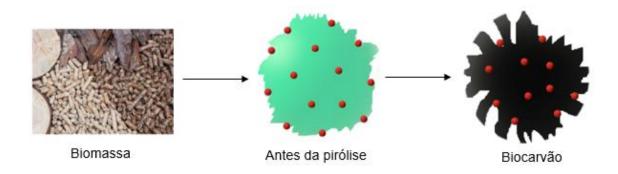
pirólise, têm sido usadas para melhorar a capacidade adsortiva do biocarvão [9]. Essas modificações incluem o uso de ácidos, bases, metais, óxidos metálicos e compostos orgânicos que contribuem para o aumento da área superficial e a formação de novos grupos funcionais. Aliada a essas modificações, a utilização de nanomateriais como o óxido de grafeno reduzido (rGO) tem contribuído na melhoria desses adsorventes [9,13,14].

Neste trabalho, a utilização de adsorventes baseados em biocarvão e derivados de grafeno teve como objetivo melhorar a eficiência da adsorção de metais pesados, como os íons Cr(VI). Esse metal, mesmo em teores baixos, possui uma alta toxicidade no meio ambiente, incluindo riscos à saúde pública. Por isso, é essencial o estudo e desenvolvimento de novos materiais adsorventes aplicados para remoção de íons Cr(VI).

# 1.1 Biocarvão e Suas Aplicações

O biocarvão, do inglês biochar, é um material carbonáceo obtido pela pirólise de materiais orgânicos não fósseis, chamados de biomassa, sob condições restritas de oxigênio [3,15]. A descoberta do biocarvão no Brasil está associada aos estudos das Terras Pretas de Índios na região amazônica [16]. Pesquisas vincularam a alta produtividade do solo naquela região com a presença de biocarvão em comparação com outros tipos de solos que não apresentavam uma estrutura carbonácea semelhante. Em consequência disso, pesquisadores constataram que os solos ricos em biocarvão possuem uma eficiência na remediação de solos pobres em nutrientes, apresentando uma estrutura diferente dos solos comuns, além de conter outras características interessantes, tais como, maior porosidade, melhor distribuição dos poros e maior consistência [5,15]. Na Figura 1 ilustração a obtenção do biocarvão através da biomassa utilizando o processo de pirólise, as esferas em vermelho representam a presença de grupos funcionais e a mudança de cor verde para preto entre a biomassa e biocarvão demonstra a mudança da morfologia da amostra.

**Figura 1** - Esquema resumido da obtenção de biocarvão através da biomassa. **Fonte:** Adaptado de [17].



O biocarvão apresenta propriedades físico-químicas únicas e que dependem do tipo de biomassa empregada no processo de pirólise [5,15]. Além disso, as condições aplicadas na obtenção do biocarvão também contribuem e corroboram para a obtenção de um material carbonáceo com propriedades diversificadas, dependendo diretamente de fatores como temperatura, taxa de aquecimento e tempo de pirólise [18,19]. O teor de carbono e a disposição de grupos funcionais, como hidroxilas, ácidos carboxílicos e outros, na superfície do biocarvão, são diretamente afetados pela fonte de biomassa e pelo processo utilizado [20]. Com a aplicação de temperaturas elevadas, há uma maior decomposição da estrutura lignocelulósica da biomassa e, consequentemente, menos grupos funcionais estarão disponíveis na superfície do biocarvão [16,21]. Dessa forma, as características adquiridas pelo biocarvão em decorrência da matriz e das condições de obtenção do material irão influnciam diretamente na aplicação da remediação de solos [22,23], por exemplo.

É importante classificar a biomassa precursora para a obtenção do biocarvão quanto ao gasto de energia. Quando o teor de umidade é superior a 30,0%, a biomassa é considerada como úmida, como por exemplo, as algas e resíduos vegetais que precisam ser secos, ocasionando maior gasto de energia pelo processo de secagem. A madeira e resíduos agrícolas são biomassas que não precisam de uma etapa de secagem e apresentam umidade inferior a 30,0%, tornando o processo de produção mais econômico [24].

Dentro das possibilidades de fontes de biomassas, as plantas aquáticas são uma alternativa bastante viável, pois estão disponíveis em grande quantidade e são consideradas invasoras em rios e lagos, principalmente quando influenciam no fluxo de água, deixando o escoamento lento e dificultando o processo de navegação, além de comprometer a produção de energia em hidrelétricas [7,25]. Seu crescimento e reprodução ocorrem em níveis altos, consumindo nutrientes presentes no meio aquático e ocasionando a morte de muitos organismos [26].

A planta aquática conhecida "jacinto de água", da espécie Eichhornia crassipes uma Aguapé, é considerada uma planta invasora e tem atraído a atenção de pesquisadores para a obtenção de adsorventes, empregando, principalmente, o processo de pirólise [6,27]. Essa estratégia de aproveitamento de Aguapé para a obtenção de biocarvão pode contribuir para a remoção dos excessos dessa planta do ambiente aquático, reduzindo o impacto ambiental, além de evitar a necessidade de processos de controle de praga, com o uso de herbicidas [28] e controle biológico [29], que são métodos que possuem elevados custos e agridem o meio ambiente.

A utilização do biocarvão derivado de Aguapé pode ser empregado em processos de adsorção para remediação de ambientes aquáticos, principalmente na adsorção de substâncias inorgânicas e orgânicas como, por exemplo, metais pesados, corantes e produtos farmacêuticos [8,30,31].

# 1.2 Aplicações do Biocarvão

# 1.2.1 Adsorção

A adsorção é um processo de transferência de massa que, consequentemente, trabalha com a capacidade de um sólido em concentrar na sua superfície e poros determinadas substâncias que estão presentes na fase líquida ou gasosa, possibilitando a extração [32]. O analito que se acumula na superfície do material é denominado adsorvato ou adsorbato e a superfície em que o adsorvato se acumula é denominada de adsorvente. Alguns fatores podem afetar diretamente o processo de adsorção, como as propriedades físico-químicas do adsorvente e do analito, a concentração inicial do analito como também a temperatura e o pH do meio [32,33].

Estudos demonstraram que a aplicação de biocarvões como adsorventes foi possível por esse material apresentar propriedades físico-químicas

semelhantes ao carvão ativado, com a vantagem de ter grupos funcionais de superfície derivados da biomassa [5,24]. A adsorção de compostos ocorre tanto pela interação com substâncias orgânicas quanto inorgânicas, sendo possível a aplicação desse material em sistemas de gestão ambiental e produção sustentável, além da possibilidade de sua utilização em outras áreas [16,18,34,35].

Xu e colaboradores [36] avaliaram o aumento da temperatura de pirólise na adsorção do íon amônio (NH<sub>4</sub>+). O biocarvão produzido a 700 °C mostrou pouca capacidade adsortiva, mesmo com um volume de poros e uma área superficial efetiva significativamente altos. Além disso, os grupos funcionais presentes na superfície do biocarvão foram reduzidos, resultando na diminuição de interações intermoleculares entre o íon NH<sub>4</sub>+ e a superfície do biocarvão.

Shakya e Agarwal [4] utilizaram a biomassa da casca de abacaxi para a obtenção de biocarvão em diferentes temperaturas de pirólise (350, 450, 550 e 650 °C), com o objetivo de avaliar as propriedades físico-químicas para a adsorção de Cr(VI). Eles averiguaram que em temperaturas menores ocorreram melhores resultados no processo de adsorção, aumentando a capacidade de adsorção, que foi correlacionado com a presença de grupos funcionais na superfície do material adsorvente. Li e colaboradores [37] investigaram a adsorção de tetraciclina utilizando um biocarvão derivado de penas de galinha e evidenciaram uma alta capacidade de adsorção com relação a alta área superficial do material adsorvente. Esses estudos voltados à aplicação de biocarvão apresentam que suas propriedades físico-químicas, como grupos funcionais, área superficial e porosidade são afetados pelo processo de pirólise, contribuindo diretamente para sua utilização como material adsorvente.

Alguns parâmetros de otimizações como temperatura e tempo de pirólise, para a obtenção de biocarvão com boas propriedades adsortivas devem ser investigados, a fim de produzir um material que apresente características físico-químicas compatíveis com a estrutura do analito [36,38]. Contudo, alguns fatores influenciam negativamente na obtenção de um material carbonáceo idealizado. Alguns interferentes podem ser encontrados, como o alto teor de cinzas, a presença de poucos grupos funcionais na superfície, a predominância de poros obstruidos e a porcentagem de umidade elevada. Deste modo, alguns trabalhos apresentam maneiras de contornar a existência desses fatores que não

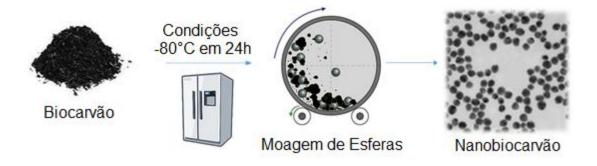
contribuem para a adsorção, de modo que as propriedades do biocarvão sejam melhoradas. As alternativas mais recorrentes são a realização de tratamentos químicos ou físicos da biomassa precursora ou do biocarvão [39].

Dentro dos tratamentos químicos e físicos existentes para melhorar a funcionalização do biocarvão, existem outras abordagens que classificam esse material de acordo com o tratamento empregado. Rodriguez-narvaez [17] e Tan [39] e colaboradores, classificam em três partes os métodos que são frequentemente utilizados na imobilização de nanomateriais em biocarvão. São eles: compostos de óxido/hidróxido de metal que, geralmente, utilizam MnO, ZnO, Mg(OH)2; outro tipo de imobilização, obtem os compósitos de biocarvão magnéticos, que utilizam compostos de Fe³+ (FeCl₃ e FeO.Fe2O₃); e a última imobilização é o uso de revestimento com nanopartículas funcionais, com a aplicação de nanomateriais, como óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido, quitosana e ZnS. Tratamentos que imobilizam nanomateriais na superfície de biocarvões fornecem os nanocompósitos.

A magnetização dos biocarvões contribui em mudanças fisico-quimica únicas para adsorção, principalmente em meio aquoso. Karunanayake e colaboradores [40] utilizaram biocarvão produzido por pirólise rápida, que consiste no subproduto sólido da gaseificação de resíduos de biomassa e realizaram a magnetização do material com a adição de Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> diretamente no biocarvão, tratando posteriormente com base forte para a formação de partículas magnéticas. Tanto o biocarvão tratado magneticamente, quanto o não tratado, apresentaram capacidade de adsorção para Pb<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup>, porém, a magnetização facilitou a separação entre o adsorvente e a fase líquida posteriormente ao processo de adsorção.

Uma outra técnica adotada para melhorar as propriedades adsortivas do biocarvão é a utilização da mecanoquímica, que geralmente utiliza técnicas de ativação típicas como a moagem usando esferas [41]. Alguns estudos apontam uma melhora nas propriedades de área superficial, aplicando esse método ao biocarvão [42,43]. Esse processo altera as propriedades físicas e permite que o material diminua o tamanho de partículas, chegando a escalas nanométricas, resultando em um nanobiocarvão com área superficial elevada e com baixo consumo de energia na obtenção. Na Figura 2 está ilustrada a técnica de moagem com esferas.

**Figura 2 -** Esquema representativo da obtenção do nanobiocarvão utilizando o método de moagem usando esferas, com condicionamento prévio. **Fonte:** Adaptado de [42].



Outros trabalhos mais recentes imobilizaram nanomateriais no nanobiocarvão para produzir um nanobiocarvão magnético e investigaram as propriedades adsortivas de contaminantes como tetraciclina, mercúrio e arsênio [44,45]. Assim, estudos apontam uma melhora significativa na adsorção e uma redução do seu tempo, atribuindo vantagens para a aplicação da moagem de esferas e uma possível aplicação em grande escala para o nanobiocarvão.

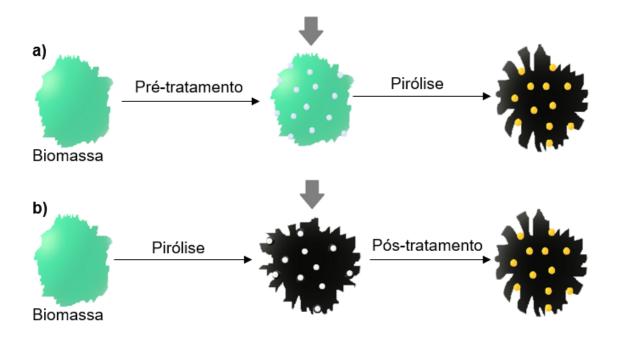
Como foi apresentado, tipicamente a área superficial do adsorvente aumenta com a diminuição da partícula e, por sua vez, aumenta a eficiência de adsorção. Por isso, os parâmetros utilizados na "moagem" do biocarvão são discutidos, e consequentemente, ajudam a entender como ocorre o processo de produção para evitar alguns problemas. Um dos problemas é a temperatura, que aumenta no sistema de moagem devido aos choques entre o biocarvão e as esferas, fazendo com que o nanobiocarvão sofra uma aglomeração. Por isso, deve ser aplicada uma etapa de condicionamento antes da moagem, para retardar esse efeito da temperatura [46].

Outra estratégia para melhorar as propriedades do biocarvão e que também contribui com o aumento da área superficial é o emprego de agentes químicos antes ou após o processo de pirólise. A utilização de tratamento com algumas soluções ácidas contribui na formação de grupos funcionais ricos em oxigênio, como ácidos carboxílicos e grupos fenólicos. A inclusão de grupos funcionais também pode ocorrer nos poros após as aberturas das paredes, ocasionadas pela acidificação, com isso, ocorrem também mudanças na área superficial e volume de poros [47–49]. Jin e colaboradores [50] modificaram os biocarvões derivados de palha de trigo e esterco bovino utilizando ácido nítrico

para adsorção de urânio. Todos os biocarvões modificados apresentaram maiores eficiências na adsorção de urânio.

A modificação de biocarvão com óxido de grafeno reduzido (rGO) também é bastante discutida na literatura [35,51,52]. O material adquire uma estrutura em escala nanométrica e algumas propriedades importantes para os processos de adsorção são melhoradas. A Figura 3 apresenta um esquema simplificado da modificação da biomassa e do biocarvão usando nanomateriais, onde as esferas brancas mostram a presença de grupos funcionais e, as amarelas, as mudanças ocorridas após o tratamento.

**Figura 3 -** Representação da adição de nanomateriais antes a) e depois b) da pirólise. **Fonte:** Adaptado de [39].



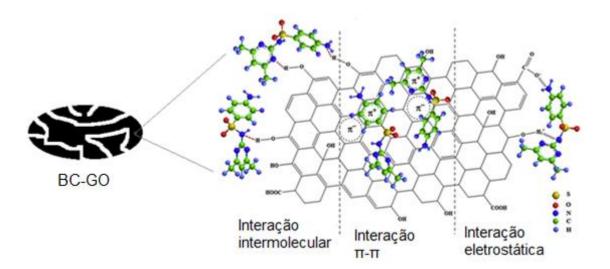
Como ilustrado na Figura 3a, na etapa de pré-tratamento, foi adicionado um nanomaterial antes da etapa de pirólise, ou ainda, na Figura 3b, o póstratamento pode ocorrer depois da pirólise, com a adição do nanomaterial com a proposta de melhorar as propriedades do material carbonáceo.

Liu e colaboradores [12] desenvolveram um biocarvão a partir de biomassa de casca de arroz com óxido de grafeno, e utilizou ferro para magnetizar o biocarvão, com o intuito de facilitar a remoção do 17β-estradiol com a magnetização. Huang e colaboradores [53] obtiveram um biocarvão da

biomassa de serragem de bambu com óxido de grafeno para adsorção do antibiótico sulfametazina, e a capacidade de adsorção aumentou consideravelmente quando comparado ao biocarvão sem o óxido de grafeno.

Zhang e colaboradores [51] realizaram um tratamento da biomassa de palha de milho com óxido de grafeno. O processo de pirólise lenta forneceu um biocarvão revestido com óxido de grafeno reduzido, pois além da formação do produto de pirólise da biomassa, houve a redução do óxido de grafeno no processo de queima. O material formado apresentou uma área superficial maior e uma melhor distribuição de poros, apesar de ter provocado uma redução do volume dos poros. Além disso, a superfície do material apresentou muitos grupos funcionais contendo oxigênio, afetando positivamente na adsorção de chumbo (Pb²+) e da atrazina. Outro trabalho utilizando óxido de grafeno com biocarvão obtido da serragem de bambu, realizado por Huang e colaboradores [53], mostrou que após o tratamento do biocarvão com óxido de grafeno, a adsorção do antibiótico sulfametazina apresentou uma maior capacidade em relação ao biocarvão sem modificação. Na Figura 4 é possível visualizar como ocorreu a adsorção da sulfametazina na superfície do biocarvão modificado com óxido de grafeno e quais tipos de interações fiisico-química foram estabelecidas.

**Figura 4 -** Representação das interações químicas presentes na superfície do biocarvão modificado com óxido de grafeno (BC-GO) com o antibiótico sulfametazina. **Fonte:** Adaptado de [53].



De acordo com a Figura 4, as interações entre o antibiótico sulfametazina e o adsorvente BC-GO, ocorrem (interações) por ligações de hidrogênio, entre as duplas ligações conjugadas e diferenças eletrostáticas entre as cargas dos grupos funcionais protonados e desprotonados.

É de interesse desse trabalho o desenvolvimento de materiais adsorventes à base de biocarvão e derivados de grafeno para serem empregados na adsorção de metais. Com o objetivo de melhorar a eficiência do biocarvão no processo de adsorção, tratamentos pós pirólise serão empregados utilizando a ativação química e mecanismos físicos que facilitem o aumento da área superficial. Aliado a isso, a utilização do rGO ou GO juntamente com o biocarvão pode auxiliar na obtenção de um material híbrido com propriedades e desempenho superiores aos materiais isolados.

# 1.3 Derivados de Grafeno: Óxido de Grafeno (GO) e Óxido de Grafeno Reduzido (rGO)

Os materiais híbridos consistem na combinação de espécies orgânicas e inorgânicas, que fornecem mudanças como em sua reatividade química e nas propriedades físicas [54]. Esses materiais híbridos estão despertando interesse para várias aplicações, como em sistemas catalíticos [55], no campo da medicina [56] e em processos de adsorção de contaminantes [57].

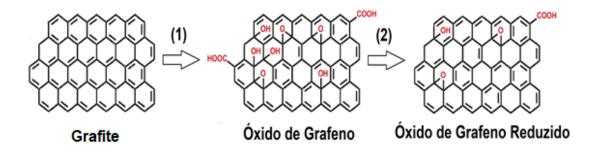
As pesquisas com grafeno estão atraindo o interesse em vários campos da ciência, com aplicações em sensores eletroquímicos e como adsorventes de impurezas em águas residuais [58]. Algumas das propriedades que chamam a atenção é a sua alta área superficial de 2630 m² g⁻¹, resistência mecânica, condutividade térmica e elétrica elevadas, superando as do aço e do cobre [59]. Essas propriedades estão ligadas à estrutura em monocamada plana, com organizações hexagonais, que possuem átomos de carbono com hibridização sp², apresentando elétrons livres em cada átomo de carbono no orbital p, contribuindo com interações do tipo π-π com alguns analitos [59,60].

Com o objetivo de propiciar diferentes propriedades físico-químicas ao grafeno, alguns derivados são obtidos através de sínteses que utilizam, por exemplo, a oxidação química do grafite [61]. Esse processo é um dos mais empregados e utiliza agentes oxidantes muito fortes, como o permanganato de

potássio, que auxilia na adição de alguns grupos funcionais, como hidroxilas, epóxidos e carbonilas na estrutura das folhas de grafite durante o processo de oxidação, resultando em um material chamado óxido de grafeno (GO). Com a funcionalização, o GO pode ser facilmente disperso em soluções, adquirindo estabilidade coloidal em água. Esse processo químico tem algumas vantagens, porém reduz muitas propriedades que o assemelharia ao grafeno [62]. Existem muitos métodos de oxidação, como os métodos de Hummers [61], Staudenmaier [63], Brodie [64], que utilizam fortes agentes oxidantes, e que ocasionam muitos defeitos na rede cristalina e reduzem a quantidade de carbonos  $sp^2$ , diminuindo, principalmente, a condutividade elétrica do material.

A redução química do GO para rGO corrige parte desses defeitos, tornando-o um material com propriedades intermediárias entre as do grafeno e do óxido de grafeno, pois alguns grupos funcionais continuam na estrutura depois do processo de redução química e, ao mesmo tempo, apenas parte da rede  $\pi$ -conjugada pode ser restabelecida [65]. A Figura 5 apresenta um esquema simplificado da oxidação do grafeno e sua posterior redução, mostrando a mudança estrutural nas duas etapas de obtenção.

**Figura 5 -** Representação da obtenção dos derivados de grafeno a partir do grafite: (1) depois da oxidação e (2) após a redução. **Fonte:** Adaptado de [66].



As aplicabilidades do grafeno e de seus derivados em processos de adsorção demonstram ser um campo de pesquisa muito instigante, pois além desse material ser usado como modificante, suas propriedades individuais já demonstraram o quanto são diferenciados. Yari e colaboradores [67] funcionalizaram o óxido de grafeno com grupos tiol e testaram a adsorção de íons Pb<sup>2+</sup>. A capacidade de adsorção do GO em comparação com GO-SH só

apresentou diferença com o aumento da temperatura, o que demonstrou a maior eficiência do GO em adsorver contaminantes como Pb<sup>2+</sup>.

Nesta perspectiva, a utilização de biocarvão de Aguapé e derivados de grafeno pode resultar em um material adsorvente capaz de remover metais pesados de ambientes aquáticos, como o Cr(VI), por exemplo. O emprego do rGO na obtenção do híbrido biocarvão-rGO pode contribuir para o aumento da área superficial, fornecendo muitos sítios para adsorção de íons Cr(VI) e, também, proporcionar uma maior hidrofobicidade, o que facilita o processo de separação do material adsorvente do meio aquoso [52].

# 1.4 Processos Adsortivos para Remoção de Íons Cr(VI)

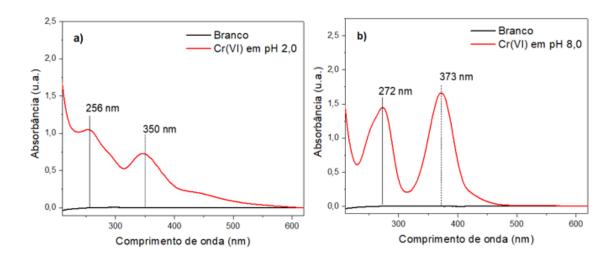
Trabalhos na literatura apresentam uma série de metais pesados que são usados para estudos em processos adsortivos, dentre eles o cromo [5]. Esse metal está entre os 25 mais tóxicos para saúde humana e é encontrado com alta estabilidade nos estados de oxidação (III) e (VI), que estão presentes em descartes residuais, em indústrias de curtimento de couro, mineração, tingimento têxtil, potencializando a presença de cromo em ambientes aquáticos [68,69].

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) dispõe, na resolução de N° 430 de 2011, os padrões e diretrizes dos lançamentos de efluentes com cromo na faixa de 0,1 mg L<sup>-1</sup> para Cr(VI) e de 1,0 mg L<sup>-1</sup> para Cr(III) [70]. Vale ressaltar, que o cromo é extremamente tóxico para a saúde humana e que o contato direto pode ocasionar problemas como câncer de pulmão, danos renais, hepáticos, gástricos e doenças dermatológicas, levando a inflamações e formação de cicatrizes permanentes [71,72].

O sal de dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) é uma das fontes de íons Cr(VI) geralmente utilizada em processos de adsorção e apresenta em solução aquosa diferentes espécies de acordo com o pH. As espécies de hidrogênio cromato ( $HCrO_4$ -) e dicromato ( $Cr_2O_7$ -) estão presentes na faixa de pH 2,0 a 6,0 e, quando o pH é maior que 8,0, a espécie cromato ( $CrO_4$ -) é predominante [73]. A equação química  $Cr_2O_7$ -+  $H_2O \leftrightarrow 2CrO_4$ -+ 2H+, ilustra a predominância das espécies de acordo com o pH utilizado. Todas essas espécies estão no estado de oxidação (VI), sendo considerado o mais tóxico. Essa alta toxicidade é atribuída ao comportamento oxidante e sua alta solubilidade em água, que é um

fator que contribui para sua maior disponibilidade no meio aquático [72]. Na Figura 6 estão apresentados os espectros de absorção em diferentes pH.

**Figura 6 -** Espectros de absorção de Cr(VI) em pH 2,0 (a) e pH 8,0 (b). **Fonte:** Autoria própria.



Os espectros de absorção eletrônica na região do UV-Vis apresentam em qual comprimento de onda máximo (nm) estão todas as espécies oxidadas de cromo, o que pode ser usado para quantificar a espécie analisada em um processo de adsorção. Em pH ácido, o comprimento de onda máximo de 350 nm, a espécie de hidrogênio cromato (HCrO4<sup>-</sup>) apresenta uma banda característica devido à transferência de carga entre o oxigênio e o cromo, e apresenta um deslocamento em pH alcalino. A banda em 373 nm, relacionada ao dicromato (Cr2O7<sup>2-</sup>), é formada na mudança de pH ácido para alcalino, sendo deslocada de 350 nm para 373 nm. Isso ocorre pela transferência de energia do fóton mais energético nas espécies de íons Cr(VI), que contém duas ligações duplas, contendo também maior absorção [74].

Existem alguns métodos para remoção dos íons Cr(VI) em sistemas aquosos, tais como o de precipitação química, troca iônica, processos envolvendo membranas, eletrodiálise e adsorção. Dentre eles, a precipitação é mais usada, porém, o processo de descarte e tratamento depois da precipitação é um problema e, além disso, esse método só é aplicável para níveis baixos de concentrações de cromo [75]. Assim, a adsorção com materiais produzidos com baixo custo e que apresentem maior eficiência de adsorção é uma das

alternativas para substituir esses processos que consomem mais tempo e possuem um elevado custo.

O carvão ativado é um dos adsorventes que contém uma alta área superficial, volume de poro e funcionalidade de grupos específicos e a sua aplicação é muito comum na remoção de cromo em meios aquosos. Porém, seu custo de obtenção é um dos principais obstáculos para uso contínuo. Uma alternativa é a obtenção de adsorventes a partir de resíduos de biomassas de bagaço de cana-de-açúcar e serragem de eucalipto [11], para produzir adsorventes com propriedades semelhantes ao do carvão ativado. Esses adsorventes são obtidos em temperaturas menores, consumindo menos energia, pois para obter o carvão ativado precisa de pelo menos 1000 °C. Além do mais, nessa temperatura é impossível a permanência de grupos funcionais, os quais são desejados em alguns processos de adsorção, por contribuírem com a interação de contaminantes catiônicos ou aniônicos [23,76,77].

Os processos de adsorção envolvendo biocarvão e metais pesados como íons Cr(VI) são investigados através de equações matemáticas, que contribuem com informações sobre a cinética, equilíbrio de adsorção e termodinâmica. A pesquisa de Zeng e colaboradores [78] utilizou biocarvão ativado com ácido fosfórico obtido da biomassa eucalipto para adsorção de íons Cr(VI) e mostratam que é possível extrair informações da adsorção química e física usando ajustes matemáticos. Neste trabalho, uma abordagem semelhante será usada para estudar a adsorção do Cr(VI) aplicado diferentes materiais.

### 1.5 Modelos Matemáticos de Cinética e Isoterma

Alguns modelos matemáticos foram utilizados na descrição da cinética e isoterma de equilíbrio de adsorção. A cinética de adsorção é uma medida da taxa de transferência da massa do adsorvato da fase fluida para o adsorvente em relação ao tempo, a uma pressão ou concentração constante. A isoterma de equilíbrio de adsorção é a caracterização quantitativa do equilíbrio de distribuição do adsorvato entre a fase fluida e a partícula do adsorvente, a uma temperatura constante [79,80].

A determinação dos parâmetros dos modelos cinéticos e de isoterma de equilíbrio de adsorção pode ser realizada utilizando o método de linearização

das equações dos modelos, porém, linearização pode acarretar na alteração de variáveis dependentes e independentes, propagando erros nos resultados. Assim, o método não linear será usado como comparativo, e que será obtido através de *software Matlab*<sup>®</sup> R2019a [79,81].

### 1.5.1 Modelos Cinéticos de Adsorção

Dentre os modelos cinéticos desenvolvidos com o objetivo de determinar a etapa controladora da cinética de adsorção, tais como reação química, e difusão, estão os modelos de *pseudo-primeira* ordem (PPO), *pseudo-segunda* ordem (PSO), e os modelos de Elovich e Difusão Intrapartícula (DI) [4,82].

O modelo de PPO originalmente proposto por Lagergen apresenta dados referentes ao mecanismo de adsorção de espécies químicas, como por exemplo, íons de Cr(VI) [81].

Realizando a integração da Equação (1), assumindo que  $q_t = 0$  quando t = 0, temos a Equação (2). Essa equação pode ser reformulada para obter duas formas de equações, a linear (Equação 3) que através da equação da reta, usando ln ( $q_e$  -  $q_t$ ) *versus* t fornece o valor de  $k_1$ , e a não linear (Equação 4).

$$\frac{\mathrm{d}q_{\mathrm{t}}}{\mathrm{dt}} = k_{1} \left( q_{e} - q_{t} \right)$$
 Equação (1)

Sendo,  $k_1$ : constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (h<sup>-1</sup>); q<sub>e</sub>: capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>); q<sub>t</sub>: capacidade de adsorção no tempo t (mg g<sup>-1</sup>); e t: tempo (h).

$$\ln\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right) = -k_1 t$$
 Equação (2)

$$ln(q_e - q_t) = ln q_e - k_1 t$$
 Equação (3)

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$$
 Equação (4)

Assim, é possível determinar, utilizando as duas equações linear e não linear, a constante da taxa de adsorção  $k_1$ , porém o modelo de PPO geralmente não se ajusta em todo intervalo de tempo, principalmente quando trabalhado em períodos longos. Dessa forma, o modelo de PSO proposto por Ho é utilizado geralmente quando é aplicado em uma extensão maior de tempo [83]. O modelo também descreve que a taxa de adsorção do analito é proporcional à disponibilidade de sítios presentes no adsorvente. A Equação (5) descreve a taxa de adsorção de PSO [83,84].

$$\frac{\mathrm{d}q_{\mathrm{t}}}{\mathrm{d}t} = k_2 (q_e - q_t)^2$$
 Equação (5)

Sendo,  $k_2$ : constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem (mg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>); q<sub>e</sub>: capacidade de adsorção no equilíbrio (g mg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>); q<sub>t</sub>: capacidade de adsorção no tempo t (mg g<sup>-1</sup>); e t: tempo (h).

Por meio da integração da Equação (5), assumindo que  $q_e = 0$  quando t = 0, resulta na Equação (6). Essa equação pode ser reformulada para obtenção da Equação (7) linear, que através da regressão linear usando  $t/q_t$  vesus t obtémse o valor da constante da taxa de adsorção ( $k_2$ ). A forma não linear de PSO é descrita na Equação (8) [84,85].

$$\frac{\mathsf{t}}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e 2} + k_2 \mathsf{t}$$
 Equação (6)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$
 Equação (7)

$$q_t = \frac{q_e^2 K_2 t}{1 + K_2 q_e t}$$
 Equação (8)

Outro modelo que inicialmente era aplicado para adsorção de gases em materiais sólidos é o de Elovich, ele atribui que a taxa de adsorção do analito diminui exponencialmente ao decorrer do aumento da quantidade de analito adsorvido [86]. Essa afirmação é descrita através da Equação (9).

$$\frac{\mathrm{d}q_{\mathrm{t}}}{\mathrm{dt}} = \alpha \exp\left(-\beta q_{t}\right)$$
 Equação (9)

Onde  $\alpha$  e  $\beta$  são constantes obtidas através dos resultados experimentais, sendo que a constante  $\alpha$  indica a taxa de adsorção inicial expressa em mg g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> e a constante  $\beta$  indica o fator de dessorção em mg g<sup>-1</sup>. A quantidade de analito adsorvido por unidade de adsorvente é definida como qt que tem como unidade mg g<sup>-1</sup> no tempo t definido em segundos (s), minutos (min) ou horas (h), dependendo da expressão do tempo escolhida as unidades de tempo na equação são adaptadas [86,87].

Utilizando a Equação (9) e realizando a integração aplicando as mesmas condições descritas no modelo de PPO e PSO, obtém-se a Equação (10) linear. Através da regressão linear usando qt versus ln(t), determinamos a natureza da adsorção na superfície do adsorvente. Os parâmetros da Equação (10) linear podem ser ajustados para obtenção da Equação (11) não linear.

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t$$
 Equação (10)

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(1 + \alpha \beta t)$$
 Equação (11)

O modelo de Elovich pode contribuir também com as características dos processos de adsorção apresentando as possibilidades de curvas de acordo com o tempo máximo do experimento (tref) e a capacidade máxima de adsorção no tempo máximo (qref). A Equação (10) pode ser reescrita para calcular o fator de aproximação do equilíbrio (RE), usando a Equação (12), atribuindo (qr/qref) versus (t/tref) pode-se obter o valor de RE. Porém, podemos considerar a forma não linear da Equação (13) para calcular o fator RE [88,89].

$$\left(\frac{q_t}{q_{ref}}\right) = \left(\frac{1}{q_{ref}\beta}\right) ln\left(\frac{t}{t_{ref}}\right) + 1$$
 Equação (12)

$$R_E = \left(\frac{1}{q_{ref}\beta}\right)$$
 Equação (13)

De acordo com o valor de R<sub>E</sub> é possível obter a informação sob a curvatura da curva e através da Tabela 1 podemos atribuir em qual das quatro zonas a curva experimental está descrita.

**Tabela 1 -** Apresentação das curvaturas de acordo com os valores de R<sub>E</sub>. **Fonte:** Adaptado de [88].

R <sub>E</sub> Curvatura		Zona
R <sub>E</sub> > 0,3	Subida lenta	I
$0.3 > R_E > 0.1$	Subida média	II
$0.1 > R_E > 0.02$	Subida rápida	III
Re < 0,02	Próximo do equilíbrio	IV

Contudo, os modelos de PPO, PSO e Elovich não descrevem a difusão do analito no adsorvente, por isso que é preciso ajustar os dados experimentais usando os modelos de difusão para investigar a cinética de adsorção do analito no adsorvente.

Um modelo que viabiliza a discussão sobre a difusão do analito no adsorvente é modelo de Difusão Intrapartícula (DI), descrito por Weber e Morris (1963), considerando a difusão o fator determinante da velocidade [90]. De acordo com a Equação (14), a remoção do analito varia com a raiz quadrada do tempo.

$$q_t = K_{DI} \sqrt{t} + C_{DI}$$
 Equação (14)

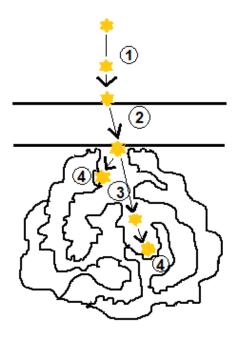
Sendo,  $q_t$ : capacidade de adsorção no tempo t (mg  $g^{-1}$ );  $k_{Dl}$ : coeficiente de difusão intrapartícula (mg  $g^{-1}$   $h^{-0,5}$ ); e  $C_{Dl}$ : constante da espessura da camada limite (mg  $g^{-1}$ ).

Para linearizar a Equação (14), pode-se realizar a plotagem do gráfico de  $q_t$   $versus \sqrt{t}$ , porém, em muitos casos de análises de DI, o gráfico não começa na origem e com isso pode-se formar algumas seções lineares. Como a difusão nos poros é um processo lento não é recomendável aplicar a regressão em toda

faixa de tempo de adsorção, assim, utilizando a regressão em algumas seções em diferentes pontos experimentais, são extraídos os valores de  $k_{\text{DI}}$  e  $C_{\text{DI}}$ . Através dessas seções lineares são obtidas informações sobre os mecanismos que controlam os processos de adsorção [91].

Existem quatro classes de mecanismo que podem descrever o comportamento de transferência do analito da solução para o adsorvente. A Figura 7 apresenta um esquema das classes dos mecanismos de DI.

**Figura 7 -** Representação das classes dos mecanismos que controlam o processo de adsorção de DI. **Fonte:** Adaptado de [92].



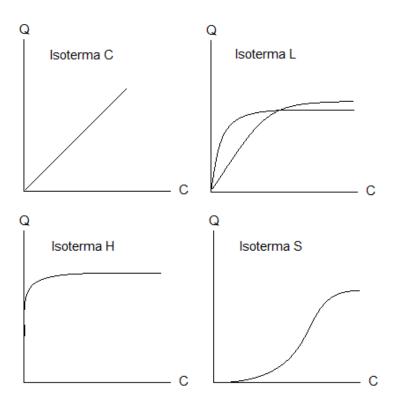
De acordo com a Figura 7, o primeiro mecanismo é enfatizado pela transferência de massa, onde as partículas do analito entram em contato com o adsorvente. A segunda etapa do mecanismo envolve a transferência do analito para dentro do adsorvente, que pode ser chamada de difusão interna ou intrapartícula, e essa etapa ocorre com o movimento do analito da camada limite para a superfície do adsorvente [91,92]. A terceira parte do mecanismo de adsorção mostra a difusão do analito que pode ocorrer nos poros e na superfície ou uma combinação de ambos. E a quarta etapa, sendo essa a última, envolve a rápida fixação do analito nos sítios ativos dos poros. De um modo geral, a taxa

de adsorção no modelo de DI é controlada pela primeira ou segunda etapa do mecanismo, a que for mais lenta ou a combinação de ambas [91].

#### 1.5.2 Modelos de Isotermas de Adsorção

Utilizando os modelos de isotermas de adsorção algumas informações são obtidas, como a natureza das interações entre adsorvente e analito, capacidade máxima de adsorção e características das propriedades dos adsorventes indicando qual morfologia homogênia ou heterogênia está presente na superfície do adsorvente. De acordo com Giles e colaboradores [93], quatro casos particulares são usados como os principais tipos de isotermas. As quatro classes de isotermas são nomeadas como sendo do tipo S, L, H e C. A Figura 8 mostra o comportamento das isotermas.

**Figura 8 -** Classificação das isotermas e seus comportamentos. **Fonte:** Adaptado de [93].



Na Figura 8, a quantidade adsorvida é representada por Q e a concentração presente no equilíbrio por C. A isoterma do tipo C apresenta a

forma linear, sendo usada para representar a partição dos analitos entre as fases sólida e líquida. Obtendo a razão de Q/C na isoterma do tipo C, calcula-se o coeficiente de distribuição ou partição (Kd ou Kp), que indica a afinidade do adsorvente com o analito [94,95]. A isoterma do tipo L apresenta uma forma côncava quando a razão entre a concentração do analito que permanece em solução e o que é adsorvido diminui, assim que a concentração do analito aumenta em solução. Porém, com a saturação dos sítios ativos presentes no adsorvente, ocasiona a formação de dois subgrupos: um com uma curva paralela ao eixo C e outra que não é claramente definida. Esse último comportamento ocorre em processos adsortivos com analitos que contém baixa solubilidade.

O comportamento da isoterma H é uma consequência da isoterma do tipo L. Ocorre geralmente quando o analito tem uma afinidade grande com os sítios ativos do adsorvente, provocando uma inclinação alta em relação ao eixo x. A isoterma do tipo S apresenta um ponto de inflexão, que ocorre pelos resultados das diversas interações químicas entre o analito e o adsorvente.

Dentre os quatros principais grupos de isotermas descritos, existe a possibilidade de outras categorias de subgrupos de isotermas. Com isso, existem vários modelos matemáticos de isotermas de adsorção que descrevem o comportamento de interação entre o analito e o adsorvente. Dentre eles, os modelos de Freundlich, Langmuir e Sips foram aplicados com a finalidade de obter informações do processo de adsorção dos íons Cr(VI) e os adsorventes utilizados neste estudo.

O modelo proposto por Freundlich é um dos mais amplamente utilizados em processos de adsorção e considera a composição do adsorvente como heterogênea, que pode ser usado em aplicação de adsorção em multicamada [79]. As Equações (15) e (16) representam o modelo não linear e linear, respectivamente, onde K<sub>F</sub> é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich (L¹/nF mg¹-¹/nF g⁻¹), 1/nF é a constante atribuída à heterogeneidade da superfície, qe é a capacidade máxima de adsorção no equilíbrio (mg g⁻¹) e Ce a concentração no equilíbrio (mg L⁻¹) [96].

$$q_e = K_F C_e^{1/nF}$$
 Equação (15)

$$log q_e = log K_F + \frac{1}{n_F} log C_e$$
 Equação (16)

A isoterma de Langmuir considera a adsorção em monocamada e que a distribuição dos sítios ativos é homogênea, como também descreve a energia envolvida no processo de adsorção como constante, desconsiderando as interações entre a molécula do analito. Os modelos matemáticos de Langmuir não linear e linear são apresentados nas Equações (17) e (18) [79,96].

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$
 Equação (17)

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{\kappa_L q_m}$$
 Equação (18)

Sendo, *k*<sub>L</sub>: é a razão entre a taxa de adsorção e dessorção (L mg<sup>-1</sup>); e q<sub>m</sub>: é a capacidade máxima de adsorção obtida pelo modelo de Langmuir (mg g<sup>-1</sup>).

Utilizando os dados obtidos na equação de Langmuir pode-se medir o fator de separação ( $R_L$ ), descrito na Equação (19), onde os valores de  $R_L > 1$ ,  $R_L = 1$  e  $R_L < 1$ , são atribuídos à adsorção desfavorável, linear e favorável, respectivamente [79].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$
 Equação (19)

O modelo de Sips é um híbrido que combina os modelos de Langmuir e Freundlich. Esse modelo pode ser aplicado para processos adsortivos em monocamada, que também descreve os sistemas como homogêneos ou heterogêneos [86]. As Equações (20) e (21) apresentam o modelo matemático não linear e linear de Sips, respectivamente.

$$q_e = \frac{q_{ms}K_SC_e^{ns}}{1 + K_SC_e^{ns}}$$
 Equação (20)

$$\ln(\frac{qe}{qms-qe}) = \frac{1}{ms} \ln Ce + \ln(ks)^{1/ns}$$
 Equação (21)

Dessa forma, este trabalho tem como objetivo estudar os fatores que afetam o processo de adsorção de íons Cr(VI) utilizando materiais adsorventes baseados em biocarvão e/ou grafeno. A utilização de biocarvão imobilizado com o nanomaterial rGO demonstrou ser eficiente na adsorção de vários analitos [12,21,97]. É proposto também a investigação utilizando o melhor adsorvente, ao qual os modelos cinéticos e isotermas serão aplicados para descrever o comportamento da adsorção dos íons Cr(VI).

#### 2 OBJETIVOS

## 2.1 Objetivo Geral

Estudar a capacidade adsortiva do biocarvão de Aguapé (*Eichhornia crassipes*) e derivados de grafeno na remoção de íons Cr(VI) em meio aquoso.

## 2.2 Objetivos Específicos

- Preparar e caracterizar por técnicas espectroscópicas, morfológicas, texturais, e determinar a composição elementar dos materiais de biocarvão e derivados de grafeno (GO e rGO);
- Realizar estudos de adsorção de íons Cr(VI) utilizando as amostras de biocarvão precursor e ativada (B5 e B5AT), GO, rGO e do material híbrido B5ATM:rGOM;
- Obter dados da cinética de adsorção de íons Cr(VI) na amostra que apresentar melhor desempenho adsortivo, avaliando-se o tempo de contato e equilíbrio de adsorção;
- Aplicar os modelos cinéticos e avaliar a resposta das isotermas linear e não linear para o processo de adsorção de íons Cr(VI) no material adsorvente mais eficiente.

## **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

## 3.1 Materiais

Os reagentes utilizados na ativação do biocarvão e nas sínteses do GO e rGO, bem como os empregados no preparo das soluções usadas nos processos de adsorção estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2 - Apresentação dos reagentes utilizados neste trabalho.

Reagente	Fórmula Molecular e Sigla	Fabricante	Grau de Pureza
Ácido ascórbico	$C_6H_8O_6$	IMPEX	99,0%
Ácido nítrico	HNO <sub>3</sub>	Neon	65,0%
Ácido clorídrico	HCI	Neon	37,0%
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CRQ	98,1%
Água ultrapura	H <sub>2</sub> O	Milli-Q	-
Brometo de potássio	KBr	Merck	99,5%
Grafite em pó	С	Sigma-Aldrich	99,9%
Permanganato de potássio	KMnO <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich	97,0%
Peróxido de hidrogênio	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Neon	30,0%
Dicromato de Potássio	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Dinâmica	99,0%

#### 3.2 Sínteses dos Materiais

## 3.2.1 Obtenção do Biocarvão

A preparação da amostra da biomassa (*Eichhornia crassipes*) foi realizada pelo Grupo de Pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa – PEB/UFS, sob coordenação do Prof. Dr. Alberto Wisniewski Junior [98]. A biomassa utilizada foi obtida no açude Marcela, localizada em Itabaiana-SE. Para a obtenção de biocarvão, inicialmente os caules e folhas da planta foram expostas sob incidência solar com a finalidade de secagem durante sete dias, com temperatura média de 28 °C e umidade relativa do ar de 74,0%. O material foi triturado em um moinho de facas com objetivo de homogeneizar o tamanho e, em seguida, foi determinada por análise granulométrica o diâmetro da partícula, que indicou uma faixa de 0,60 – 1,00 mm.

Na realização da pirólise da biomassa, utilizou-se um reator de forno rotativo FRO 1100, aplicando os seguintes parâmetros: rotação do cilindro de 7,5 rpm; regulagem da vibração do alimentador em 80; regulagem do ângulo de descida em 10°; rotação do batedor de 12 rpm; fluxo do gás N<sub>2</sub> para alimentação constante de 5 L min<sup>-1</sup> e temperatura de pirólise de 500°C. O biocarvão obtido nessas condições foi chamado de B5.

## 3.2.2 Ativação Química do Biocarvão

O biocarvão foi submetido ao tratamento superficial utilizando a ativação química, que visa a incorporação de grupos funcionais no material [2]. Para realização da ativação, foi misturado 1,0013 g de biocarvão com uma solução de 50,00 mL de ácido nítrico 65,0% e água ultrapura (1:1) em um balão de fundo redondo e levado a um sistema de refluxo por 3 horas, sob agitação constante a 60 °C. O material obtido foi lavado com água destilada em sistema a vácuo, e a lavagem foi interrompida quando o material apresentou pH aproximadamente igual a 6,0. Para remover a água, o material foi seco em uma estufa a 100 °C durante 24 horas. O biocarvão ativado foi chamado de B5AT. A Figura 9 apresenta um esquema simplificado do processo de ativação.

Sistema Biocarvão Sistema em em vácuo refluxo Agua Lavagem destilada 3 horas em 60 °C Ácido nítrico Após lavagem Estufa Amostra seca 100 °C 24 horas

Figura 9 - Esquema da ativação do biocarvão (B5). Fonte: Autoria própria.

## 3.2.3 Síntese do Óxido de Grafeno (GO)

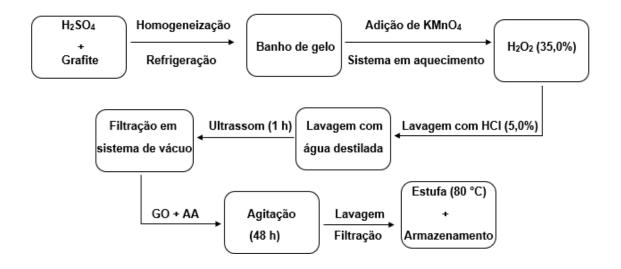
A realização da síntese do óxido de grafeno (GO) seguiu uma modificação do método de Hummers [99]. O método é dividido em duas etapas: oxidação, que consiste na ação do agente oxidante para formação de alguns grupos funcionais oxigenados, e a esfoliação, etapa da dispersão das folhas de óxido de grafite para formação de óxido de grafeno [14]. Assim, para obtenção do óxido de grafeno, utilizou 6,0011 g de grafite em pó e foram adicionados 100,00 mL de ácido sulfúrico concentrado em um béquer de 2,0 L. Após a adição, realizou-se a homogeneização com agitação constante, seguida do resfriamento do recipiente em aproximadamente 0 °C. Após o resfriamento, o béquer com a solução foi levado a um banho de gelo dentro da capela e 18,0020 g de KMnO4 foram adicionados lentamente durante 1 hora. Após o processo de adição, o sistema foi aquecido a 40 °C durante 30 minutos. Em seguida, 250,00 mL de água destilada previamente aquecida a 90 °C foram adicionados ao sistema que permaneceu por mais 20 minutos sob agitação. Ao final, adicionou-se água destilada gelada até completar o volume de 900,00 mL. No mesmo sistema,

42,00 mL de peróxido de hidrogênio (35,0%) foram adicionados lentamente e, em seguida, 350,00 mL de ácido clorídrico (5,0%) foram utilizados para lavar o sólido, juntamente com 150,00 mL de água destilada. Depois disso, o material foi colocado em um banho ultrassônico por 1 hora. A separação da parte sólida do sobrenadante resultante foi realizada em centrífuga, tendo sido uma parte do sólido obtido armazenada em tubos de Falcon de 50,00 mL e a outra parte utilizada para sintetizar o óxido de grafeno reduzido (rGO); ambos foram armazenados sob refrigeração a 5 °C.

## 3.2.4 Síntese do Óxido de Grafeno Reduzido (rGO)

A redução do óxido de grafeno se seguiu com a adição do agente redutor, ácido ascórbico, para sintetizar o rGO. Foi pesado 1,0010 g de GO em um erlenmeyer e, em seguida, adicionou-se 10,0009 g de ácido ascórbico (AA) e 50,00 mL de água destilada. Após a homogeneização, o sistema foi mantido em agitação durante 48 horas. Depois, a amostra foi transferida para um tubo de Falcon de 15,00 mL e lavado 3 vezes com água destilada, a parte aquosa foi removida utilizando uma pipeta de Pasteur após a centrifugação. O recipiente foi armazenado sob refrigeração a 5 °C. A Figura 10 mostra um resumo das sínteses do GO e do rGO.

**Figura 10 -** Fluxograma das sínteses do óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO). **Fonte:** Autoria própria.



3.2.5 Obtenção do Material Híbrido com Derivado de Grafeno/Biocarvão (B5ATM:rGOM).

Para a obtenção dos materiais híbridos, foi utilizada a maceração mecânica com auxílio de um almofariz e pistilo de ágata, como uma alternativa à técnica de moagem com esferas. As quantidades das amostras para a obtenção dos híbridos foram variadas de acordo com a Tabela 3 para se obter uma concentração total do adsorvente de 1,00 g L<sup>-1</sup>. O tempo de maceração para obter uma amostra homogênea foi de 4 minutos e a obtenção dos materiais foi realizada em triplicatas.

## 3.3 Técnicas de Caracterizações

#### 3.3.1 Adsorção e Dessorção de Nitrogênio (N<sub>2</sub>)

As amostras de biomassa, B5, B5M, B5AT e as frações obtidas do B5M foram submetidas às análises de adsorção e dessorção utilizando 0,0300 g de amostra, que foram previamente secas a 100 °C, sob vácuo, durante 3 horas.

As análises de adsorção e dessorção com  $N_2$  foram realizadas usando um Analisador de Área Superficial da marca Quantachrome modelo ASIQM00-4 e Versão 10.03, com porosímetro NOVA 1200 sorção de nitrogênio gasoso. As isotermas foram determinadas na faixa de pressão ( $P/P_0$ ) entre 0,05-0,99. Informações da área superficial foram obtidas pelo método B.E.T (Braunauer, Emmett e Teller) na faixa de pressão relativa ( $P/P_0$ ) de 0,05-0,3. Caraterísticas da porosidade como diâmetro e volume do poro foram determinadas pelo método B.J.H (Barrett-Joyner-Halenda) e obtidas através da adsorção de nitrogênio na pressão de 0,99.

#### 3.3.2 Obtenção do Teor de Cinzas

O teor de cinzas foi obtido após o aquecimento na estufa de 1,0000 g da amostra de biocarvão em 95 °C. A amostra de biocarvão foi colocada a 750 ± 5 °C em uma mufla aquecida. O tempo de queima na mufla foi de 6 horas, o

cadinho com amostra foi acondicionado no dessecador até a temperatura ambiente. Através da Equação (22), o teor de cinzas foi obtido.

$$Cinzas(\%) = (\frac{M_1}{M_2}) \times 100$$
 Equação (22)

M<sub>1</sub> = massa residual após retirada da estufa a 950 °C, em g;

M<sub>2</sub> = massa residual após calcinação a 750 °C, em g.

#### 3.3.3 Análise Elementar

A análise elementar das amostras de Biomassa, B5 e B5AT foi realizada em um equipamento CHN628 da marca LECO no laboratório PEB. O equipamento operou com hélio (99,9%) e oxigênio (99,9%). A temperatura do forno primário em 950 °C e depois, a 850 °C. Um padrão de EDTA (41,0% C, 5,5% H e 9,5% N) foi usado para calibrar o equipamento com um intervalo de massa entre 10,0 – 200,0 mg. Para analisar as amostras, utilizou-se ~ 50,0 mg em uma folha de estanho.

A determinação do percentual de oxigênio foi feita por diferença da composição percentual de %C (carbono), %H (hidrogênio), %N (nitrogênio) e %M (cinzas), utilizando-se a Equação 23, sendo que outros elementos minoritários das amostras foram desconsiderados no cálculo.

$$\%0 = [100\% - (\%C + \%H + \%N + \%M)]$$
 Equação (23)

Conhecendo-se as porcentagens elementares, foram calculadas as razões molares de H/C, O/C e N/C para complementar os resultados e conhecer melhor as distribuições dessas razões para as biomassas B5 e B5AT.

# 3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

As morfologias das amostras dos biocarvões e dos derivados de grafeno foram investigadas empregando a microscopia eletrônica de varredura. As

amostras foram metalizadas utilizando prata com a finalidade de melhorar a resolução, operando o metalizador Kurt J. Lesker modelo 108. O microscópio eletrônico Hitachi, modelo TM 3000, foi usado para obter as imagens sob vácuo, com aceleração de feixe de elétrons de 15 kV, acoplado a um sistema de análise espectroscópica de energia dispersiva (EDS) para obtenção da composição elementar.

### 3.3.5 Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

As amostras sem e com adsorção (Ad), B5M, B5MAd, B5ATM, B5ATMAd, GOM, GOMAd, rGOM e rGOMAd foram analisadas por Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva da marca Shimadzu, modelo EDX-720/800HS, equipado com um tubo gerador de raios X, um detector de silício, um colimador de 10,00 mm e sistema de resfriamento com nitrogênio líquido. A faixa de trabalho foi entre os átomos Ti-U (50 Kv), Na-Sc (15 Kv), Rh-Cd (50 Kv), Zn-As, Pb (50 Kv), Cr-Fe (50 Kv) e S-K (15Kv) compreendendo um intervalo de átomos com número atômico de 11-92, com tempo de análise total de 100 s, operando na forma quali-quantitativa. A eficiência do equipamento foi testada a partir da comparação dos resultados da análise de uma amostra referencial composta por Cr=18,4%, Mn=1,7%, Fe=70,7%, Ni=8,6%, Cu=0,3% e Mo=0,2%. Para o preparo das amostras, foi utilizado o filme de polipropileno (0,05 mm) para adaptação na parte inferior dos portas amostras, posteriormente foi adicionado, a fim de cobrir o filme, as amostras e os portas amostras foram fechados com o filme de polipropileno na parte superior.

#### 3.3.6 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho

Com o objetivo de identificar a presença de grupos funcionais nas amostras de biomassa, B5, B5AT, GO, rGO e no híbrido, os espectros de absorção de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos. Para isso, utilizou-se o espectrofotômetro VARIAN 640-IR, entre a região de 500 a 4000 cm<sup>-1</sup>. O brometo de potássio (KBr) foi usado como agente dispersante para obtenção da pastilha.

#### 3.3.7 Espectroscopia Raman

As análises de Espectroscopia Raman foram realizadas a fim de estimar o grau de ordenamento das amostras de grafite, B5, B5AT, GO, rGO e do híbrido. Posteriormente, foi calculada a razão das intensidades referentes às bandas G (bandas de grafitização, relacionada à "ordem"), e à banda D (relacionada à "desordem" do sistema). Um espectrômetro Raman Dispersivo Senterra, fabricado por BRUKER OPTIK GmbH, foi utilizado nas análises. As amostras foram colocadas em uma lâmina de vidro sem necessidade de preparo, e os parâmetros otimizados foram o laser de He-Ne em comprimento de onda de 633 nm, com intensidade do feixe em 20 mW, no tempo de 150 segundos, na região entre 400-1800 cm<sup>-1</sup>.

#### 3.3.8 Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-visível (UV-VIS)

As medidas de absorção eletrônica das soluções aquosas de íons Cr(VI) nos testes de adsorção foram realizadas com o UV-Visible Spectrophotometer CARY 100 Scan na faixa de comprimento de onda de 200 nm a 800 nm, com auxílio de cubetas de quartzo e soluções aquosas de pH 2,0; 4,0; 6,1; 8,3; 10,0; e 12,0 utilizadas como referências.

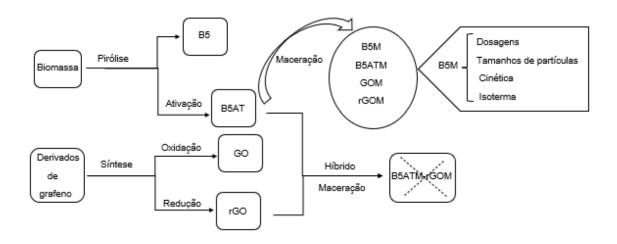
#### 3.3.9 Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)

O ponto de carga zero dos materiais adsorventes foi determinado através do método dos onze pontos, que consiste na determinação do pH em que o balanço líquido de cargas elétricas na superfície do adsorvente é nulo, tendo sido usadas soluções de pH na faixa de 2,0 a 12,0. Para a determinação do PCZ, foram adicionados 20,0 mg do adsorvente a 20,00 mL de solução aquosa com o pH previamente ajustado com HCl 0,10 mol L-1 ou NaOH 0,10 mol L-1 e os recipientes foram colocados no Shaker com agitação de 150 rpm durante 24 horas para alcançar o equilíbrio de adsorção entre os adsorventes e as soluções. Após o tempo de contato, o pH final foi aferido com o auxílio do pHmetro modelo PHOX P1000.

#### 3.4 Testes de Adsorção de íons Cr(VI)

Os testes de adsorção foram aplicados através do procedimento em batelada para as amostras de GO, rGO, B5, B5AT e os macerados GOM, rGOM, B5M e B5ATM, o melhor adsorvente em cada grupo (biocarvão e derivados de grafeno) foi usado para a formação do composto híbrido B5ATM-rGOM. Nos testes de adsorção, informações como dosagem do adsorvente, tempo de adsorção e equilíbrio de adsorção foram obtidos em experimentos realizados na Incubadora Shaker da marca CIENLAB. A Figura 11 apresenta o fluxograma dos materiais utilizados nos testes de adsorção de íons Cr(VI).

**Figura 11 -** Fluxograma dos materiais e etapas utilizadas nos testes de adsorção de íons Cr(VI).



#### 3.4.1 Efeito do pH

Os testes de adsorção em diferentes pH foram realizados com a finalidade de obter informações do comportamento dos adsorventes frente ao analito. Os estudos foram realizados em erlenmeyer de 250,00 mL com a dosagem de 20,0 mg de adsorventes para 20,00 mL de soluções de íons Cr(VI) em concentração de 50,0 mg L-1 na faixa de pH 2,0, 4,0, 6,0, 8,0, 10,0 e 12,0, as soluções com diferentes pH foram ajustadas com HCI 0,10 mol L-1 e NaOH 0,10 mol L-1. Os materiais adsorventes ficaram em contato com a solução de íons Cr(VI) durante 3 horas, com agitação de 150 rpm em temperatura ambiente. Todos os testes foram feitos em triplicata.

# 3.4.2 Teste de Adsorção com Diferentes Porcentagens na Composição do Material Híbrido

Os testes com o material híbrido, primeiramente, foram realizados com B5AT e rGO, com as razões de massas em 9:1 até 1:9. A razão das massas de 20,0 mg do híbrido foi condicionada em erlenmeyer de 250,00 mL com 20,00 mL de solução de íons Cr(VI) 50,0 mg L<sup>-1</sup> em pH 2,0, otimizado após o teste do efeito do pH. Uma curva de calibração utilizando o comprimento de onda máximo em 350 nm foi feita para a determinação quantitativa de remoção dos íons Cr(VI).

#### 3.4.3 Testes de Dosagens do Biocarvão Macerado

O biocarvão macerado B5M foi obtido macerando o biocarvão B5 por 4 minutos utilizando almofariz e pistilo de ágata. Os testes das dosagens com B5M foram realizados utilizando as concentrações de 0,25, 0,50, 1,00, 1,50, 2,00, 3,00 e 4,00 g L<sup>-1</sup> de adsorvente. A solução de íons Cr(VI) com concentração de 150,0 mg L<sup>-1</sup> em pH 2,0 foi utilizada para adsorção com agitação de 150 rpm durante 24 horas. Uma nova curva de calibração foi realizada com concentração de íons Cr(VI) em 100,0 mg L<sup>-1</sup> no pH 2,0, utilizando o comprimento de onda máximo de 350 nm (Apêndice 1).

#### 3.4.4 Influência do Tamanho de Partícula na Adsorção

Para obter os diferentes tamanhos de partículas que compõem o biocarvão macerado, foi utilizado um agitador de peneiras da Bertel série 3539. A amostra foi colocada para ser separada entre as três peneiras nas quais as partículas a serem utilizadas ficaram retidas. As peneiras possuíam tamanhos de abertura Tyler Mesh de (+32)#, (-32 +100)#, (-100 +200)# e (-200)#.

A influência do tamanho das partículas no processo de adsorção foi avaliada utilizando as quatro frações obtidas com a dosagem otimizada no item 3.4.3. A concentração de íons Cr(VI) para realização do teste foi de 150,0 mg L<sup>-1</sup> em pH 2,0. As soluções foram mantidas em agitação de 150 rpm durante 24 horas. Todos os testes foram realizados em triplicata.

#### 3.4.5 Cinética de Adsorção

Os estudos de cinética de adsorção foram conduzidos com a dosagem do B5M otimizada de 1,5 g L<sup>-1</sup> no item 3.4.3. O B5M foi disperso em erlenmeyers de 250,0 mL contendo 20,0 mL de solução de íons Cr(VI) com concentração de 150,0 mg L<sup>-1</sup> em pH 2,0 sob agitação de 150 rpm. As amostras foram coletadas e analisadas em um espectrofotômetro UV-Vis nos tempos de 10 min, 30 min, 1 h, 2 h, 3h, 5 h, 7 h, 9 h, 12 h, 15 h, 18 h, 21 h, 24 h, 30 h e 35 h. Para realização da quantificação após o processo de adsorção, utilizou uma nova curva de calibração em 100,0 mg L<sup>-1</sup> no comprimento de onda máximo de 350 nm. Todas as análises foram realizadas em triplicata, os dados foram ajustados utilizando modelos cinéticos descritos no item 1.5.1.

## 3.4.6 Equilíbrio de Adsorção

As análises de equilíbrio de adsorção foram realizadas utilizando a dosagem de B5M estabelecida no item 3.4.3. O B5M foi disperso em erlenmeyers de 250,0 mL contendo concentrações de íons Cr(VI) nas faixas de 100,0, 150,0, 200,0, 250,0, 300,0, 400,0, 500,0, 600,0, 700,0 mg L-1 em pH 2,0, sob agitação de 150 rpm. O melhor tempo de contato foi estabelecido no item 3.4.5. Para quantificação após a adsorção, utilizou-se a curva de calibração em 100,0 mg L-1 no comprimento de onda máximo de 350 nm (Apêndice 1), pois os testes de adsorção iniciais com 50,0 mg L-1 de íons Cr(VI) apresentaram eficiência de remoção de 100,0% com o adsorvente B5M (item 4.1.10). Todas as análises foram realizas em triplicata. Os dados obtidos foram tratados utilizando os modelos de equilíbrio de adsorção no item 1.5.2.

#### 3.4.7 Modelos de Cinética e Equilíbrio de Adsorção

Os dados obtidos após a adsorção de íons Cr(VI) foram tratados utilizando o software Origin® 2016. Os modelos cinéticos e de isotermas de adsorção não lineares foram ajustados aos dados experimentais usando o software Matlab® R2019a, exportando os dados obtidos de tempo (h) ou concentração em equilíbrio (Ce) e capacidade máxima de adsorção teórica experimental (q).

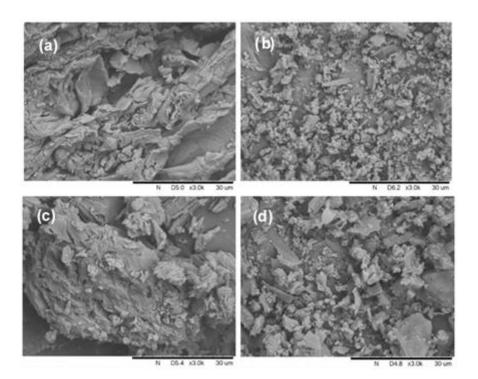
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 4.1 Caraterizações das Amostras de Biocarvão, Derivados de Grafeno e Material Híbrido

#### 4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV é uma técnica de obtenção de imagens da microestrutura e morfologia dos materiais. Um feixe de elétrons de baixa energia é incidido sobre o material e percorre a superfície, onde ocorrem diferentes interações entre o feixe de elétrons e o material, que leva à emissão de fótons e elétrons da superfície [100]. As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas para as amostras de B5, B5AT e, como comparação da mudança morfológica do processo de maceração, as imagens de B5M e B5ATM também foram obtidas (Figura 12).

**Figura 12 -** Imagens de MEV obtidas das amostras de B5 (a) e B5M (b); e para as amostras ativadas B5AT (c) e B5ATM (d).

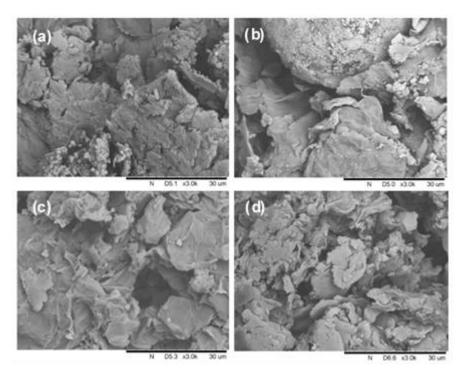


Fazendo uma análise das imagens obtidas por MEV, é possível observar diferenças nas morfologias entre as amostras de biocarvão com e sem ativação, além de diferenças nas amostras que foram submetidas à maceração. O B5 (Figura 12a) apresentou poros e canais com formas irregulares. Já o B5AT (Figura 12c) apresentou morfologia com efeitos erosivos devido ao tratamento com ácido nítrico. Esse processo de ativação pode ter contribuído para a geração de grupos funcionais na superfície, levando à abertura de algumas estruturas microporosas [101,102].

A maceração ocasionou uma diminuição do tamanho das partículas dos materiais B5M e B5ATM (Figura 12b e d), que pode contribuir para um aumento da área superficial, levando a uma maior eficiência na capacidade de adsorção [103]. Lyu e colaboradores [104] realizaram a moagem do biocarvão com moinho de bolas e atribuíram o aumento da adsorção do corante azul de metileno ao aumento da área superficial, obtida no processo de moagem.

A seguir, estão apresentadas as imagens de MEV para as amostras de GO, rGO e dos respectivos materiais submetidos aos processos de maceração GOM e rGOM (Figura 13).

Figura 13 - Imagens de MEV para o GO (a) GOM (b); rGO (c); rGOM (d).



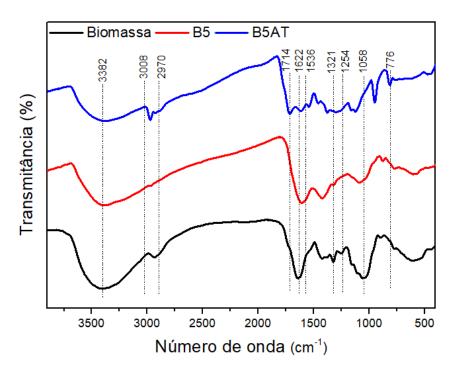
A superfície do GO na Figura 13a apresentou uma morfologia com aspecto liso, porém contendo partes com enrugamento e partes com algumas protuberâncias. Após o processo de maceração (Figura 13b), houve alargamentos das bordas e expansão por causa da força exercida no material, proporcionando o surgimento de novas cavidades e poros aparentes [105,106].

A redução química do GO e obtenção do rGO (Figura 13c) proporcionou mudanças estruturais devido à diminuição de grupos funcionais e o restabelecimento de carbonos  $sp^2$ , resultando em um aspecto de superfície mais enrugada e com ondulações, lembrando a forma de folhas com aberturas. Após a aplicação da maceração (Figura 13d) é possível ver um maior desgaste na superfície e a formação de mais aberturas de poros na estrutura [13,107].

4.1.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

As análises de FTIR realizadas para as amostras de biomassa, B5 e B5AT estão apresentadas na Figura 14 e foram realizadas na faixa de 500-4000 cm<sup>-1</sup>. As atribuições das bandas foram realizadas e estão descritas na Tabela 3.

**Figura 14 -** Espectros de FTIR obtidos da biomassa de Aguapé e para as amostras de B5 e B5AT, realizados em KBr.



A Tabela 3 mostra alguns grupos funcionais presentes nas amostras e suas atribuições segundo a literatura [35].

**Tabela 3 -** Atribuições dos grupos funcionais presentes nos espectros do infravermelho das amostras de biomassa, B5 e B5AT.

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	Classes Químicas
3382	<sub>v</sub> O-H	Álcool, Fenol, Polissacarídeos
3008-2970	$\nu_{ass\;e}\nu_s\;C\text{-H}$	Alifáticos
1714	<sub>v</sub> C=O Carboxílicos	
1622 e 1420	$_{V}$ C=C, $_{\delta}$ C-H	Aromáticos
1536	Vs N-O	Nitro
1321	$_{V}C ext{-H} ext{(no plano)}$	Aromáticos
1254	$_{V}$ C-O, $_{Vass}$ C-O-H	Polissacarídeos
1058	δ <b>O</b> -H	Álcool, Carboxílicos
776	$\delta C ext{-H}$ (fora do plano)	Aromáticos

Os resultados da Figura 14 e da Tabela 3, obtidos a partir dos espectros da biomassa, B5 e B5AT, estão de acordo com as bandas observadas nos trabalhos de Kalinke e Sant'Anna com colaboradores [2,34,35], que obtiveram biocarvões a partir de resíduos de farelo de mamona na temperatura de pirólise de 500 °C e com biomassa de Aguapé em temperatura de pirólise de 400, 500 e 600 °C, respectivamente. Todas as amostras apresentaram bandas caraterísticas em torno de 3382 cm<sup>-1</sup> correspondente ao estiramento da ligação O-H. As bandas entre 3008-2970 cm<sup>-1</sup> são atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico da ligação C-H característica de grupamento alifático, sendo que no espectro do biocarvão ativado, B5AT, essas bandas apresentaram uma maior intensidade nessa região.

A banda em 1622 cm<sup>-1</sup> apresentou uma intensidade maior para as amostras da biomassa e B5, correspondendo ao estiramento C=C de anéis aromáticos que também pode ser atribuída à deformação C-H. A banda em 1420 cm<sup>-1</sup> está relacionada ao estiramento C=C, assim como a deformação atribuída a –CH<sub>2</sub>, que pode estar relacionada à lignina das amostras. Outras bandas em 1321 cm<sup>-1</sup> e 776 cm<sup>-1</sup> representam o estiramento no plano e uma deformação fora do plano de C-H, respectivamente, que contribui para a presença de estrutura de compostos aromáticos [108,109]. É possível verificar a banda de estiramento C-O na região de 1058 cm<sup>-1</sup>, que pode ser atribuída também ao modo de dobramento de grupos O-H. Foi observada uma banda no espectro da biomassa na região de 1254 cm<sup>-1</sup> correspondente ao estiramento assimétrico C-O-H, atribuído ao grupo de ácido carboxílico (-COOH), que sofreu uma redução significativa após o processo de pirólise [110].

Depois da ativação com ácido nítrico, outros grupos funcionais foram introduzidos e respectivamente identificados nos espectros do B5AT. Foi identificado o surgimento de uma banda na região de 1714 cm-1, que corresponde ao estiramento C=O de ácidos carboxílicos. Além desta, algumas bandas continuaram presentes depois do tratamento ácido, como na região de 1254 cm<sup>-1</sup>, característica do estiramento assimétrico C-O-H, também atribuída à presença de ácido carboxílico (-COOH) [111]. A formação de grupos nitro (-NO<sub>2</sub>) é decorrência da reação entre os íons nitrônio (NO2+) na presença dos anéis aromáticos da estrutura do biocarvão. Contudo, é possível verificar no espectro do B5AT uma banda de estiramento simétrico na região de 1536 cm<sup>-1</sup>, próxima de 1336 cm<sup>-1</sup>, indicando que a reação de nitração pode ter ocorrido também na superfície do biocarvão e, assim, essa reação pode estar acompanhada de reação de oxidação [112]. A formação de grupos funcionais como ácidos carboxílicos e grupos nitro pode favorecer a interação entre o B5AT e o Cr(VI), consequentemente, poderá atribuir uma máxima capacidade de adsorção ao material adsorvente. O tratamento com ácido nítrico também auxilia na solubilização de cátions que estão presentes na superfície do biocarvão e, consequentemente, deixa mais grupos funcionais disponíveis a possíveis interações com o analito [113].

Os espectros de FTIR do grafite, GO e rGO estão apresentados na Figura 15.

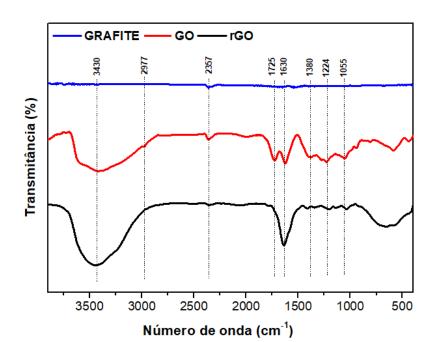


Figura 15 - Espectros de FTIR do grafite, GO e rGO em KBr.

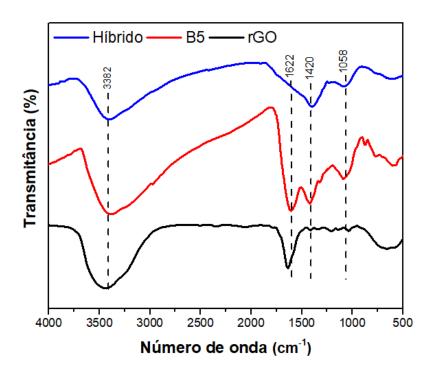
O espectro do GO apresentou algumas bandas características após a reação de oxidação do grafite, que leva a uma confirmação da síntese do óxido, bem como as bandas que foram observadas com a redução do óxido de grafeno, gerando o rGO. O estudo de Yadav e Lochab [99] realizou modificações na síntese de Hummers e foi constatada a formação de bandas oxigenadas de carbonilas (C=O), comparando com o espectro do grafite. As bandas encontradas no espectro do GO da Figura 15, podem ser atribuídas aos grupos funcionais contendo oxigênio (hidroxilas, carboxílicos e epóxidos), que foram formadas após a oxidação com permanganato de potássio.

A banda em 3430 cm<sup>-1</sup> determinada nos espectros de GO e rGO é atribuída ao estiramento O-H do grupo funcional dos álcoois, e pode estar associada à presença de água entre as folhas de GO e rGO, justificando a alta intensidade dessa banda no óxido de grafeno reduzido. A banda em 1380 cm<sup>-1</sup> é referente à deformação angular do O-H, e o de 1055 cm<sup>-1</sup> ao estiramento do grupo C-O-C. A banda de estiramento do C-O em 1224 cm<sup>-1</sup> geralmente pode ser atribuída à carboxila. Outras bandas intensas no espectro do GO são referentes aos estiramentos C=O e C=C em 1725 cm<sup>-1</sup> e 1630 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Após o processo de redução, apenas a banda em 1630 cm<sup>-1</sup>, característica de carbono *sp*<sup>2</sup>, permaneceu e teve sua intensidade aumentada,

refletindo que a redução foi capaz de restabelecer parte da rede π-conjugada [114]. A banda menos intensa referente ao dióxido de carbono em 2357 cm<sup>-1</sup> é a única banda presente no espectro do grafite, que também está presente no GO e rGO, devido ao CO<sub>2</sub> atmosférico [60]. O grafite não apresenta funções de superfície, apenas ligações de C-H existem nas bordas do grafite, porém em quantidades insignificantes quando comparados aos espectros de GO e rGO [115].

O híbrido foi obitido através da maceração manual utilizando almofariz e pistilo de ágata. O espectro de FTIR da composição do híbrido B5M:rGOM (9:1 m/m) é apresentado na Figura 16.

**Figura 16 -** Espectros de FTIR do material híbrido na composição de B5M:rGOM (9:1 m/m) em KBr.



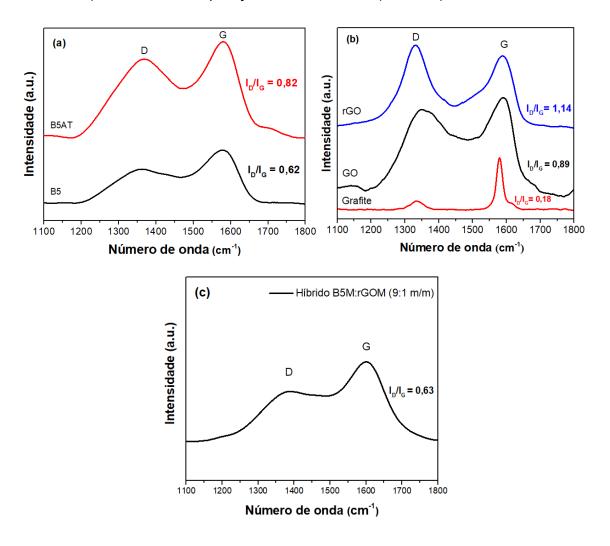
De acordo com a Figura 16, a composição do híbrido em 9:1 (m/m) com B5M e rGOM, respectivamente, apresenta a banda em 3382 cm<sup>-1</sup> que representa o estiramento da ligação O-H e a banda de 1058 cm<sup>-1</sup> é atribuída ao modo de dobramento de grupos O-H. No espectro do híbrido (linha em azul) a banda de estiramento C=C de anéis aromáticos em 1622 cm<sup>-1</sup> pode ter sido sobreposta pela presença da banda de 1420 cm<sup>-1</sup> atribuída a deformação de -CH<sub>2</sub> [116]. Contudo, o híbrido apresentou aspectos de bandas semelhantes ao biocarvão

(linha vermelha), o que pode ser correlacionado com a quantidade de biocarvão macerado utilizado na composição de 9:1 m/m.

#### 4.1.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada para avaliar o grau de desordem das amostras de B5 e B5AT (Figura 17a), bem como das amostras de GO, rGO e grafite (Figura 17b), e do material híbrido B5M:rGOM (9:1 m/m) (Figura 17c).

**Figura 17 -** Espectros Raman para as amostras de a) B5 e B5AT; b) grafite, GO e rGO e c) Híbrido na composição de B5M:rGOM (9:1 m/m).



Analisando os espectros da Figura 17 foi possível obter o grau de desordem das amostras de B5, B5AT, GO, rGO e do híbrido B5M:rGOM (9:1 m/m) obtida pela razão entre as bandas D e G, que estão presentes na faixa de

1200 cm $^{-1}$  e 1700 cm $^{-1}$ , respectivamente. A grafitização da amostra está relacionada à presença da banda G, que pode ser atribuída à conformação dos átomos de carbono com ligações  $sp^2$ . Já a banda D está correlacionada à presença de defeitos nas redes de carbono ou à presença grupos funcionais nas superfícies dos materiais, que formam vibrações ativas [10,117].

Depois da ativação do biocarvão (Figura 17a), foi possível verificar que ocorreu um aumento da razão  $I_D/I_G = 0,62$  para  $I_D/I_G = 0,82$ , que é correspondente ao aumento dos grupos funcionais superficiais ou defeitos [118]. Esse resultado concorda com o trabalho de Anstey e colaboradores [119], que apresentou uma razão  $I_D/I_G = 0,60$  para o biocarvão obtido a 497 °C, usando uma biomassa de *Miscanthus*, e uma razão  $I_D/I_G = 0,91$ , do biocarvão tratado com ácido nítrico 70,0% (v/v), sob refluxo por 6 horas.

Os resultados das análises por espectroscopia Raman apresentados na Figura 17b mostram os valores da razão de I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> para as amostras de grafite, GO e rGO. Mudanças mais significativas foram obtidas para as razões I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>, que podem ser atribuídas aos processos de oxidação e redução. Após a oxidação do grafite, que resultou na formação do GO, a razão aumentou de 0,18 para 0,89. Esse aumento está diretamente relacionado à oxidação do grafite, devido à inserção de grupos funcionais oxigenados, os quais afetam diretamente o plano basal da estrutura do grafite, refletindo imediatamente no grau de defeitos da nova estrutura do material formado [99]. Bera e Colaboradores [115], sintetizaram o GO a partir do grafite utilizando o método de Hummers modificado, e os resultados da análise Raman apontaram uma mudança da razão I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> de 0,26 do grafite para 0,97 do GO. Esses valores estão próximos e corroboram com os resultados alcançados neste trabalho.

A reação de redução do GO para rGO utilizando o ácido ascórbico como agente redutor mudou a razão entre as bandas D e G, resultando em valores de 0,89 para o GO e 1,14 para o rGO. Essa mudança é atribuída à presença de defeitos nas redes de carbono ao qual aumentou a intensidade da banda D [120]. O resultado do Raman na Figura 17c apresentou o mesmo sinal de bandas D e G e com razão de  $I_D/I_G = 0,63$ , que foi próximo do obtido para a amostra de B5M, esse comportamento é devido ao maior teor de B5M em 9:1 (m/m) na composição do híbrido.

#### 4.1.4 Análise Elementar CHN

Os resultados obtidos das análises elementares foram tratados usando o *software* CHN628 versão 1.30. A Tabela 4 apresenta os resultados em percentual de carbono (%C), hidrogênio (%H), nitrogênio (%N), oxigênio (%O), presentes nas amostras, o teor de cinzas (%M) foi obtido de acordo com o item (3.3.2).

**Tabela 4 -** Dados das análises elementares em porcentagens para as amostras de biomassa, B5 e B5AT.

Amostras	%C	%Н	%N	%O*	%M	
Biomassa	33,82	5,84	1,94	43,89	14,57	
B5	47,31	4,09	3,03	23,29	22,28	
B5AT	51,44	3,86	5,83	-	-	

<sup>\*</sup> Cálculo por diferença, utilizando a equação (23) e (-) não foram determinados.

A porcentagem de carbono para a biomassa (Tabela 4) foi menor em relação à do B5, provavelmente devido às reações de desidrogenação/ aromatização provocadas pelo emprego de altas temperaturas, sob atmosfera restrita de oxigênio, favorecendo a formação de estruturas aromáticas [77]. Uma diminuição dos grupos funcionais presentes originalmente na biomassa pode ser observada pelos baixos teores de hidrogênio e oxigênio no B5, que estão associados a possíveis reações de desidratação ou desidrogenação que são responsáveis pela eliminação de grupos hidroxila (OH) e reações de descarboxilação, com a consequente eliminação de oxigênio. Esse tipo de reação ocorre facilmente por causa da presença de grupos carboxílicos presentes na estrutura lignocelulósica, que é composta geralmente por lignina, celulose e hemicelulose, sendo que a decomposição da hemicelulose ocorre em torno de 300 °C e da lignina a partir de 400 °C [35,121].

A porcentagem de nitrogênio sofreu um aumento na amostra B5 devido ao enriquecimento das estruturas do biocarvão sob alta temperatura [122].

Reações de nitração promovidas pelo ácido nítrico podem ter contribuído para o aumento do teor de nitrogênio para a amostra B5AT. Grupos funcionais como o NO2 provavelmente foram incorporados à estrutura, o que também justifica o aumento do percentual de nitrogênio, que está associado à formação de novos grupos nitrogenados na superfície do B5AT [123]. O teor de carbono para o B5AT (Tabela 4), em relação ao B5, apresentou um aumento depois da ativação ácida. Esse aumento pode estar relacionado ao teor de cinzas (material rico em cálcio, magnésio, silício e outros) no material carbonáceo (item 3.3.4), protegendo de ataques químicos como a adição de um forte ácido, impedindo que o material seja degradado facilmente [124].

Jin e colaboradores [123] obtiveram biocarvões derivados de biomassas de resíduos de animais como suínos e bovinos, os quais apresentaram um alto teor de cinzas. Ao sofrerem oxidação com ácido nítrico 25,0% (v/v) a 90 °C por 4 horas, sob sistema de refluxo, observou-se uma diminuição muito baixa do teor de carbono para as amostras de biocarvão, principalmente para o biocarvão derivado de esterco suíno, que apresentou um teor de carbono maior após a ativação química. Esse comportamento foi atribuído ao alto teor de cinzas, que foi dissolvido com o tratamento ácido do material carbonáceo. O biocarvão derivado de esterco bovino também apresentou uma baixa redução do teor de carbono após o tratamento químico com ácido nítrico [50], que foi atribuído ao alto teor de cinzas de 68,1%.

Os resultados das análises elementares, como o aumento do teor de nitrogênio para a amostra B5AT, corroboraram com os espectros de FTIR (Figura 14), que apresentaram o surgimento de novas bandas características para grupos funcionais oxigenados e nitrogenados em relação à amostra B5, posteriormente para publicação do artigo as porcentagens de oxigênio e cinzas serão determinadas para a amostra B5AT.

Através da pirólise da biomassa foi possível evidenciar um aumento do teor de carbono, consequentemente, pode-se atribuir o grau de aromaticidade alcançado depois da queima e da ativação química, utilizando as razões atômicas H/C, N/C e O/C (Tabela 5), que foram determinadas utilizando os valores da Tabela 4.

**Tabela 5 -** Distribuições das razões atômicas H/C, N/C e O/C das amostras de biomassa, B5 e B5AT.

Razão	Biomassa	B5	B5AT
H/C	0,173	0,086	0,075
N/C	0,057	0,064	0,113
O/C	1,297	0,492	_

H/C, N/C e O/C = hidrogênio/carbono, nitrogênio/carbono e oxigênio/carbono, respectivamente.

Na Tabela 5 é possível observar que os valores das razões atômicas de H/C e O/C reduziram para a amostra B5 em relação à biomassa de origem, sendo associadas a um aumento na concentração de compostos aromáticos. O valor de H/C reduziu pouco para o B5AT em relação ao B5, demonstrando que não houve uma degradação significativa da estrutura aromática por parte da ativação química. A razão atômica de N/C teve um acréscimo para o B5, indicando o enriquecimento de nitrogênio por causa da pirólise, mas, após o tratamento químico, essa razão aumentou significativamente para o B5AT, pois tanto o teor de nitrogênio quanto o de carbono sofreram aumento. É possível sugerir que o B5AT é um material carbonáceo com composição aromática, além de apresentar uma alta polaridade devido à presença predominante de grupos funcionais nitrogenados e oxigenados aumentados pelo tratamento químico com ácido nítrico.

### 4.1.5 Adsorção e Dessorção de Nitrogênio (N<sub>2</sub>)

As caracterizações obtidas pelas análises de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> determinaram a área superficial, volume e diâmetro dos poros das amostras de biomassa, B5 e B5AT (Tabela 6).

**Tabela 6 -** Área superficial, volume e diâmetro de poros das amostras de biomassa, B5 e B5AT.

Amostras	Área Superficial (m² g <sup>-1</sup> )	Volume de Poros (cm³ g <sup>-1</sup> )	Diâmetro do Poro (Å)
Biomassa	354,50	0,28	18,03
B5	173,20	0,18	18,04
B5AT	344,70	0,30	18,19

A área superficial da amostra B5 (Tabela 6) apresentou uma diminuição em relação à da biomassa, além de apresentar menor volume de poros, que pode ser justificado pelo maior teor de cinza presente no B5 (Tabela 4), que contribui para a obstrução dos canais e poros do material [125]. É esperado que a acidificação do biocarvão contribua com a redução do teor de cinzas, pois o tratamento com ácido nítrico deixa o meio mais propício para a solubilização dos minerais presentes no biocarvão, como potássio, magnésio, cálcio e alumínio, o que contribui para o aumento da área superficial e a desobstrução dos poros da amostra ativada [102]. Como esperado, a amostra B5AT teve um aumento da porosidade (volume e diâmetro dos poros) e, de forma simultânea, a ativação ocasionou a formação de grupos funcionais na superfície do material (item 4.1.2) e também a abertura de estruturas microporosas, aumentando sua área superficial [126]. O B5AT teve sua área superficial dobrada, de 173,2 m² g⁻¹ para 344,7 m² g⁻¹ após o tratamento ácido.

O trabalho de Imran e colaboradores [112] trata de biocarvões obtidos a partir da biomassa de palha de trigo e a partir do esterco bovino a 450 °C. Observou-se que o teor de cinzas foi de 12,2% para o biocarvão da palha de trigo que apresentou a maior área superficial, com 349,7 m² g⁻¹, e o biocarvão de esterco bovino resultou em um teor de cinzas muito maior, com 68,1%, e uma área superficial menor, com o valor aproximadamente de 70 m² g⁻¹. Após a ativação com ácido nítrico 25,0% (v/v) a 90 °C por 4 horas, o biocarvão de esterco bovino apresentou uma diminuição do teor de cinzas, ficando com 55,7%, influenciando no aumento da sua área superficial (101,5 m² g⁻¹).

A IUPAC, através do diâmetro médio de poros, classifica os materiais como microporosos (< 20 Å), mesoporos (20 Å e 500 Å) e macroporos (> 500 Å) [127]. Assim, todos os materiais reportados na Tabela 6 apresentaram valores próximos a 18,00 Å, sendo classificados como microporosos.

A Tabela 7 apresenta os valores de área superficial das amostras de biocarvão B5, B5M e das frações obtidas da separação em peneira granulométrica separadas no item (4.3).

**Tabela 7 -** Distribuição das áreas superfícies das amostras de biocarvão B5, B5M e das frações BMF<sub>1</sub>, BMF<sub>2</sub>, BMF<sub>3</sub> e BMF<sub>4</sub>.

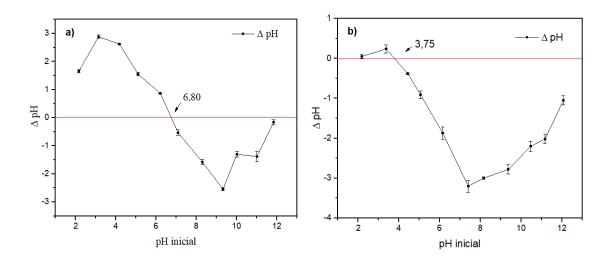
Amostras	Área Superficial (m² g <sup>-1</sup> )
BMF <sub>1</sub>	16,54
$BMF_2$	10,06
BMF <sub>3</sub>	9,96
BMF <sub>4</sub>	9,52
B5	173,20
B5M	17,22

É possível observar pela Tabela 7 que a amostra de biocarvão B5M diminui sua área superficial com a maceração manual. As áreas superficiais diminuem também a medida que as partículas diminuem de tamanho, principalmente nas frações BMF<sub>1</sub>, BMF<sub>2</sub>, BMF<sub>3</sub> e BMF<sub>4</sub>. A diminuição da área superficial é correspondente à aglomeração de partículas provocada pelo menor tamanho, impedindo que ocorra com eficiência a adsorção do gás nitrogênio (N<sub>2</sub>) no material pela análise de adsorção e dessorção (item 3.3.1) [128].

#### 4.1.6 Ponto de Carga Zero (PCZ)

O PCZ foi determinado utilizando o método dos onze pontos [129], que consistiu no contato de onze valores de pH utilizando os adsorventes B5 e B5AT. Os valores de pH (2,1; 3,2; 4,2; 5,1; 6,0; 7,2; 8,2; 9,2; 10,2; 11,0; 12,0) foram calibrados com HCI (0,10 mol L<sup>-1</sup>) e NaOH (0,10 mol L<sup>-1</sup>). A Figura 18 apresenta os resultados dos pontos de carga zero (PCZ) das amostras de B5 e B5AT. Todas as análises do PCZ foram feitas em triplicatas.

**Figura 18 -** pH das soluções iniciais *versus* variações do pH após os adsorventes B5 (a) e B5AT (b) ter entrado em equilíbrio com as soluções.



De acordo com a Figura 18 os valores de PCZ obtidos para as amostras de B5 e B5AT foram 6,80 e 3,75, respectivamente. Em soluções de pH ácido, inferior aos valores de PCZ 6,80 e 3,75 ocorre a protonação de grupos (–OH e – COOH) identificados na Figura 14. O B5 adquire uma carga superficial positiva em valores de pH menores que 6,80, colaborando na adsorção por interações eletrostáticas das espécies com carga negativa (HCrO4-) e (Cr2O7-), que estão presentes em pH < 6,0. Com o aumento do pH da solução acima do PCZ, a superfície do B5 perde seus prótons, deixando grupos carregados negativamente disponíveis, contribuindo para a adsorção de espécies catiônicas [4,73]. A amostra B5AT adquire carga positiva em pH abaixo do PCZ 3,75, acima do ponto de carga zero a amostra começa a perder os prótons presentes adquirindo carga negativa. As caraterizações do PCZ para as amostras de GO

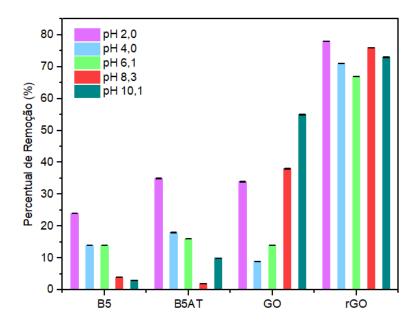
e rGO foram realizadas, porém apresentaram resultados inconclusivos, apresentando valores que não foi possível extrair o ponto de carga zero.

#### 4.1.7 Testes de Adsorção com Variação de pH

Inicialmente vamos analisar quatro adsorventes, que dentre os derivados da biomassa (B5 e B5AT) e os derivados do grafeno (GO e rGO), será escolhido um de cada para obtenção do híbrido. A escolha para formação do hibrido foi feita pela influência do pH na adsorção de íons Cr(VI) entre os diferentes adsorventes, separadamente. Foram usadas soluções de Cr(VI) com concentração de 50,0 mg L<sup>-1</sup> em pH 2,0; 4,0; 6,1; 8,3; e 10,1, com tempo prévio de contato de 3 horas com a finalidade de obter a eficiência de adsorção em menor tempo de contato, sob agitação (Figura 19). Para obter o percentual de remoção das adsorções, foram realizados os cálculos através da diferença de absorbância inicial do branco (sem adsorção) e final, obtido depois do processo de adsorção em comprimento de onda máximo de 350 nm (Equação 24).

% de remoção = 
$$\left[\frac{\text{Ai-Af}}{\text{Ai}}\right] \times 100\%$$
 Equação (24)

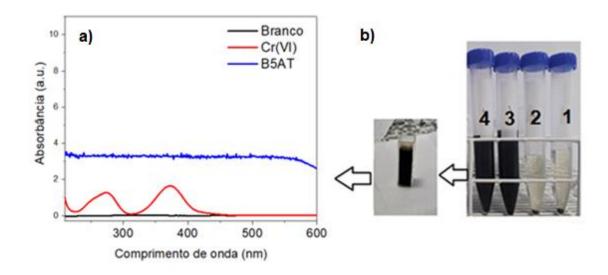
**Figura 19 -** Resultado da adsorção dos íons Cr(VI) utilizando 3 horas de agitação, variando-se o pH da solução, para as amostras de B5, B5AT, GO e rGO.



Analisando os testes de adsorção apresentados na Figura 19, os materiais derivados da biomassa, como B5 e B5AT, demonstraram características de materiais com PCZ abaixo de 7,0, pois observou-se uma diminuição da adsorção dos íons Cr(VI) com o aumento do pH, que contribuíram com os resultados obtidos no item (4.1.6). Em pH básico ocorre a adição de íons OH-, os prótons dos grupos funcionais dos biocarvões são removidos deixando a superfície do material com carga negativa elevada, o que não corrobora para o processo de adsorção, devido à repulsão eletrostática da espécie química cromato (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) presente em pH básico [4]. De acordo com a Figura 19, o adsorvente B5AT apresentou a melhor eficiência de adsorção em pH ácido e o rGO mostrou eficiência de adsorção em quase toda faixa de pH, porém em pH ácido apresentou maior eficiência de remoção de íons Cr(VI).

Em relação aos adsorventes derivados de grafeno, o maior percentual de remoção dos íons Cr(VI) ocorreu utilizando o rGO em pH 2,0. Silva e colaboradores [130] aplicaram o método dos onze pontos e obtiveram valores de PCZ para o GO de 6,3 e do rGO 4,5. A adsorção do corante aniônico apresentou melhores resultados na faixa de pH ácida. O comportamento da adsorção dos íons Cr(VI) aumentou em pH 10,1 para o adsorvente B5AT e foi mais evidente para os adsorventes GO e rGO, pela possível formação de espécies insolúveis de cromo como o Cr(OH)3 que é formado em meio básico, levando à precipitação do mesmo, camuflando a adsorção [131]. É possível observar na Figura 20 a mudança ocasionada no espectro após a adsorção dos íons Cr(VI) com o adsorvente B5AT em pH básico.

**Figura 20 -** Espectros de absorção antes e após a adsorção dos íons Cr(VI) do adsorvente B5AT em pH 12,0. (a) Mudança da absorção da amostra B5AT após a adsorção de Cr(VI) em pH 12,0. (b) Apresentação da mudança de coloração em pH 2,0 (tubos 1 e 2) e pH 12,0 (tubos 3 e 4).



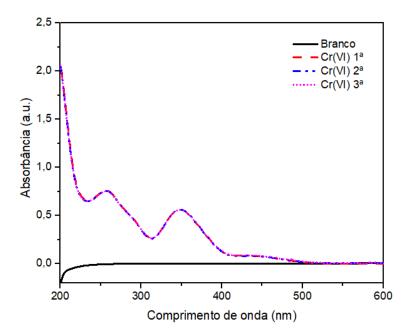
As análises em pH 12,0 foram as que mais sofreram mudanças em suas absorções para todos os adsorventes e não foi possível quantificar a remoção dos íons Cr(VI), devido ao aumento da absorbância que ultrapassou o valor da solução de Cr(VI) padrão pela formação de espécies insolúveis de íons cromo. Na Figura 20a é possível verificar a mudança de absorção evidente após a adsorção em pH básico para a amostra de B5AT, a formação de espécies insolúveis de íons cromo na forma de hidróxido ocasionou a obtenção do espectro de cor azul.

De acordo com os resultados obtidos nos testes de variação de pH, os adsorventes B5, B5AT, GO e rGO apresentaram ser promissores na remoção de íons Cr(VI). Analisando-se a faixa pH de 2,0 até 10,0, os adsorventes apresentaram melhores resultados em pH 2,0, diminuindo sua adsorção com o aumento do pH (Figura 19). A faixa de pH básica foi descartada por apresentar menor adsorção utilizando o B5 e pelo problema da mudança de absorção apresentado para o B5AT, otimizando-se o valor próximo a pH 2,0 como padrão para os testes de adsorção posteriores. Descartes de íons cromo realizado por industrias de curtimento de couro, eliminam íons cromo em meio ácido, o que corrobora para adsorção utilizando os materiais adsorventes obtidos nesse

trabalho. Os próximos testes serão para obtenção do material híbrido e estudo da eficiência de adsorção, também será analisado o processo de maceração e tamanhos de partículas presentes nas amostras de biocarvão.

Em adiacão, a estabilidade da solução de íons Cr(VI) na concentração de 50,0 mg L<sup>-1</sup> em pH 2,0 foi determinada para três semanas de armazenamento sem refrigeração (Figura 21).

**Figura 21 -** Espectros de absorção da solução de Cr(VI) em três semanas (1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> e 3<sup>a</sup>), concentração de 50,0 mg L<sup>-1</sup> em pH 2,0, sem refrigeração.



É possível observar na Figura 21 que os espectros de absorção do Cr(VI) não sofreram alterações significativas à temperatura ambiente durante 19 dias, o que demonstra a sua alta estabilidade e o risco para a saúde pública e para o meio ambiente no descarte incorreto do Cr(VI).

## 4.1.8 Quantificação da Remoção de íons Cr(VI)

A partir dos resultados obtidos anteriormente foi possível observar que o B5AT apresentou maior capacidade de adsorção para o tempo de 3 horas, em pH 2,0. Dentre os derivados de grafeno, o rGO apresentou adsorção de íons Cr(VI) superior nas mesmas condições. Assim, a formação do material híbrido

foi realizada macerando as amostras de B5AT e rGO (B5ATM:rGOM) com a finalidade de aumentar a capacidade de adsorção dos íons Cr(VI).

Para a determinação da capacidade de adsorção no equilíbrio e no tempo t (q<sub>e</sub> e q<sub>t</sub>) e também da eficiência da adsorção (e%) dos adsorventes B5, B5AT, GO, rGO e do híbrido (B5ATM:rGOM), foram utilizadas as Equações 25 e 26, juntamente com a curva de calibração realizada para soluções de Cr(VI) (Figura 22).

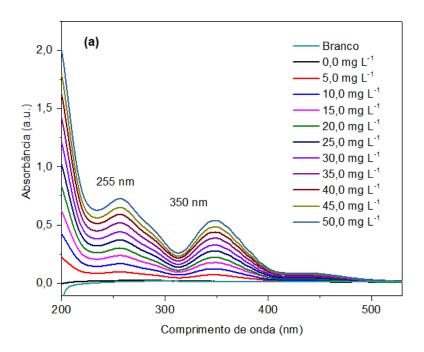
$$qe, t = \frac{(Ci - Ce) V}{m}$$
 Equação (25)

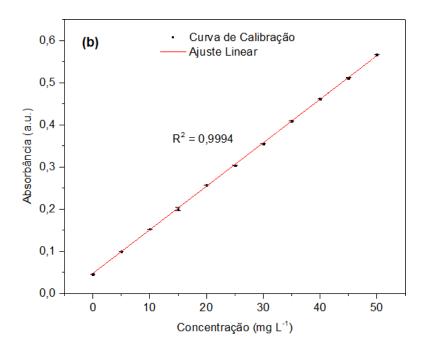
$$e\% = 100x \frac{(Ci - Cf)}{Ci}$$
 Equação (26)

Sendo  $C_i$  a concentração inicial em mg  $L^{-1}$  de Cr(VI) antes da adsorção; Ce é a concentração em equilíbrio determinada após 24 horas de contato (item 4.9); Cf é a concentração final; V é o volume da solução de Cr(VI) e m é a massa do adsorvente. As unidades usadas foram padronizadas para determinação de  $(q_e e \ q_t)$  em mg  $g^{-1}$ .

A curva de calibração permite quantificar as variações das concentrações de íons Cr(VI) nos processos de adsorção (Figura 22a). O ajuste linear dos dados obtidos da curva de concentração *versus* absorbância está apresentado na Figura 22b.

**Figura 22 -** (a) Espectros de absorção das soluções de Cr(VI) na faixa de 0,0 a 50,0 mg L<sup>-1</sup> (b) Curva de calibração com ajuste linear usando o comprimento de onda máximo de 350 nm em pH 2,0.



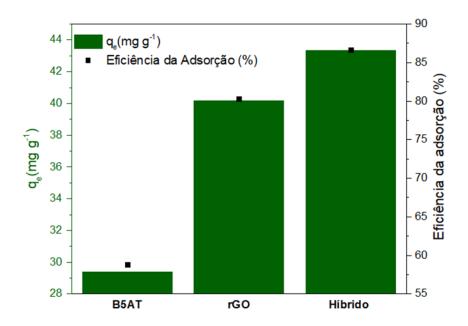


De acordo com a Figura 22, a faixa de concentração de Cr(VI) usada para a curva foi de 0,0 a 50,0 mg L<sup>-1</sup>, resultado num coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>)

igual a 0,9994, com a expressão da equação de regressão linear dada por y = 0,04146 + 0,01101x.

Em seguida, foram verificadas as capacidades de adsorção (q<sub>e</sub>) dos materiais adsorventes B5AT, rGO e do híbrido B5ATM:rGOM (1:1) (Figura 23), através da curva de calibração (Figura 22).

**Figura 23 -** Eficiência de adsorção dos íons Cr(VI) 50,0 mg L<sup>-1</sup> utilizando os adsorventes B5AT, rGO e híbrido B5ATM:rGOM, durante 24 horas em pH 2,0, com agitação de 150 rpm na temperatura de 25 °C.



De acordo com a Figura 23, a capacidade de adsorção do B5AT foi inferior à do rGO. O material adsorvente rGO contém muitos carbonos  $sp^2$ , conforme caracterizações de FTIR e Raman, e a presença de ligações duplas na estrutura pode ser um diferencial para uma melhor eficiência na adsorção. Já a estrutura do B5AT difere do rGO por apresentar grupos funcionais de superfície, influenciando na diminuição proporcional de carbonos  $sp^2$  em sua estrutura, diminuindo a adsorção.

De acordo com a pesquisa de Ma e colaboradores [132], o adsorvente ED-rGO sintetizado através da redução do óxido de grafeno com etilenodiamina mostrou ser um bom adsorvente dos íons Cr(VI) em condições ácidas e, no processo de adsorção, os elétrons  $\pi$  presentes nos carbonos  $sp^2$  do ED-rGO

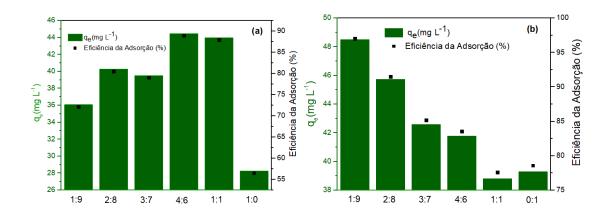
ocasionaram uma redução química do Cr(VI) para Cr(III), diminuindo sua toxicidade.

Os resultados preliminares demonstraram que o híbrido com porcentagens iguais de massas (1:1 m/m) dos adsorventes B5AT e rGO proporcionou um aumento da capacidade de adsorção, superando o rGO de 39,35 para 43,0 mg g<sup>-1</sup>. Porém, outras otimizações como mudanças nas proporções de massas foram realizadas com o objetivo de verificar a influência da composição entre os adsorventes B5AT e rGO na formação do material híbrido.

### 4.1.9 Otimização dos Parâmetros Utilizando o Material Híbrido B5ATM:rGOM como Adsorvente

A composição para formação do material híbrido adsorvente foi alterada em termos de porcentagens das massas de B5AT e rGO, com o intuito de verificar o comportamento da adsorção do analito Cr(VI) em pH 2,0. Primeiramente, foram utilizados 2,0 mg de B5AT e 18,0 mg de rGO, perfazendo uma proporção de 1:9 (m/m), que foi sendo alterada de forma gradual até atingir as quantidades de 10,0 mg de B5AT e 10,0 mg de rGO (1:1 m/m). Em seguida, a mudança gradual das proporções foi invertida (Figura 24a).

**Figura 24 -** (a) Capacidade e eficiência da adsorção de Cr(VI) utilizando os adsorventes híbridos com razão de massa de 1:9 até 1:0 (B5ATM:rGOM) e (b) resultados da adsorção com a razão da massa de 1:9 até 0:1 (rGOM:B5ATM) em solução aquosa de Cr(VI) 50,0 mg L<sup>-1</sup> em pH 2,0, com agitação de 150 rpm na temperatura de 25 °C.

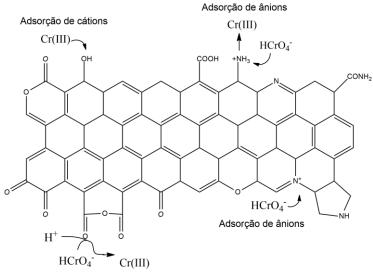


Na Figura 24a é possível verificar que o aumento da quantidade de B5AT influenciou positivamente no comportamento da adsorção até (1:1 m/m), reduzindo muito quando usado o B5AT puro (1:0 m/m). A incorporação de rGO nas frações de até (4:6 m/m) de B5AT, por meio da maceração, pode ter contribuído para uma melhor uniformização da distribuição de folhas de rGO, promovendo maiores interações π-π com o cromato/dicromato.

Fazendo-se a relação da massa do híbrido para o rGO, apresentada na (Figura 24b), foi possível verificar que a variação da razão da massa de rGO apresenta ser muito importante, sendo que, com uma quantidade de (1:9 m/m) B5ATM:rGOM, o híbrido alcançou uma capacidade de adsorção de 48,51 mg g<sup>-1</sup>, superior à capacidade de (1:0 m/m) em massa de B5AT (28,50 mg g<sup>-1</sup>) e de (0:1 m/m) em massa do rGO (39,35 mg g<sup>-1</sup>). Outros testes foram realizados para verificar a influência da composição com o adsorvente rGO (Apêndice 2). Foram analisadas bandas cacteristicas do material adsorvente rGO que interfere na quantificação de íons Cr(VI).

Através da variação dos teores de B5AT e rGO foi possível aumentar a capacidade de adsorção do híbrido. Existe muitas possibilidades de interações dos íons Cr(VI) na superfície de um biocarvão (Figura 25), pincipalmente com a funcionalização usando diferentes reagentes de ativação, como, por exemplo, ácido nítrico [116], ureia [133] e hidróxido de sódio [134].

**Figura 25 -** Representação estrutural do biocarvão ativado com a presença de alguns grupos funcionais e as possíveis interações com Cr(VI), seguida da redução para Cr(III). **Fonte:** Adaptado de [135].



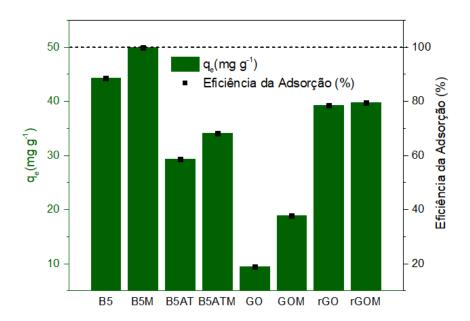
Redução por doadores de elétrons

A Figura 25 apresenta a estrutura de um biocarvão ativado com vários tipos de grupos funcionais e as possíveis interações com íons Cr(VI), ocasionando a redução para Cr(III) e a sua adsorção por meio de interações eletrostáticas. Neste trabalho é possível evidenciar através das técnicas de caracterizações de FTIR, Raman, CHN e UV-Vis dos materiais adsortivos que as interações  $\pi$ - $\pi$  nos adsorventes estejam participando da redução do Cr(VI) para Cr(III) e os grupos funcionais oxigenados estão complexando com os íons Cr(III).

#### 4.1.10 Modificação dos Adsorventes Utilizando Maceração Manual

Para verificar a influência do processo de maceração diretamente nas amostras, 20,0 mg dos adsorventes B5, B5AT, GO e rGO foram maceradas manualmente e usadas na adsorção de 50,0 mg L-1 dos íons Cr(VI), em pH 2,0, por 24 h. Todas as amostras foram submetidas ao processo de maceração com tempo de 4 minutos, com ensaios em triplicata. Os resultados desse estudo estão apresentados na Figura 26.

**Figura 26 -** Resultados da adsorção dos íons Cr(VI) 50,0 mg L<sup>-1</sup> por 24 h em pH 2,0, com agitação de 150 rpm na temperatura de 25 °C, das amostras de B5, B5AT, GO e rGO, com e sem maceração.



É possível verificar que, após o processo de maceração, a adsorção dos íons Cr(VI) aumenta para as amostras de B5M, B5ATM, GOM em relação aos seus respectivo precursores (Figura 26). Isso pode estar relacionado ao aumento da dispersão do material adsorvente no meio aquoso e pela exposição de grupos funcionais oxigenados (sítios ativos) por meio da maceração [42], porém o rGOM não demonstrou aumento em sua capacidade de adsorção, ao qual pode-se ser atribuído pela compactação das folhas de rGO ocasionada pela maceração e pela absorção do material adsorvente rGO próxima da banda de comprimento de onda máximo em 350 nm em solução aquosa de íons Cr(VI) (Apêndice 2). O aumento da capacidade de adsorção com a maceração foi consistente com o observado em alguns trabalhos como o de Hu e colaboradores [136], onde o processo utilizado para diminuir o tamanho da partícula do adsorvente foi o uso do moinho de esferas, que apresentou diferenças significativas, como o aumento da área superficial, volume e diâmetro de poros do adsorvente grafite, o que resultou em uma melhor adsorção do analito Cr(VI). Nesse trabalho foi observado que área superficial (item 4.1.5) do B5 diminuiu após o processo de maceração (B5M), com a maceração grupos funcionais (sítios ativios) antes inacessíveis, ficaram expostos na superfície externa do adsorvente aumentando a adsorção [42]. Foi observado também que nos adsorventes utilizados nesta pesquisa, antes e após a maceração, as partículas estavam bem dispersas na solução de cromo e, após 10 minutos de centrifugação, foi possível a separação das fases.

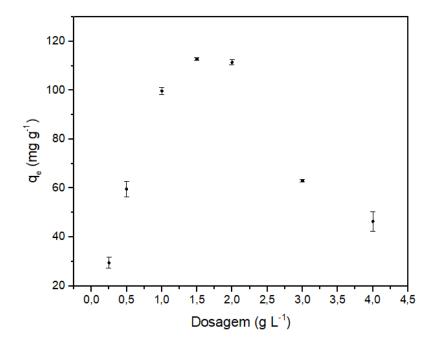
Na Figura 26 é possível verificar o aumento da adsorção em 24 horas da amostra B5M, em relação à sua versão ativada, o B5ATM. Esse aumento pode ser devido à maior composição de ligações duplas entre carbonos e grupos funcionais oxigenados presentes na amostra B5M. Dessa forma, a maceração melhorou ainda mais o processo de adsorção do B5, o que resultou na capacidade de adsorção máxima de 50,0 mg g<sup>-1</sup> do adsorvente B5M, coincidindo com a linha tracejada indicativa da concentração total de íons Cr(VI) no sistema de adsorção. O trabalho de Zhao e colaboradores [133] avaliou a adsorção seletiva de íons Cr(VI) em biocarvões ricos em grupos oxigenados e nitrogenados e averiguou também a influência de sais no processo de adsorção. Eles observaram que a complexação na superfície com o Cr(VI) é diferente na presença de grupos contendo nitrogênio, sendo em maior proporção na presença de grupos carboxila (-COOH) e hidroxila (-OH). Esse estudo gera a expectativa de que a presença de grupos oxigenados encontrados na amostra de B5 esteja contribuindo também para o processo de adsorção dos íons Cr(VI), pois com a ativação química do B5AT grupos nitrogenados foram inseridos na superfície do material adsorvente de acordo com as análises de FTIR e CHN (itens 4.12 e 4.1.4). Com a mudança de adsorção após a maceração do B5, testes variando a composição do material híbrido com B5 e rGO foram realizados com a finalidade de verificar o comportamento da adsorção (Apêndice 2). A partir dos resultados obtidos, os testes posteriores de cinética e isoterma serão realizados apenas com o adsorvente B5M.

#### 4.2 Dosagens do Adsorvente B5M

A influência das dosagens do adsorvente B5M foram verificadas utilizando as concentrações de 0,25, 0,50, 1,00, 1,50, 2,00, 3,00 e 4,00 g L<sup>-1</sup>, dispersas em 150 mg L<sup>-1</sup> de Cr(VI) em pH 2,0. Para as dosagens de 0,25, 0,50 e 4,00 g L<sup>-1</sup>, realizou-se a diluição do sobrenadante após a adsorção, utilizando 2,0 mL da solução sobrenadante mais 1,0 mL da solução ácida (branco). A diluição foi realizada com a finalidade de diminuir a concentração após a adsorção, para a

quantificação utilizando a nova curva de calibração na concentração de 100,0 mg L<sup>-1</sup> presente no Apêndice 1. É possível observar na Figura 27 os resultados das dosagens utilizadas.

**Figura 27 -** Dosagens do adsorvente B5M utilizando 150,0 mg L<sup>-1</sup> de íons Cr(VI), em pH 2,0 com agitação de 150 rpm na temperatura de 25 °C.



O aumento de adsorção no intervalo de dosagem de 0,25 até 1,50 g L<sup>-1</sup> (Figura 27) está correlacionado com a maior área de contato disponível, porém com o aumento contínuo do adsorvente ocorreu um decréscimo na adsorção. Essa diminuição no intervalo 1,50 até 4,00 g L<sup>-1</sup> é atribuída à agregação de partículas do adsorvente, pois com aumento da massa do adsorvente mantendo a concentração de Cr(VI) e volumes fixos, ocorre a aglomeração das partículas do adsorvente B5M, e com isso, as partículas do B5M não ficam tão dispersas, o que influência na diminuição da área de contato disponível para adsorção com íons Cr(VI) [137,138].

Esse comportamento na aglomeração da dosagem dos materiais foi observado na pesquisa de Gorzin e colaboradores [128], que utilizaram o biocarvão de rejeitos de papel pirolisado a 650 °C para adsorção de íons Cr(VI). As dosagens foram realizadas com 1,50 g L<sup>-1</sup> até 7,00 g L<sup>-1</sup>, e a adsorção diminuiu com o aumento das dosagens, proporcionalmente. Diante dos

resultados obtidos nesta etapa de dosagem do adsorvente, para continuidade dos testes de adsorção, a dosagem de 1,50 g L<sup>-1</sup> foi otimizada como padrão.

#### 4.3 Influência do Tamanho de Partícula do Biocarvão Macerado

Os testes de adsorção também foram realizados através da obtenção das frações do adsorvente B5M. A Tabela 8 apresenta as frações de partículas obtidas por meio de separação utilizando um agitador de peneiras da Bertel série 3539. Para separação das partículas foram macerados 50,2348 g de B5 por 4 minutos proporcionando a formação do tamanho entre 0,500 e 0,150 mm em maior composição.

Tabela 8 - Resultados das granulometrias utilizando B5M.

Aberturas	m (g)	Retida (%)	Passante (%)	Diâmetro (mm)
(+32)#	11,8492	23,6	76,4	0,500
(-32 +100)#	36,1073	71,9	4,5	0,500 – 0,150
(-100 +200)#	1,6551	3,3	1,2	0,150 - 0,075
(-200)#	0,6232	1,2	0,00	0,075
Massa total B5M	50,2348	100,0	-	-

<sup>#:</sup> Aberturas das peneiras em mesh Tyler

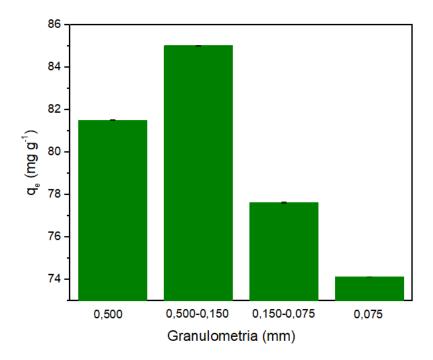
Os valores das porcentagens de massa (m) retida e passante foram obtidas utilizando as Equações 27 e 28.

$$%$$
retida =  $\frac{mR}{mT}$  Equação (27)  
 $%$ passante =  $100 - %$ retida Equação (28)

sendo;  $m_R$ , massa retida em cada peneira, em g;  $m_T$ , massa total da amostra, em g.

Os resultados da adsorção com diferentes tamanhos de partículas apresentados na Figura 28 mostram que a fração de tamanho de partícula predominante na amostra foi entre 0,500 e 0,150 mm, e como mostra a Figura 28, apresentou a maior capacidade de adsorção entre as frações de tamanho (Tabela 8) da amostra do B5M.

**Figura 28 -** Influência dos diferentes tamanhos de partículas na adsorção de 150,0 mg L<sup>-1</sup> de íons Cr(VI), em pH 2,0 com agitação de 150 rpm na temperatura de 25 °C.



Os valores de íons Cr(VI) adsorvidos foram de 81,51, 85,02, 77,61 e 74,12 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente para cada tamanho de partícula. Porém, essa fração não alcançou a capacidade obtida na Figura 27, quando aplicada a capacidade da dosagem de B5M, mostrando a importância das outras frações na obtenção da capacidade máxima de 112,00 mg g<sup>-1</sup>.

Outra observação realizada na Figura 28 foi a diminuição da adsorção de íons Cr(VI) com a diminuição da partícula em 0,150-0,075 e 0,075 mm. Essa diminuição é correspondente à aglomeração de partículas provocada pelo menor tamanho [139]. A área superficial das amostras B5, B5M e das frações BMF<sub>1</sub> (0,500), BMF<sub>2</sub> (0,500-0,150), BMF<sub>3</sub> (0,150-0,075) e BMF<sub>4</sub> (0,075) nm foram obtidas e estão descritas no item (4.1.5). Ocorreu uma diminuição na área

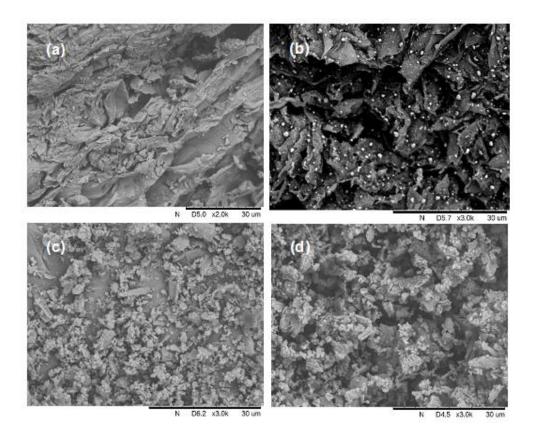
superficial após o processo de maceração e também com a diminuição das frações do biocarvão. Isso pode estar relacionado à menor adsorção de nitrogênio gasoso devido à aglomeração das partículas, consequentemente a adsorção de íons Cr(VI) foi proporcional, diminuindo com a redução da área superficial.

A diminuição das partículas foi observada nas análises de MEV (Apêndice 3) das frações de BMF<sub>1</sub> e BMF<sub>4</sub>, nelas é possível ver a mudança da morfologia, apresentando menores partículas em BMF<sub>4</sub>.

### 4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Após o Processo de Adsorção

As imagens de MEV na Figura 29 foram obtidas antes e depois do processo de adsorção para os adsorventes B5 e B5M. Outras imagens de MEV dos adsorventes B5ATAd, GOMAd e rGOMAd após a adsorção e da amostra do hibrido B5M:rGOM (9:1 m/m) estão apresentadas no Apêndice 3, com objetivo de verificar as mudanças ocorridas na morfologia após a adsorção dos íons Cr(VI).

**Figura 29 -** Imagens de MEV obtidas antes e após a adsorção de íons Cr(VI) nos adsorventes B5 (a); B5Ad (b) B5M (c) e B5MAd (d).



Na Figura 29 observamos que o processo de maceração ocasionou mudanças nas estruturas morfológicas iniciais dos biocarvões (item 4.1.1). Isso influenciou na adsorção dos íons Cr(VI), pois o adsorvente macerado (B5M) alcançou a adsorção máxima de íons Cr(VI) de 50,0 mg L<sup>-1</sup>, superando a quantidade adsorvida pelo precursor B5. Alguns estudos, como o de Huang e colaboradores [140], correlacionaram o aumento da adsorção de antibióticos sulfametoxazol e sulfapiridina ao biocarvão submetido ao moinho de bolas. Foi constatado ainda um aumento da área superficial e uma maior exposição de grupos funcionais devido à maior fragmentação do material.

No presente trabalho, os resultados das morfologias, após o processo de adsorção (Figuras 29b e d), demonstraram uma diminuição das superfícies irregulares nos adsorventes de biocarvão. Isso pode estar relacionado ao acúmulo de íons cromo, deixando a superfície mais uniforme [141]. Outra característica que ficou muito acentuada foi a presença de "cristais" na superfície do adsorvente B5Ad. Huang e colaboradores [89] apresentaram a formação de "cristais" na morfologia do biocarvão modificado com β-ciclodextrina-quitosana,

os quais podem corresponder à presença de íons Cr(III) na superfície do adsorvente, depois que o Cr(VI) sofreu redução e forma Cr(OH)<sub>3</sub>. Em outros trabalhos como o de Basu [71] e Gan [142], com seus colaboradores, foi observado que, após a adsorção de Cr(VI), a superfície do material apresentou depósitos que também lembravam pequenos "cristais", os quais foram atribuídos à adsorção dos íons Cr(III).

O processo de maceração provocou mudanças na morfologia do B5M (Figura 29b) e os pequenos "cristais" não ficaram muito aparentes. Porém, ainda é possível observar a presença deles "cristais" nas cavidades dos poros gerados pelo processo de maceração, o que corrobora os resultados de adsorção (item 4.1.10).

# 4.5 Espectroscopia de Absorção de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) das Amostras B5M e B5MAd

As análises de FTIR foram realizadas para as amostras de B5M e B5MAd com a finalidade de obter informações sobre as mudanças após o processo de adsorção de íons Cr(VI). Os espectros de FTIR do adsorvente híbrido antes e depois da adsorção estão no Apêndice 3. A Figura 30 apresenta os espectros das amostras de B5 e B5MAd.

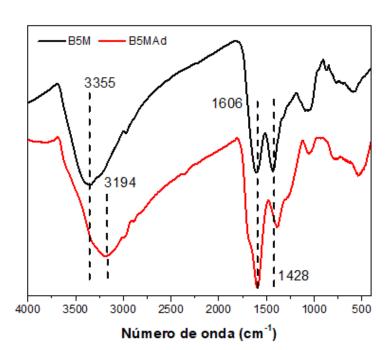


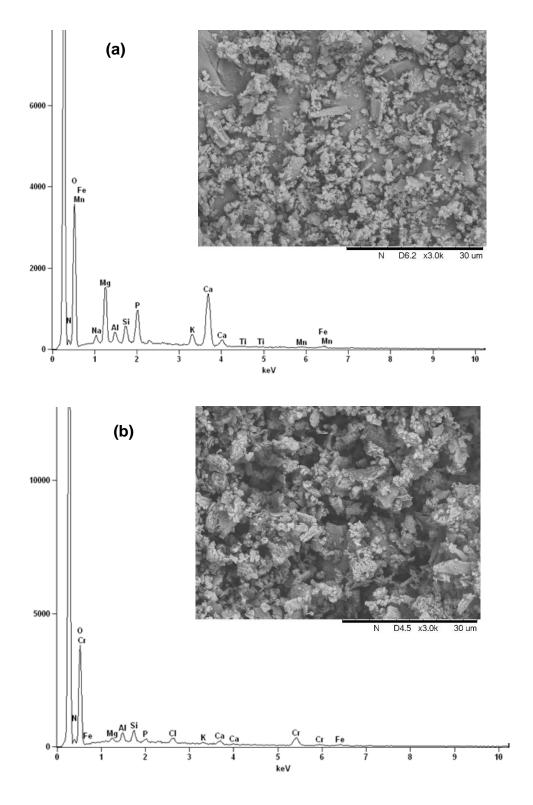
Figura 30 - Espectros de FTIR obtidos das amostras de B5M e B5Mad em KBr.

A Figura 30 apresenta os espectros de B5M e B5MAd após o processo de adsorção, onde é possível analisar que a banda de –OH em 3355 cm<sup>-1</sup> apresentou um número de onda menor, em 3194 cm<sup>-1</sup>. A banda em 1606 cm<sup>-1</sup>, referente ao estiramento de aromáticos, apresentou um aumento da intensidade após o processo de adsorção (Tabela 3). Essas mudanças indicam que a adsorção de íons Cr(VI) ocorreu pela interação dos grupos funcionais oxigenados e aromáticos, podendo haver a complexação de íons Cr(III) na superfície do biocarvão [142,143].

### 4.6 Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS) das Amostras B5M e B5MAd

As composições antes e após o processo de adsorção dos biocarvões B5M e B5Mad foram avaliadas através das análises de EDS (Figura 31), com a finalidade de confirmar a presença de cromo no material adsorvente.

**Figura 31 -** Resultados das composições dos adsorventes B5M sem adsorção (a); e após o processo de adsorção de íons Cr(VI) (b).



A Figura 31a apresenta o espectro da amostra B5M antes da adsorção, e pode-se observar que a presença de picos dos elementos cálcio, oxigênio, ferro, magnésio e carbono predominantes na amostra. Após o processo de adsorção

de íons Cr(VI) (Figura 31b) é possível verificar no espectro a presença adicional do pico de cromo, mostrando que estão na superfície do B5MAd. É possível notar também, que o espectro do B5MAd apresentou uma diminuição do sinal para as espécies de cálcio, ferro, magnésio, manganês e dos outros sais presentes, o que pode estar correlacionada à dispersão do adsorvente na solução ácida de íons Cr(VI), facilitando a dissolução desses elementos [4,144,145]. Esse mesmo comportamento foi observado nas análises de Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) (item 4.7). Na Tabela 9 estão apresentados os valores percentuais dos principais elementos encontrados nas amostras B5M e B5MAd, analisados pela técnica de EDS.

**Tabela 9 -** Porcentagens dos elementos encontrados nas amostras de B5M e B5MAd.

Elementos	B5M ± erro (%)	B5MAd ± erro (%)
Cromo (Cr)	-	4,47±0,17
Carbono (C)	35,58±0,20	47,32±0,28
Nitrogênio (N)	10,99±0,74	7,20±1,45
Oxigênio (O)	35,00±0,38	35,32±0,32
Sódio (Na)	0,56±0,03	-
Magnésio (Mg)	3,42±0,06	0,40±0,02
Alumínio (Al)	0,59±0,03	0,80±0,02
Silício (Si)	1,08±0,03	1,10±0,03
Fósforo (P)	2,32±0,03	0,41±0,02
Cloro (CI)	-	0,85±0,03
Potássio (K)	1,31±0,04	0,25±0,03
Cálcio (Ca)	7,75±0,11	0,76±0,04
Titânio (Ti)	0,02±0,02	-
Manganês (Mn)	3,42±0,09	-
Ferro (Fe)	1,03±0,10	1,11±0,11

<sup>(-)</sup> não foram detectados pela análise de EDS.

Analisando os dados semi-quantitativos na Tabela 9 foi possível constatar mudanças na composição química do biocarvão (B5M) após o processo de adsorção (B5MAd) de íons Cr(VI). Compostos minerais, como magnésio, silício,

fósforo, potássio e cálcio, são com frequência encontrados no produtro de pirólise, e são de origem da matéria-prima utilizada [3]. Após o processo de adsorção as porcentagens desses minerais foram reduzidas, ao qual é atribuído pela acidificação do processo de adsorção, que proporcionou a solubilização e aumento da porcentagem de íons cloro [4]. O aumento da porcentagem de íons cromo, significa que ocorreu a adsorção do analito no adsorvente B5M.

## 4.7 Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) da Amostra de B5M e B5MAd

As análises de EDX foram realizadas com as amostras maceradas com a finalidade de identificar a composição elementar e comparar os valores após o processo de adsorção e os resultados estão descritos na Tabela 10.

Tabela 10 - Resultados das análises de EDX com as porcentagens dos elementos obtidos das amostras de B5M e B5MAd.

Amostras	Elementos (%)														
7	Cr	Ca	K	Р	Si	Cl	Fe	S	Mn	Ва	Ti	Sr	Zn	Cu	С
B5M	*	1,958	0,869	0,741	0,490	0,093	0,083	0,075	0,052	0,012	0,004	0,003	0,002	0,001	95,567
B5MAd	0,610	0,414	0,190	0,051	0,517	0,943	0,047	0,053	*	*	0,007	*	0,001	0,001	97,162

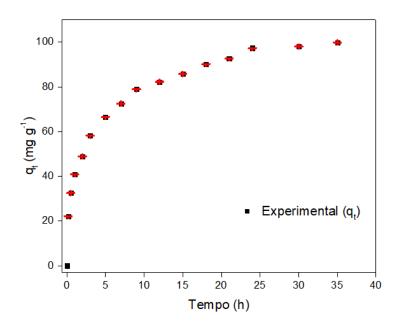
<sup>(\*)</sup> não foram detectados através da análise (EDX)

De acordo com a Tabela 10, é possível observar a presença de íons cromo após o processo de adsorção no adsorvente B5MAd. Outro fator foi o aumento de íons cloro na amostra B5MAd. Esse aumento ocorreu em decorrência da acidificação do meio para a diminuição do pH utilizando solução de HCI, mostrando que íons cloro também foram adsorvidos na amostra [146]. O meio ácido proporcionou a solubilização de alguns elementos químicos quando comparado o B5 e B5Mad, como cálcio, potássio, ferro, manganês, bário e estrôncio, pois as porcentagens após o processo de adsorção apresentaram diminuição. Outra consequência para a diminuição desses elementos é a possibilidade de trocas iônicas após um possível processo de redução, com a formação de íons Cr(III) [135,147]. Essa diminuição das porcentagens dos elementos metálicos após o processo de adsorção foi coerente com as análises de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) (Tabela 9). As análises de EDX dos demais adsorventes B5ATM, GO e rGO estão descritas no Apêndice 4.

#### 4.8 Estudo Cinético do Adsorvente B5M

Para aplicações práticas de adsorção é importante conhecer os parâmetros cinéticos, como a taxa de adsorção. O comportamento da adsorção de íons Cr(VI) na concentração de 150,0 mg L<sup>-1</sup> nos tempos pré-estabelecidos está descrito na Figura 32. Foi observado que nas primeiras horas a taxa de adsorção alcançou quase 50,0% da adsorção de íons Cr(VI).

**Figura 32 -** Resultado da adsorção de íons Cr(VI) 150,0 mg L<sup>-1</sup> com a variação do tempo de contato, em pH 2,0 com agitação de 150 rpm e temperatura de 25°C utilizando a dosagem do adsorvente B5M de 1,5 g L<sup>-1</sup>.



Na Figura 32 foi observado que nas primeiras horas a taxa de adsorção alcançou quase 50,0% da adsorção de íons Cr(VI), também está evidenciado que a taxa de adsorção aumenta lentamente após o tempo de contato de 5 h, até atingir o equilíbrio em 24 h. Cherdchoo e colaboradores [148] observaram em suas pesquisas utilizando biomassas de café e chá para a adsorção de íons Cr(VI) que a taxa de adsorção é mais lenta antes do equilíbrio. Isso foi correlacionado à ocupação dos sítios ativos na superfície do adsorvente e à diminuição da concentração de íons Cr(VI), afetando a taxa de adsorção até o equilíbrio cinético alcançado em 24 horas.

#### 4.8.1 Aplicação dos Resultados Cinéticos

A cinética de adsorção depende das características físico-químicas do adsorvente e do processo de transferência de massa. Alguns modelos de cinética, como de *pseudo-primeira* ordem (PPO), *pseudo-segunda* ordem (PSO), Elovich e de Difusão Intrapartícula (DI) foram aplicados para prever a cinética de adsorção dos íons Cr(VI). Com o objetivo de comparar os dados obtidos do tratamento não linear usando o programa Matlab<sup>®</sup>, que fornece também os

parâmetros de erros SSE e RMSE, foi realizada a regressão linear dos dados experimentais (Apêndice 5).

Os parâmetros obtidos dos modelos não linear e linear estão apresentados na Tabela 11 e 13. As funções de erros, coeficiente de correlação ( $R^2$ ) qui-quadrado ( $\mathcal{X}^2$ ), soma do erro quadrático (SSE) e erro quadrático médio (RMSE) foram calculadas com a finalidade de examinar a qualidade do ajuste dos modelos. As equações de erros estão presentes no Anexo 1.

Tabela 11 - Resultados dos modelos cinéticos não linear e linear.

Modelos	Parâmetros				
	(qt experimental) = 99,84 mg g <sup>-1</sup>				
	Não linear	Linear			
	q <sub>1</sub> = 89,58 mg g <sup>-1</sup>	$q_1 = 24,70 \text{ mg g}^{-1}$			
	k <sub>1</sub> = 0,3856 h <sup>-1</sup>	k <sub>1</sub> = 0,0199 h <sup>-1</sup>			
Pseudo-primeira ordem	$R^2 = 0.8978$	$R^2 = 0,1668$			
	$x^2 = 78,59$	$\chi^2 = 28803,79$			
	SSE = 1305	SSE = 72310,05			
	RMSE = 9,655	RMSE = 4519,378			
	$q_2 = 98,68 \text{ mg g}^{-1}$	$q_2 = 104,16 \text{ mg g}^{-1}$			
	$k_2 = 0,0057 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$	$k_2 = 0,0044 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$			
Pseudo-segunda ordem	R <sup>2</sup> = 0,9561	$R^2 = 0,9950$			
	$x^2 = 30,94$	$\chi^2 = 42,55$			
	SSE = 561,1	SSE = 649,48			
	RMSE = 6,331	RMSE = 6,371			
	$\alpha = 100,0 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$	$\alpha = 94,52 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$			
	$\beta = 0.0499 \text{ mg g}^{-1}$	$\beta = 0.0637 \text{ mg g}^{-1}$			
Elas dela	$R^2 = 0.9839$	$R^2 = 0.9868$			
Elovich	$x^2 = 11,68$	$x^2 = 61,15$			
	SSE = 219,9	SSE = 3678,7			
	RMSE = 3,829	RMSE = 15,660			

**Tabela 12 -** Resultados do modelo de Difusão Intrapartícula não linear e linear.

Modelo	Parâmetros					
	Não linear $C_{\text{ID}} = 22,94 \text{ mg g}^{-1} \text{ k}_{\text{DI}} = 15,35 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-0,5} \text{ R}^2 = 0,9004$					
	$x^2 = 257.81$ SSE = 1272 RMSE = 9,532					
Difusão						
Intrapartícula	Linear					
	Ajuste Linear 1					
	$C_{ID} = 12,72 \text{ mg g}^{-1} \text{ k}_{DI} = 26,54 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-0,5} \text{ R}^2 = 0,9803$					
	$x^2 = 33,183$ SSE = 655,209 RMSE = 5,702					
	Ajuste Linear 2					
	$C_{ID} = 30,12 \text{ mg g}^{-1} \text{ k}_{DI} = 16,19 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-0,5} \text{ R}^2 = 0,9986$					
	$x^2 = 97,258$ SSE = 3628,005 RMSE = 30,116					
	Ajuste Linear 3					
	$C_{ID} = 58,14 \text{ mg g}^{-1} \text{ k}_{DI} = 7,37 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-0,5} \text{ R}^2 = 0,9333$					
	$\chi^2 = 713,203$ SSE = 23668,79 RMSE = 58,148					

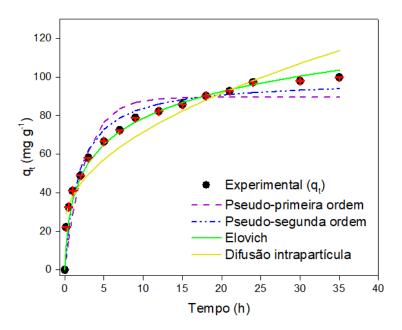
Comparando os resultados das Tabelas 12 e 13 é possível verificar que os modelos não lineares apresentaram menores erros de  $\mathcal{X}^2$ , SSE e RMSE, e os valores de  $q_t$  teóricos se aproximaram mais do  $q_t$  experimental de 99,84 mg  $g^{-1}$ . Algumas pesquisas apresentam que, ao converter os dados experimentais em funções lineares, há uma alteração na estrutura de erro das funções, principalmente ao ajustar os dados experimentais aos modelos matemáticos. A forma não linear também pode contribuir com melhores valores de  $R^2$  em alguns modelos [82].

O modelo não linear de Elovich mostrou melhores aproximações dos dados experimentais, com valor de q<sub>t</sub> teórico de 100,00 mg g<sup>-1</sup>, próximo ao valor de q<sub>t</sub> experimental de 99,84 mg g<sup>-1</sup> e com erros R<sup>2</sup>, X<sup>2</sup>, SSE e RMSE menores

que a forma linearizada, mostrando que a linearização do modelo pode atribuir maiores erros. O modelo de Elovich descreve o comportamento de adsorção entre o analito e adsorvente como sendo de compartilhamento ou troca de elétrons, o que sugere um processo de quimissorção como um dos possíveis processos que regem a taxa de adsorção [73,96,149]. A pesquisa de He e colaboradores [150] utilizou biocarvão com ferro para adsorção de íons Cr(VI), o comportamento da cinética química foi melhor ajustado no modelo de Elovich, atribuindo um processo de quimissorção na adsorção.

Um fator obtido da equação de Elovich é o R<sub>E</sub>, calculado a partir da Equação 14, que forneceu um valor de 0,1935, indicando que a curva da cinética de adsorção se aproxima com uma subida média característica da zona II. As curvas envolvendo o modelo de Elovich apresentam grande taxa de adsorção no início do processo adsortivo, diminuindo ao decorrer do tempo [88]. A Figura 33 apresenta os resultados dos modelos não lineares utilizando o programa Matlab<sup>®</sup>.

Figura 33 – Resultados dos modelos dos tratamentos não lineares.

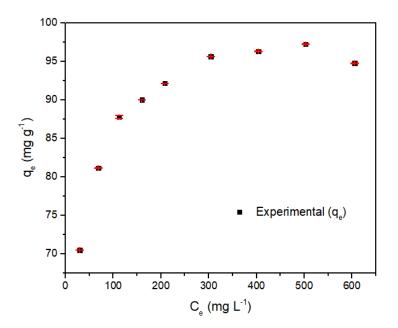


O modelo de Elovich não linear, de acordo com a Figura 33, mostrou melhor resultado de ajuste entre os dados cinéticos experimentais, podendo extrair as informações sobre a taxa de adsorção presentes nas Tabelas 12 e 13.

#### 4.9 Equilíbrio de Adsorção

A descrição da adsorção é obtida pelos modelos de equilíbrio de adsorção. A Figura 34 apresenta o resultado do equilíbrio de adsorção. Dentre os modelos utilizados em equilíbrio de adsorção, o de Freundlich, Langmuir e Sips são aplicados e, por meio deles, vários significados físicos podem ser investigados.

**Figura 34 -** Resultado do equilíbrio de adsorção, em pH 2,0 com agitação de 150 rpm e temperatura de 25°C utilizando a dosagem do B5M de 1,5 g L<sup>-1</sup>.



De acordo com a Figura 34 com aumento da concentração de íons Cr(VI) ocorre a saturação do adsorvente na remoção do Cr(VI), alcançando o equilíbrio de adsorção. A Tabela 13 apresenta os parâmetros obtidos dos modelos de Freudlich, Langmuir e Sips não linear e linear. De acordo com os dados experimentais a capacidade máxima de adsorção no equilíbrio (qe) foi de 97,25 mg g-1, os modelos de Sips e Langmuir se aproximaram dos dados experimentais, apresentando também melhores coeficientes de correlação R2 e menores parâmetros de erros. Porém, o modelo não linear de Sips apresentou melhor ajuste.

O modelo de isoterma de Sips é uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich e é um dos modelos mais aplicáveis para adsorção em monocamada. Por isso, o processo de adsorção apresentou diminuição da taxa de adsorção em tempos maiores (item 4.8), e na isoterma de adsorção não houve aumento significativo em maiores concentrações de íons Cr(VI), apresentando saturação da monocamada. Esse modelo também é adequado para descrever o processo de adsorção em superfícies heterogêneas, pois o parâmetro n<sub>s</sub> (Tabela 13) representa o grau de heterogeneidade do sistema, sendo n<sub>s</sub> igual a 0,3294, menor que 1, atribuindo um alto grau de heterogeneidade ao biocarvão [73,79,151]. O trabalho de Shan e colaboradores [152] utilizou biocarvão de resíduos de mangostão para adsorção de íons Cr(VI), o melhor modelo de isoterma que se ajustou aos dados experimentais foi de Sips, mostrando ser um processo de adsorção na superfície homogenia do material adsorvente, pois o valor de n se aproximou de 1.

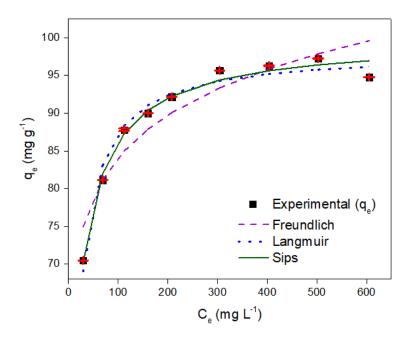
Processos de adsorção envolvendo metais pesados como íons Cr(VI) ocorrem geralmente através de reações químicas, onde íons no estado de oxidação (VI) são reduzidos a íons (III) pela presença de grupos funcionais doadores de elétrons na superfície do adsorvente. As espécies reduzidas no estado de oxidação (III) também são adsorvidas no material, principalmente em materiais como biocarvão, que contém a superfície heterogênea [73,153,154].

**Tabela 13 -** Resultados dos modelos de isotermas não linear e linear.

Modelos	Parâmetros						
	(q <sub>e</sub> experimental) = 97,25 mg g <sup>-1</sup>						
	Não linear	Linear					
	$k_F = 54,46 \text{ (mg g}^{-1}\text{) (mg}^{-1} L^{-1})^{nF}$	$k_F = 52,75 \text{ (mg g}^{-1}) \text{ (mg}^{-1} L^{-1})^{nF}$					
	n <sub>F</sub> = 10,61	$n_F = 9,99$					
Freundlich	$1/n_F = 0.0942$	$1/n_F = 0,1001$					
	$R^2 = 0.8773$	$R^2 = 0,9000$					
	$x^2 = 0.7571$	$\chi^2 = 0.7595$					
	SSE = 66,04	SSE = 68,03					
	RMSE = 3,072	RMSE = 2,749					
	$q_m = 98,15 \text{ mg g}^{-1}$	$q_m = 98,04 \text{ mg g}^{-1}$					
	K <sub>L</sub> = 0,0802 mg L <sup>-1</sup>	$K_L = 0.0816 \text{ mg } L^{-1}$					
Langmuir	$R^2 = 0.9725$	$R^2 = 0.9994$					
	$x^2 = 0,1704$	$\chi^2 = 0,1695$					
	SSE = 14,8	SSE = 14,9					
	RMSE = 1,282	RMSE = 1,286					
	q <sub>ms</sub> = 99,35 mg g <sup>-1</sup>	q <sub>ms</sub> = 99,35 mg g <sup>-1</sup>					
	n <sub>s</sub> = 0,3294	n <sub>s</sub> = 0,9267					
Cina	k <sub>s</sub> = 0,01771	k <sub>s</sub> = 2,3143					
Sips	$R^2 = 0.9812$	$R^2 = 0.9115$					
	$x^2 = 0.0918$	$x^2 = 14,8060$					
	SSE = 8,661	SSE = 1468,834					
	RMSE = 0,981	RMSE = 163,203					

A Figura 35 apresenta os resultados não lineares dos modelos aplicados ao processo de adsorção de íons Cr(VI).

**Figura 35 -** Resultados dos modelos das isotermas utilizando os tratamentos não lineares.



Com base na Figura 35 é possível observar que os modelos de Sips e Langmuir foram os que mais se aproximaram dos dados experimentais, apresentando uma curvatura de isoterma do tipo L, com uma forma côncava, mostrando afinidade entre o adsorvente (B5M) e o adsorvato (Cr(VI)), tornando o sistema de adsorção favorável. Os dados da regressão linear de isotermas estão presentes no Apêndice 6.

A Tabela 14 apresenta alguns valores da capacidade máxima de adsorção no equilíbrio (q<sub>e</sub>) para os íons Cr(VI) em meio ácido, empregando outros adsorventes à base de biocarvão e derivados de grafeno, GO e rGO relatados pela literatura [79].

**Tabela 14 -** Desempenho da adsorção de íons Cr(VI) em pH ácido com diferentes adsorventes.

Adsorventes	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	рН	Referências
Biocarvão (Casca de abacaxi)	41,67	1,5	[4]
Biocarvão (Azadirachta)	58,54	2,0	[155]
Biocarvão-polianilina	150,00	2,0	[156]
Biocarvão (EDTA-LDH)	38,00	3,0	[149]
Biocarvões tratados com magnésio	125,00	2,0	[157]
Óxido de Grafeno (GO)	1,22	4,0	[80]
Biocarvão tratado com manganês	98,15	5,0	[158]
Biocarvão (Aguapé)	97,25	2,0	Nesse trabalho

Os valores de q<sub>e</sub> mostram que a capacidade máxima de adsorção no presente trabalho foi eficiente na remoção de íons Cr(VI) utilizando biocarvão de Aguapé. Isso mostra que o processo de obtenção do biocarvão, quando comparado aos demais adsorventes, possui vantagens por ser um material obtido de uma planta invasora de rios e lagos, acarretando problemas ao meio ambiente. Outra vantagem da aplicação de Aguapé é na obtenção das frações sólida (biocarvão), líquida (bioóleo) e gasosa (biogás) sem geração de resíduos tóxicos, contribuindo para o meio ambiente, além de gerar um maior valor agregado a esse tipo de planta aquática.

#### 5 CONCLUSÕES

As técnicas de caracterização possibilitaram obter informações sobre as composições químicas e estruturais dos materiais obtidos. A amostra de biocarvão B5M apresentou maior adsorção de cromo em relação aos demais materiais. A presença de carbono  $sp^2$  e de grupos funcionais contendo C=O podem ter influenciado diretamente no processo de adsorção de íons Cr(VI) no B5M. O processo de maceração também influenciou positivamente no

desempenho do biocarvão B5M em virtude do aumento da área efetiva, possivelmente pela maior exposição de grupos funcionais, já que não foi constatado um aumento de área superficial. Imagens de MEV do biocarvão macerado (B5M) após o processo de adsorção mostraram a presença de "cristais" na superfície e poros do material, sugerindo que pode ter havido uma redução dos íons de Cr(VI) para Cr(III) na forma de hidróxido.

Os estudos cinéticos mostraram que nas primeiras horas a taxa de adsorção alcançou quase 50,0% da adsorção de íons Cr(VI). O modelo cinético de Elovich mostrou-se como o mais adequado, com a aplicação de um ajuste não linear, sugerindo que a adsorção de cromo no biocarvão envolveu um mecanismo de quimissorção, com possível compartilhamento ou troca de elétrons entre os grupos funcionais da superfície do biocarvão e os íons Cr(VI).

A análise de isoterma apresentou uma capacidade máxima no equilíbrio (qe) de 97,25 mg g-1, e mesmo usando altas concentrações de íons Cr(VI) não ocorreu um aumento significativo de qe. As análises dos modelos mostraram que a isoterma de Sips foi adequada para descrever o processo adsortivo, indicando uma adsorção em monocamada, que pode resultar na saturação do adsorvente em concentrações maiores do íon metálico.

Dessa forma, este trabalho demonstrou que a aplicação do biocarvão de Aguapé (*Eichhornia crassipes*) é eficiente para a remoção de íons Cr(VI) em meio aquoso. Além disso, o aproveitamento de Aguapé como material adsorvente possui um apelo ambiental, por se tratar de uma espécie invasora e tem sua proliferação descontrolada devido à poluição dos corpos d`água.

#### 6 PERSPECTIVAS DO TRABALHO

- Substituir a maceração pela moagem com esferas para a formação do material adsorvente híbrido (Biocarvão:rGO) e obtenção do B5M.
- Estudar a regeneração do material adsorvente B5M.
- Obter os parâmetros de termodinâmica do processo de adsorção de íons Cr(VI).
- Aplicar amostra complexa de curtimento de couro como fonte de íons cromo para a avaliação da capacidade máxima de adsorção do adsorvente B5M.
- Publicar artigos em revistas indexadas.

#### 7 TRABALHOS PUBLICADOS

- Sant'Anna, M.V.S., de Silva, J.O.S., Gevaerd, A., **Lima, L.S.**, Monteiro, M.D.S., Carregosa, I.S.C., Wisniewski, A. Jr., Marcolino-Junior, L.H., Bergamini, M.F., Sussuchi, E.M., "Selective carbonaceous-based (nano)composite sensors for electrochemical determination of paraquat in food samples", artigo publicado na *Food Chemistry* (2021). DOI: https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131521
- Sant'Anna, M.V.S., Gevaerd, A., de Silva, J.O.S., **Lima, L.S.,** Bergamini, M.F., Sussuchi, E.M., "Electrochemical sensor based activated biochar and reduced oxide graphene to determination of paraquat", foi submetido, aprovado e apresentado na divisão de Eletroquímica e Eletroanalítica ELE como Exposição de Pôster da 43ª Reunião Anual Virtual da SBQ, que ocorreu de 5 a 16 de outubro de 2020.
- Alves, A. A. C., Monteiro, M. D. S., **Lima, L.S.,** Almeida, P. R. C., de Silva, J.O.S., Santos, J. F., Santos Junior, J. C., Macedo, J. F., Sant'Anna, M.V.S., Sussuchi, E.M. "Detecção de Ciprofloxacina Aplicando um Sensor Eletroquímico à Base de Derivado do Grafeno e Líquido Iônico", foi publicado no livro eletrônico "Trabalhos nas Áreas de Fronteira da Química 2" e divulgado em fevereiro de 2021 pela Editora Atena. DOI: 10.22533/at.ed.2292112027.
- Sant'Anna, M.V.S., Gevaerd, A., de Silva, J.O.S., **Lima, L.S.,** Macedo, J. F., Monteiro, M. D. S., Wisniewski, A. Jr., Bergamini, M.F., Sussuchi, E.M. "Biocarvão Ativado e Óxido de Grafeno Reduzido Aplicados em Sensor Eletroquímico para a Determinação de Paraquate", foi publicado no livro eletrônico "Trabalhos nas Áreas de Fronteira da Química" e divulgado em fevereiro de 2021 pela Editora Atena. DOI: 10.22533/at.ed.2292112028.
- Almeida, P. R. C., Monteiro, M. D. S., de Silva, J.O.S., Santos Junior, J. C., Macedo, J. F., Alves, A. A. C., Lima, L.S., Sant'Anna, M.V.S., Sussuchi, E.M. "Síntese Hidrotérmica de Nanoparticulas de Carbono de Glicose e Urea", foi publicado no livro eletrônico "Trabalhos nas Áreas de Fronteira da Química" e divulgado em fevereiro de 2021 pela Editora Atena. DOI: 10.22533/at.ed.2432122029.

#### 8 TRABALHOS SUBMETIDOS

- **Lima, L.S.,** Sant'Anna, M.V.S., Santos, J. F., Freitas, J. A., Wisniewisk Junior, A., Sussuchi, E.M. "Aplicação de biocarvão de Aguapé (*Eichhornia crassipes*) e derivados de grafeno para adsorção de Cr(VI) em solução aquosa", finalizando a preparação do manuscrito.
- **Lima, L.S.,** Matos, T. T. S., Sant'Anna, M.V.S., Monteiro, M. D. S., Almeida, W. S., Fornari, M. R., Mangrich, A. S., A., Sussuchi, E.M. Os capítulos "Biocarvão em Processos Adsortivos" e "Sensores Eletroquímicos Baseados em Biocarvão", foram submetidos para publicação no livro intitulado "Biocarvão e suas Aplicações", em fase de organização para editoração.

#### 9 REFERÊNCIAS

- [1] Harris, P. On Charcoal. *Interdisciplinary Science Reviews.* **1999**, 24, 301-306.
- [2] Kalinke, C. Biochar Químicamente Ativado: Obtenção, Caracterização e Aplicação no Desenvolvimento de Sensores Eletroquímicos. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná. Paraná, PR. **2019**.
- [3] Lehmann, J.; Joseph, S. *Biochar* for Environmental Management na Introduction. *Biochar for Environmental Management: Science and Technology.* **2015,** 1, 1-12.
- [4] Shakya, A.; Agarwal, T. Removal of Cr(VI) from Water Using Pineapple Peel Derived Biochars: Adsorption Potential and Re-Usability Assessment. *Journal of Molecular Liquids.* **2019**, 293, 111497.
- [5] Wang, J.; Wang, S. Preparation, Modification and Environmental Application of Biochar: A Review. *Journal of Cleaner Production*. **2019**, 227, 1002–1022.
- [6] Priya, E. S.; Selvan, P. S. Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes*) An Efficient and Economic Adsorbent for Textile Effluent Treatment A Review. *Arabian Journal of Chemistry.* **2017**, 10, S3548–S3558.
- [7] Bordoloi, S.; Gopal, P.; Boddu, R.; Wang, Q.; Cheng, Y.; Garg, A.; Sreedeep, S. Soil-Biochar-Water Interactions: Role of Biochar from Eichhornia

- Crassipes in Influencing Crack Propagation and Suction in Unsaturated Soils. *Journal of Cleaner Production.* **2019**, 210, 847–859.
- [8] Saraswat, S.; Rai, J. P. N. Heavy Metal Adsorption from Aqueous Solution Using Eichhornia Crassipes Dead Biomass. *International Journa of Mineral Processing.* **2010**, 94, 203–206.
- [9] Zhang, A.; Li, X.; Xing, J.; Xu, G. Adsorption of Potentially Toxic Elements in Water by Modified Biochar: A Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2020**, 104196.
- [10] Hoslett, J.; Ghazal, H.; Mohamad, N.; Jouhara, H. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Biochar Prepared from the Pyrolysis of Mixed Municipal Discarded Material. *Science of Total Environment.* **2020**, 714, 136832.
- [11] Moreno-piraja, J. C. Pb(II) and Cr(VI) Adsorption from Aqueous Solution on Activated Carbons Obtained from Sugar Cane Husk and Sawdust. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2008**, 81, 278–284.
- [12] Liu, S.; Li, M.; Liu, Y.; Liu, N.; Tan, X.; Jiang, L. Removal of 17β-Estradiol from Aqueous Solution by Graphene Oxide Supported Activated Magnetic Biochar: Adsorption Behavior and Mechanism. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. **2019**, 102, 330–339.
- [13] Caicedo, F. M. C.; López, E. V.; Agarwal, A.; Drozd, V.; Durygin, A.; Franco, A.; Wang, C. Synthesis of Graphene Oxide from Graphite by Ball Milling. *Diammond Related Materials.* **2020**, 109, 108064.
- [14] Tarekegne, A. H.; Worku, D. A. Synthesis and Characterization of Reduced Graphene Oxide (rGO) Started from Graphene Oxide (GO) Using the Tour Method with Different Parameters. *Advances in Materials Science and Engineeering*. **2019**.
- [15] Sohi, S. P.; Krull, E.; Bol, R. A Review of Biochar and Its Use and Function in Soil. *Advances in Agronomy. Academic Press.* **2010**, 105, 47–82.
- [16] Mangrich, A. S.; Maia, C. M. B. F.; Novotny, E. H. As Terras Pretas de Índios e o Sequestro de Carbono. *Embrapa Solos-Artigo em Periódico Indexado.* **2011**, 47, 48–52.
- [17] Rodriguez-narvaez, O. M.; Peralta-hernandez, J. M.; Goonetilleke, A.; Bandala, E. R. Biochar-Supported Nanomaterials for Environmental Applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* **2019**, 78, 21–33.
- [18] Jien, S. Physical Characteristics of Biochars and Their Effects on Soil

- Physical. Biochar from Biomass and Waste. Elsevier. 2019, 21-35.
- [19] Yaman, S. Pyrolysis of Biomass to Produce Fuels and Chemical Feedstocks. *Energy Conversion and Management.* **2004**, 45, 651–671.
- [20] Doumer, E. M.; Guadalupe, G.; Arízaga, C.; Agostinho, D.; Yamamoto, C. I.; Henrique, E.; Machado, J.; Oliveira, L.; Wisniewski, A.; Bittencourt, J. Slow Pyrolysis of Different Brazilian Waste Biomasses as Sources of Soil Conditioners and Energy, and for Environmental Protection. *Journal of Analytical Applied Pyrolysis.* **2015**, 113, 434–443.
- [21] Ghaffar, A.; Younis, M. N. Adsorption of Organic Chemicals on Graphene Coated Biochars and Its Environmental Implications. *Green Processing and Synthesis*. **2014**, 479–487.
- [22] Song, B.; Tang, J.; Zhen, M.; Liu, X. Influence of Graphene Oxide and Biochar on Anaerobic Degradation of Petroleum Hydrocarbons. *Journal Bioscience an Bioengineering*. **2019**, 128, 72–79.
- [23] Wei, J.; Tu, C.; Yuan, G.; Liu, Y.; Bi, D.; Xiao, L.; Lu, J.; Theng, B. K. G.; Wang, H.; Zhang, L. Assessing the Effect of Pyrolysis Temperature on the Molecular Properties and Copper Sorption Capacity of a Halophyte Biochar. *Environmental Pollution.* **2019**, 251, 56–65.
- [24] Lee, J.; Sarmah, A. K.; Kwon, E. E. Production and Formation of Biochar. *Biochar from Biomass and Waste.* **2019**, 3–18.
- [25] Bhattacharya, A.; Kumar, P. Water Hyacinth as a Potential Biofuel Crop. *Electronic Journal of Environmental Agricultural and Food Chemistry.* **2010**, 9, 112-122.
- [26] Lima, J. R. A.; Lira, D.; Farias, D.; Menezes, T. H. S.; Oliveira, R. V.; Silva, I. A. A.; Romão, L. P. C. Potential of a Magnetic Hybrid Material Produced Using Water Hyacinth (*Eichhornia Crassipes*) for Removal of Inorganic and Organic Pollutants from Aqueous Media. *Journal Environmental Chemical Engineening*. **2020**, 8, 104100.
- [27] Hashem, A.; Hasan, M.; Momen, A.; Nur-a-tomal, S.; Tomal, M. S. Water Hyacinth Biochar for Trivalent Chromium Adsorption from Tannery Wastewater. *Environmental and Sustainability Indicators*. **2020**, 5, 100022.
- [28] Latini, A. O.; Resende, D. C.; Pombo, V. B.; Coradin, L. Espécies Exóticas Invasoras de Águas Continentais No Brasil. *Brasília: Ministério do Meio Ambiente*. **2016**, 791.

- [29] Mayo, A. W.; Hanai, E. E. Modeling Phytoremediation of Nitrogen-Polluted Water Using Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes*). *Physics Chemistry Earth.* **2017**, 100, 170–180.
- [30] Wanyonyi, C. W.; John, W.; Onyari, J. M.; Shiundu, P. M. Adsorption of Congo Red Dye from Aqueous Solutions Using Roots of Eichhornia Crassipes: Kinetic and Equilibrium Studies. *Energy Procedia*. **2014**, 50, 862–869.
- [31] Amos, S. P.; Naicker, D.; Mdluli, P. S.; Madikizela, L. M. Naproxen, Ibuprofen, and Diclofenac Residues in River Water, Sediments and Eichhornia crassipes of Mbokodweni River in South Africa: An Initial Screening. *Environmental Forensics.* **2019**, 20, 129–138.
- [32] Nascimento, R. F. D., Lima, A. C. A. D., Vidal, C. B.; Melo, D. D. Q.; Raulino, G. S. C. Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais. **2020**.
- [33] Silva, W. R. Desenvolvimento de Procedimento Analítico de Pré—Concentração de Cr(III) em Fase Sólida Empregando Ponteiras Descartáveis Em Matrizes Aquosas. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de 90 Uberlândia, Uberlândia. **2019**.
- [34] Sant'Anna, M. V. S.; de Silva, J. O. S.; Gevaerd, A.; Lima, L. S.; Monteiro, M. D. S.; Carregosa, I. S. C.; Wisniewski, A.; Marcolino-Junior, L. H.; Bergamini, M. F.; Sussuchi, E. M., Selective Carbonaceous-Based (Nano)Composite Sensors for Electrochemical Determination of Paraquat in Food Samples. *Food Chemistry.* **2021**, 131551.
- [35] Sant'Anna, M. V. S., S. W. M. M.; Gevaerd, A.; Silva, J. O. S.; Santos, E.; Carregosa, I. S. C.; Wisniewski, A.; Marcolino-junior, L. H.; Bergamini, F.; Midori, E.; *et al.*, Electrochemical Sensor Based on Biochar and Reduced Graphene Oxide Nanocomposite for Carbendazim Determination. *Talanta.* **2020**, 220, 1–8.
- [36] Xu, D.; Cao, J.; Li, Y.; Howard, A.; Yu, K. Effect of Pyrolysis Temperature on Characteristics of Biochars Derived from Different Feedstocks: A Case Study on Ammonium Adsorption Capacity. *Waste Management.* **2019**, 87, 652–660.
- [37] Li, H.; Hu, J.; Meng, Y.; Su, J.; Wang, X. An Investigation into the Rapid Removal of Tetracycline Using Multilayered Graphene-Phase Biochar Derived from Waste Chicken Feather. *Science of Total Environment.* **2017**, 603–604, 39–48.
- [38] Xiao, Y.; Lyu, H.; Tang, J.; Wang, K.; Sun, H. Effects of Ball Milling on the Photochemistry of Biochar: Enrofloxacin Degradation and Possible Mechanisms.

- Journal Chemical Engineering. 2020, 384, 123311.
- [39] Tan, X.; Liu, Y.; Gu, Y.; Xu, Y.; Zeng, G.; Hu, X. Biochar-Based Nano-Composites for the Decontamination of Wastewater: A Review. *Bioresource Technology*. **2016**, 212, 318–333.
- [40] Karunanayake, A. G.; Adele, O.; Crowley, M.; Ricchetti, L.; Pittman, C. U.; Anderson, R.; Mohan, D.; Mlsna, T. Lead and Cadmium Remediation Using Magnetized and Nonmagnetized Biochar from Douglas Fir. *Journal Chemical Engineering.* **2018**, 331, 480–491.
- [41] He, H.; Di, G.; Gao, X.; Fei, X. Chemosphere Use Mechanochemical Activation to Enhance Interfacial Contaminant Removal: A Review of Recent Developments and Mainstream Techniques. *Chemosphere*. **2020**, 243, 125339.
- [42] Naghdi, M.; Taheran, M.; Kaur, S.; Rouissi, T.; Verma, M.; Yadagiri, R.; Rene, J.; Valero, J. R.; Surampalli, R. Y. A Green Method for Production of Nanobiochar by Ball Milling- Optimization and Characterization. *Journal Cleaner Production*. **2017**, 164, 1394–1405.
- [43] Goswami, R.; Kumar, M. Removal of Fluoride from Aqueous Solution Using Nanoscale Rice Husk Biochar. *Groundwater Sustainable Development.* **2018**, *7*, 446–451.
- [44] Li, R.; Zhang, Y.; Deng, H.; Zhang, Z.; Wang, J. J.; Shaheen, S. M.; Xiao, R.; Rinklebe, J.; Xi, B.; He, X. Removing Tetracycline and Hg(II) with Ball-Milled Magnetic Nanobiochar and Its Potential on Polluted Irrigation Water Reclamation. *Journal of Hazardous Materials.* **2020**, 384, 121095.
- [45] Nath, B. K.; Chaliha, C.; Kalita, E. Iron Oxide Permeated Mesoporous Rice-Husk Nanobiochar (IPMN) Mediated Removal of Dissolved Arsenic (As): Chemometric Modelling and Adsorption Dynamics. *Journal of Environmental Management.* **2019**, 246, 397–409.
- [46] Naghdi, M.; Taheran, M.; Brar, S. K.; Kermanshahi-pour, A.; Verma, M.; Surampalli, R. Y. Pinewood nanobiochar: A unique carrier for the immobilization of crude laccase by covalent bonding. *International Journal Biological Macromolecules*. **2018**, 115, 563–571.
- [47] Upamali, A.; Chen, S. S.; Tsang, D. C. W.; Zhang, M.; Vithanage, M.; Mandal, S.; Gao, B.; Bolan, N. S.; Sik, Y. Engineered/Designer Biochar for Contaminant Removal/Immobilization from Soil and Water: Potential and Implication of Biochar Modification. *Chemosphere*. **2016**, 148, 276–291.

- [48] Daud, W. M. A. W.; Houshamnd, A. H. Textural Characteristics, Surface Chemistry and Oxidation of Activated Carbon. *Journal of Natural Gas Chemistry*. **2010**, 19, 267–279.
- [49] Brennan, J. K.; Bandosz, T. J.; Thomson, K. T.; Gubbins, K. E. Water in Porous Carbons. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering.* **2001**, 188, 539–568.
- [50] Jin, J.; Li, S.; Peng, X.; Liu, W.; Zhang, C.; Yang, Y.; Han, L. HNO<sub>3</sub> Modified Biochars for Uranium (VI) Removal from Aqueous Solution. *Bioresource Technology.* **2018**, 256, 247–253.
- [51] Zhang, Y.; Cao, B.; Zhao, L.; Sun, L.; Gao, Y.; Li, J.; Yang, F. Biochar-Supported Reduced Graphene Oxide Composite for Adsorption and Coadsorption of Atrazine and Lead Íons. *Applied Surface Science*. **2018**, 427, 147–155.
- [52] Wei, C.; Xiang, C.; Ren, E.; Cui, C.; Zhou, M.; Xiao, H.; Jiang, S.; Yao, G.; Shen, H.; Guo, R. Synthesis of 3D Lotus Biochar/Reduced Graphene Oxide. Aerogel as a Green Adsorbent for Cr(VI). *Materials Chemistry Physics.* **2020**, 253, 123271.
- [53] Huang, D.; Wang, X.; Zhang, C.; Zeng, G.; Peng, Z.; Zhou, J.; Qin, X. Sorptive Removal of Ionizable Antibiotic Sulfamethazine from Aqueous Solution by Graphene Oxide-Coated Biochar Nanocomposites: Influencing Factors and Mechanism. *Chemosphere.* **2017**, 186, 414–421.
- [54] Boubakri, R.; Soudani, S. Preparation, Structure, Characterization and Theoretical DFT Study of Two New Hybrid Compounds. *Journal of Molecular Structure*. **2020**, 1208, 127816.
- [55] Diniz, C. V.; Nascimento, J. V.; Binatti, I.; Freitas, P. E.; Mambrini, R. V. Hybrid Catalysts Based on Waste Electrical and Electronic Equipment Supported on Bentonite for the Removal of Contaminants Compounds in Liquid Phase. *Catalysis Today.* **2020**, 344, 75–83.
- [56] Starnowska-sokó, J.; Piotrowska, A.; Bogacka, J.; Makuch, W.; Mika, J.; Witkowska, E.; Godlewska, M.; Osiejuk, J.; Sandra, G.; Misicka, A. Neuropharmacology Novel Hybrid Compounds, Opioid Agonist + Melanocortin 4 Receptor Antagonist, as Efficient Analgesics in Mouse Chronic Constriction Injury Model of Neuropathic Pain. *Neuropharmacology.* **2020**, 178, 108232.
- [57] Karthikeyan, P.; Elanchezhiyan, S. S. D.; Meenakshi, S.; Park, C. M.

- Magnesium Ferrite-Reinforced Polypyrrole Hybrids as an Effective Adsorbent for the Removal of Toxic Ions from Aqueous Solutions: Preparation, Characterization, and Adsorption Experiments. *Journal Hazardous Materials*. **2021**, 408, 124892.
- [58] Al-gaashani, R.; Najjar, A.; Zakaria, Y.; Mansour, S.; Atieh, M. A. XPS and Structural Studies of High Quality Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Prepared by Different Chemical Oxidation Methods. *Ceramics International.* **2019**, 45, 14439–14448.
- [59] Mehl, H.; Matos, C. F.; Neiva, E. G. C.; Domingues, S. H.; Zarbin, A. J. Efeito da Variação de Parâmetros Reacionais na Preparação de Grafeno via Oxidação e Redução do Grafite. *Química Nova.* **2014**, 37, 1639–1645.
- [60] Pereira, A. C.; Oliveira, A. E. F.; Braga, G. B.; Tarley, C. R. T. Síntese, Estudo e Caracterização Estrutural Da Redução Térmica e Com Hidrazina Do Óxido de Grafeno Por Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Infravermelho. *Revista Virtual de Química.* **2019**, 11.
- [61] Shahriary, L.; Athawale, A. A. Graphene Oxide Synthesized by Using Modified Hummers Approach. *International Journal Renewable Energy and Environmental Engineering.* **2014**, 02, 58-63.
- [62] Tarcan, R.; Todor-Boer, O.; Petrovani, I.; Leordean, C.; Astilean, S.; Boriz, I. Reduced Graphene Oxide Today. *Journal of Materials Chemistry.* **2020**, 8, 1198-1224.
- [63] Hummers J. R.; William, S.; Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of The American Chemical Society.* **1958**, 80, 1339.
- [64] Brodie, B. C. On the Atomic Weight of Graphite. *Philosophical Transactions of The Royal Society of London.* **1859**, 149, 249-259.
- [65] De Silva, K. K. H.; Huang, H.; Joshi, R.; Yoshimura, M. Restoration of the Graphitic Structure by Defect Repair during the Thermal Reduction of Graphene Oxide. *Carbon.* **2020**, 166, 74–90.
- [66] Chintalapudi, K.; Mohan, R.; Pannem, R. An Intense Review on the Performance of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide in an Admixed Cement System. *Construction and Building Materials*. **2020**, 259, 120598.
- [67] Yari, M.; Rajabi, M.; Moradi, O.; Yari, A.; Asif, M.; Agarwal, S.; Gupta, V. K. Kinetics of the Adsorption of Pb(II) Ions from Aqueous Solutions by Graphene Oxide and Thiol Functionalized Graphene Oxide. *Journal Molecular Liquids*.

- **2015**, 209, 50–57.
- [68] Liu, H.; Zhang, F.; Peng, Z. Adsorption Mechanism of Cr(VI) onto GO/PAMAMs Composites. *Scientific Reports*. **2019**, 1–12.
- [69] Sueker, J. K. Chromium. *Environmental Forensics*. **1964**, 82–95.
- [70] Marques, M. S.; Pedroza, M. M.; Rodrigues, C. R.; Maia, D. S.; Paiva, K. L. Avaliação Ambiental Dos Líquidos e Percolados Gerados Pelo Aterro Sanitário de Palmas Tocantins, Um Estudo de Caso. *Brazilian Journal of Development*. **2020**, 92501–92512.
- [71] Basu, A.; Behera, S. S.; Dash, S.; Banerjee, S.; Sarkar, S.; Mohanty, C. K.; Dhal, N. K.; Parhi, P. K.; Tripathy, S. K. A Study on Removal of Cr(III) from Aqueous Solution Using Biomass of Cymbopogon Flexuosus Immobilized in Sodium Alginate Beads and Its Use as Hydrogenation Catalyst. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. **2019**, 102, 118-132.
- [72] Lazaridis, N. K.; Bakoyannakis, D. N.; Deliyanni, E. A. Chromium (VI) Sorptive Removal from Aqueous Solutions by Nanocrystalline Akagane. *Chemosphere*. **2005**, 58, 65–73.
- [73] Santos, A. S.; Santos, T. S. M.; Lemos, V. A. Yellow Mombin (*Spondias Mombin L*) Seeds from Agro-Industrial Waste as a Novel Adsorbent for Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions. *Journal of the Brazilian Chemical Society.* **2020**, 32, 437-446.
- [74] Sanchez-hachair, A.; Hofmann, A. Hexavalent Chromium Quantification in Solution: Comparing Direct UV-Visible Spectrometry with 1,5-Diphenylcarbazide Colorimetry. *Comptes Rendus Chimie*. **2018**, 21, 890–896.
- [75] Duranoğlu, D.; Beker, U. Cr(VI) Adsorption Onto Biomass Waste Material-Derived Activated Carbon. *Desalination Updates*. **2015**. 273-302.
- [76] Genuino, D. A. D.; Daniel, M.; De Luna, G.; Capareda, S. C. Improving the Surface Properties of Municipal Solid Waste-Derived Pyrolysis Biochar by Chemical and Thermal Activation: Optimization of Process Parameters and Environmental Application. *Waste Management.* **2018**, *72*, 255–264.
- [77] Zhang, C.; Zhang, Z.; Zhang, L.; Li, Q.; Li, C.; Chen, G.; Hu, X. Evolution of the Functionalities and Structures of Biochar in Pyrolysis of Poplar in a Wide Temperature Range. *Bioresource Technologyl.* **2020**, 304, 123002.
- [78] Zeng, H.; Zeng, H.; Zhang, H.; Shahab, A.; Zhang, K.; Lu, Y.; Nabi, I.; Naseem, F.; Ullah, H., Efficient Adsorption of Cr (VI) from Aqueous Environments

- by Phosphoric Acid Activated Eucalyptus Biochar. *Journal Cleaner Production.* **2021**, 286, 124964.
- [79] Wang, J.; Guo, X. Adsorption Isotherm Models: Classification, Physical Meaning, Application and Solving Method. *Chemosphere* **2020**, *258*, 127279.
- [80] Kumar, N.; Samarpita, M. Adsorption of Cr(VI) from Aqueous Solution on Graphene Oxide (GO) Prepared from Graphite: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. *Appilied Water Science*. **2020**, 10, 1–10.
- [81] Maamoun, I.; Eljamal, R.; Falyouna, O.; Bensaida, K.; Sugihara, Y.; Eljamal, O. Insights into Kinetics, Isotherms and Thermodynamics of Phosphorus Sorption onto Nanoscale Zero-Valent Iron. *Journal of Molecular Liquids.* **2021**, 328, 115402.
- [82] Alkurdi, S. S. A.; Al-juboori, R. A.; Bundschuh, J.; Bowtell, L.; Marchuk, A. Inorganic Arsenic Species Removal from Water Using Bone Char: A Detailed Study on Adsorption Kinetic and Isotherm Models Using Error Functions Analysis. *Journal of Hazard. Mater.* **2021**, 405, 124112.
- [83] Kajjumba, G. W.; Emik, S.; Öngen, A.; Özcan, H. K.; Aydin, S. Modelling of Adsorption Kinetic Processes—Errors. *Advanced Sorption Process Applications*. **2018**, 187-206.
- [84] Lima, E. C.; Sher, F.; Guleria, A.; Reza, M.; Anastopoulos, I.; Nguyen, H.; Hosseini-bandegharaei, A. Is One Performing the Treatment Data of Adsorption Kinetics Correctly?. *Journal Environmental Chemical Engineering*. **2021**, 9, 104813.
- [85] Ahmadi, M.; Kouhgardi, E.; Ramavandi, B. Physico-Chemical Study of Dew Melon Peel Biochar for Chromium Attenuation from Simulated and Actual Wastewaters. *Koren Journal of Chemical Engineering*. **2016**, 33, 2589–2601.
- [86] Zhang, X.; Fu, W.; Yin, Y.; Chen, Z.; Qiu, R.; Simonnot, M.; Wang, X. Adsorption-Reduction Removal of Cr(VI) by Tobacco Petiole Pyrolytic Biochar: Batch Experiment, Kinetic and Mechanism Studies. *Bioresource Technology.* **2018**, 268, 149–157.
- [87] Fenti, A.; Chianese, S.; Iovino, P.; Musmarra, D.; Salvestrini, S. Cr(VI) Sorption from Aqueous Solution: A Review. *Applied Sciences.* **2020**, 10, 6477.
- [88] Wu, F.; Tseng, R.; Juang, R. Characteristics of Elovich Equation Used for the Analysis of Adsorption Kinetics in Dye-Chitosan Systems. *Chemical Engineering Journal.* **2009**, 150, 366–373.

- [89] Huang, X.; Liu, Y.; Liu, S.; Tan, X.; Ding, Y.; Zeng, G.; Zhou, Y.; Zhang, M. Effective Removal of Cr(VI) Using b-Cyclodextrin—Chitosan Modified Biochars with Adsorption/Reduction Bifuctional Roles. *RSC advances*. **2016**, 94–104.
- [90] Mallakpour, S.; Naghdi, M. Design and Identification of Poly(Vinyl Chloride)/Layered Double Hydroxide@MnO<sub>2</sub> Nanocomposite Films and Evaluation of the Methyl Orange Uptake: Linear and Non-Linear Isotherm and Kinetic Adsorption Models. *New Journal of Chemistry.* **2020**, 6510–6523.
- [91] Feng, C.; Ren, P.; Li, Z.; Tan, W.; Zhang, H.; Jin, Y.; Ren, F. Graphene/Waste-Newspaper Cellulose Composite Aerogels with Selective Adsorption of Organic Dyes: Preparation, Characterization, and Adsorption Mechanism. *New Journal of Chemistry.* **2020**, 44, 2256–2267.
- [92] Tran, H. N.; You, S. J.; Hosseini-bandegharaei, A.; Chao, H. P. Mistakes and Inconsistencies Regarding Adsorption of Contaminants from Aqueous Solutions: A Critical Review. *Water Research.* **2017**, 120, 88–116.
- [93] Giles, C. H.; Smith, D.; Huitson, A. Theoretical, I. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I. Theoretical. *Journal of colloid and interface science*. **1974**, 47, 755-765.
- [94] Guo, X.; Liu, Y.; Wang, J. Sorption of Sulfamethazine onto Different Types of Microplastics: A Combined Experimental and Molecular Dynamics Simulation Study. *Marine Pollution Bulletin.* **2019**, 145, 547–554.
- [95] Limousin, G. Sorption Isotherms: A Review on Physical Bases, Modeling and Measurement. *Applied Geochemistry.* **2007**, *22*, 249–275.
- [96] Wang, Y.; Yang, Q.; Chen, J.; Yang, J.; Zhang, Y.; Chen, Y.; Li, X.; Du, W.; Liang, A.; Ho, S. Adsorption Behavior of Cr(VI) by Magnetically Modified Enteromorpha Prolifera Based Biochar and the Toxicity Analysis. *Journal Hazardous Materials*. **2020**, 395, 122658.
- [97] Zhang, M.; Gao, B.; Yao, Y.; Xue, Y.; Inyang, M. Synthesis, Characterization, and Environmental Implications of Graphene-Coated Biochar. *Science of the Total Environment.* **2012**, 435, 567–572.
- [98] Santana, K. V. R.; Apolônio, F. C.; Wisniewski, A. Valorization of Cattle Manure by Thermoconversion Process in a Rotary Kiln Reactor to Produce Environmentally Friendly Products. *BioEnergy Research*. **2020**, 13, 605–617.
- [99] Yadav, N.; Lochab, B. A Comparative Study of Graphene Oxide: Hummers, Intermediate and Improved Method. *FlatChem.* **2019**, 13, 40–49.

- [100] Garbacz, H.; Kro, A. Corrosion Resistance of Nanocrystalline Titanium. *Nanocrystaline Titanium. Elsevier.* **2019**. 145-193.
- [101] Vo, A. T.; Nguyen, V. P.; Ouakouak, A.; Nieva, A.; Doma, B. T.; Tran, H. N. Chao, H. P. Efficient Removal of Cr(VI) from Water by Biochar and Activated Carbon Prepared through Hydrothermal Carbonization and Pyrolysis. *Water.* **2019**, 6, 1164.
- [102] De Oliveira, P. R.; Kalinke, C.; Gongola, J. L.; Mangrich, A. S.; Junior, L. H. M.; Bergamini, M. F. The Use of Activated Biochar for Development of a Sensitive Electrochemical Sensor for Determination of Methyl Parathion. *Journal Electroanalytical Chemistry.* **2017**, 799, 602–608.
- [103] Peterson, S. C.; Jackson, M. A.; Kim, S.; Palmquist, D. E. Increasing Biochar Surface Area: Optimization of Ball Milling Parameters. *Powder Technology.* **2012**, 228, 115–120.
- [104] Lyu, H.; Gao, B.; He, F.; Zimmerman, A. R.; Ding, C.; Tang, J.; Crittenden, J. C. Experimental and Modeling Investigations of Ball-Milled Biochar for the Removal of Aqueous Methylene Blue. Journal *Chemical Engineering.* **2018**, 335, 110–119.
- [105] Ge, H.; Ma, Z. Microwave Preparation of Triethylenetetramine Modified Graphene Oxide/Chitosan Composite for Adsorption of Cr(VI). *Carbohydrate Polymers*. **2015**, 131, 280–287.
- [106] Wang, Z.; Wang, Y.; Liao, J.; Yang, Y.; Liu, N. Improving the Adsorption Ability of Graphene Sheets to Uranium through Chemical Oxidation, Electrolysis and Ball-Milling. *Journal Radioanalytical and Nuclear Chemistry.* **2016**, 3, 1095-1102.
- [107] Sogut, E. G.; Karatas, Y.; Gulcan, M.; Kiliç, N. Ç. Enhancement of Adsorption Capacity of Reduced Graphene Oxide by Sulfonic Acid Functionalization: Malachite Green and Zn(II) Uptake. *Materials Chemistry and Physics.* **2020**, 256, 123662.
- [108] Behazin, E.; Ogunsona, E.; Rodriguez, A.; Mohanty, A.; Misra, M. Mechanical, Chemical, and Physical Properties of Wood and Perennial Grass Biochars for Possible Composite Application. *BioResources.* **2016**, 11, 1334-1348.
- [109] Kalinke, C.; Mangrich, A. S.; Marcolino, J. L. H.; Bergamini, M. F. Biochar Prepared from Castor Oil Cake at Different Temperatures: A Voltammetric Study

- Applied for Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> Ions Preconcentration. *Journal of Hazardous Materials*. **2016**, 318, 526–532.
- [110] Li, G.; Zhu, W.; Zhu, L.; Chai, X. Effect of Pyrolytic Temperature on the Adsorptive Removal of p-Benzoquinone, Tetracycline, and Polyvinyl Alcohol by the Biochars from Sugarcane Bagasse. *Koren Journal of Chemical Engineering*. **2016**, 7, 2215-2221.
- [111] Pourhosseini, S. E. M.; Norouzi, O.; Reza, H. Study of Micro/Macro Ordered Porous Carbon with Olive-Shaped Structure Derived from Cladophora Glomerata Macroalgae as e Ffi Cient Working Electrodes of Supercapacitors. *Biomass and Bioenergy.* **2017**, 107, 287–298.
- [112] Imran, M.; UI, Z.; Khan, H.; Mohsin, M.; Iqbal, J.; Samad, N.; Munawar, S.; Ali, S.; Murtaza, B.; Asif, M.; Rizwan, M. Effect of Biochar Modified with Magnetite Nanoparticles and HNO<sub>3</sub> for Eficient Removal of Cr(VI) from Contaminated Water: A Batch and Column Scale Study. *Environmental Pollution*. **2020**, 261, 114231.
- [113] El-Hendawy, A. N. A. Influence of HNO<sub>3</sub> Oxidation on the Structure and Adsorptive Properties of Corncob-Based Activated Carbon. *Carbon.* **2003**, 41, 713–722.
- [114] Hidayah, N. M. S.; Liu, W. W.; Lai, C. W.; Noriman, N. Z.; Khe, C. S.; Hashim, U.; Lee, H. C. Comparison on Graphite, Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide: Synthesis and Characterization Conference. *AIP Conference Proceedings.* **2017**, 150002.
- [115] Bera, M.; Gupta, P.; Maji, P. K. Facile One-Pot Synthesis of Graphene Oxide by Sonication Assisted Mechanochemical Approach and Its Surface Chemistry. **2018**, 18, 902-912.
- [116] Kalinke, C.; Mangrich, A. S.; Marcolino-, L. H. M.-J.; Bergamini, M. F., Carbon Paste Electrode Modified with Biochar for Sensitive Electrochemical Determination of Paraquat. *Electroanalysis*. **2016**, 28, 764–769.
- [117] Lima, A. M.; Faria, G. S.; Nardecchia, S. Produção e Caracterização de Filmes Finos Transparentes e Condutores de Óxido de Grafeno Reduzido. *Matéria (Rio de Janeiro).* **2017**, 22.
- [118] Jiang, J.; Zhang, L.; Wang, X.; Holm, N.; Rajagopalan, K.; Chen, F.; Ma, S. Highly Ordered Macroporous Woody Biochar with Ultra-High Carbon Content as Supercapacitor Electrodes. *Electrochimica Acta.* **2013**, 113, 481–489.

- [119] Anstey, A.; Vivekanandhan, S.; Rodriguez-uribe, A.; Misra, M.; Kumar, A.; Mohanty, A. K. Oxidative Acid Treatment and Characterization of New Biocarbon from Sustainable Miscanthus Biomass. *Science of The Total Environment.* **2016**, 550, 241–247.
- [120] Rommozzi, E.; Zannotti, M.; Giovannetti, R.; Amato, C. A. D.; Ferraro, S.; Minicucci, M.; Gunnella, R.; Cicco, A. Di. Reduced Graphene Oxide/TiO<sub>2</sub> Nanocomposite: From Light Photocatalytic Applications. *Catalysts.* **2018**, 12, 598.
- [121] Zhang, C.; Zhang, Z.; Zhang, L.; Li, Q.; Li, C.; Chen, G.; Hu, X. Evolution of the Functionalities and Structures of Biochar in Pyrolysis of Poplar in a Wide Temperature Range. *Bioresource Technology.* **2020**, 304, 123002.
- [122] Wang, Q.; Lai, Z.; Mu, J.; Chu, D.; Zang, X. Converting Industrial Waste Cork to Biochar as Cu(II) Adsorbent via Slow Pyrolysis. *Waste Management*. **2020**, 105, 102–109.
- [123] Jin, J.; Sun, K.; Wang, Z.; Han, L.; Du, P.; Wang, X.; Xing, B. Effects of Chemical Oxidation on Phenanthrene Sorption by Grass- and Manure-Derived Biochars. *Science of the Total Environment.* **2017**, 598, 789–796.
- [124] Han, L.; Sun, K.; Jin, J.; Xing, B. Some Concepts of Soil Organic Carbon Characteristics and Mineral Interaction from a Review of Literature. *Soil Biology and Biochemistry.* **2016**, 94, 107–121
- [125] Bruun, E. W.; Ambus, P.; Egsgaard, H.; Hauggaard-nielsen, H. Effects of Slow and Fast Pyrolysis Biochar on Soil C and N Turnover Dynamics. *Soil Biology Biochemistry.* **2012**, 46, 73–79.
- [126] Villacañas, F.; Pereira, M. F. R.; Órfão, J. J. M.; Figueiredo, J. L. Adsorption of Simple Aromatic Compounds on Activated Carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2006**, 293, 128–136.
- [127] Brantley, S. L.; Mellott, N. P. Surface Area and Porosity of Primary Silicate *Minerals. American Mineralogist.* **2000**, 85, 1767–1783.
- [128] Gorzin, F., Adsorption of Cr(VI) from Aqueous Solution by Adsorbent Prepared from Paper Mill Sludge: Kinetics and Thermodynamics Studies. Adsorption science & Technology. **2018**, 36, 149-169.
- [129] Giacomni, F.; Menegazzo, M. A. B.; da Silva, M. G.; da Silva, A. B.; de Barros, M. A. S. D., Importância Da Determinação Do Ponto de Carga Zero Como Característica de Tingimento de Fibras Proteicas. *Matéria.* **2017**, *22*.

- [130] Silva, S. K. Estudo da Eficiância Adsortiva de Materiais Carbonáceos Frente a um Corante Aniônico. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco. Pernambuco. PE. **2017**.
- [131] Godlewska, K.; Marycz, K.; Michalak, I. Freshwater Green Macroalgae as a Biosorbent of Cr(III) Ions What Is So Different About Was Ist so Anders Am Neuroenhancement. *Open Chemistry.* **2018**, 16, 689-701.
- [132] Ma, H. L.; Zhang, Y.; Hu, Q. H.; Yan, D.; Al, E. Chemical Reduction and Removal of Cr(VI) from Acidic Aqueous Solution by Ethylenediamine-Reduced Graphene Oxide. *Journal of Materials Chemistry.* **2012**, 22, 5914–5916.
- [133] Zhao, N.; Zhao, C.; Tsang, D. C. W.; Liu, K.; Zhu, L.; Zhang, W.; Zhang, J.; Tang, Y.; Qiu, R. Microscopic Mechanism about the Selective Adsorption of Cr(VI) from Salt Solution on O-Rich and N-Rich Biochars. *Journal of Hazardous Materials.* **2021**, 404, 124162.
- [134] Xu, Y.; Bai, T.; Yan, Y.; Ma, K. Influence of Sodium Hydroxide Addition on Characteristics and Environmental Risk of Heavy Metals in Biochars Derived from Swine Manure. *Waste Management.* **2020**, 105, 511–519.
- [135] Islam, A.; Angove, M. J.; Morton, D. W. Recent Innovative Research on Chromium (VI) Adsorption Mechanism. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management.* **2019**, 12, 100267.
- [136] Hu, Z.; Cai, L.; Liang, J.; Guo, X.; Li, W.; Huang, Z. Green Synthesis of Expanded Graphite/Layered Double Hydroxides Nanocomposites and Their Application in Adsorption Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution. *Journal of Cleaner Production*. **2019**, 209, 1216–1227.
- [137] Alghamdi, A. A.; Saeed, W. S.; Al-kahtani, A.; Alharthi, F. A.; Aouak, T. Efficient Adsorption of Lead (II) from Aqueous Phase Solutions Using Polypyrrole-Based Activated Carbon. *Materials.* **2019**, 12, 2020.
- [138] Singh, E.; Kumar, A.; Mishra, R.; You, S.; Singh, L.; Kumar, S. Pyrolysis of Waste Biomass and Plastics for Production of Biochar and Its Use for Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution. *Bioresource Technology.* **2021**, 320, 124278.
- [139] Nogueira, N. A. S.; Utuni, V. H. S.; Silva, Y. C.; Kiyohara, P. K.; Vasconcelos, I. F.; Miranda, M. A. R.; Sasaki, J. M. X-Ray Diffraction and Mossbauer Studies on Superparamagnetic Nickel Ferrite (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) Obtained by the Proteic Sol-Gel Method. *Materials Chemistry Physics.* **2015**, 163, 402–406.

- [140] Huang, J.; Zimmerman, A. R.; Chen, H.; Gao, B., Ball Milled Biochar Effectively Removes Sulfamethoxazole and Sulfapyridine Antibiotics from Water and Wastewater. *Environmental Pollution*. **2020**, 258, p 113809.
- [141] Kumar, N.; Sambrita, M.; Kamalesh, B.; Priyanka, S., Potentiality of Mosambi (*Citrus Limetta*) Peel Dust toward Removal of Cr (VI) from Aqueous Solution: An Optimization Study. *Applied Water Science*. **2019**, 9, 1–13.
- [142] Gan, C.; Liu, Y.; Tan, X.; Wang, S.; Zeng, G. Effect of Porous Zinc–Biochar Nanocomposites on Cr(VI) Adsorption from Aqueous Solution. *Rsc Advances*. **2015**, 5, 35107–35115.
- [143] Zhang, K.; Sun, P.; Zhang, Y. Decontamination of Cr(VI) Facilitated Formation of Persistent Free Radicals on Rice Husk Derived Biochar. *Environmental Science & Engineering.* **2019**, 13, 22.
- [144] Imran, M.; UI, Z.; Khan, H.; Mohsin, M.; Iqbal, J.; Samad, N.; Munawar, S.; Ali, S.; Murtaza, B.; Asif, M.; et al., Effect of Biochar Modified with Magnetite Nanoparticles and HNO<sub>3</sub> for Efficient Removal of Cr(VI) from Contaminated Water: A Batch and Column Scale Study. *Environmental Polluttion.* **2020**, 261, 114231.
- [145] Nithya, K.; Sathish, A.; Pradeep, K.; Baalaji, S. K. Algal Biomass Waste Residues of Spirulina Platensis for Chromium Adsorption and Modeling Studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2019**, *7*, 103273.
- [146] Sahu, S.; Sahu, U. K.; Patel, R. K. Modified thorium oxide polyaniline coreshell nanocomposite and its application for the efficient removal of Cr (VI). *Journal of Chemical & Engineering Data.* **2019**, 64, 1294-1304.
- [147] Wang, H.; Zhang, M.; Lv, Q. Removal Efficiency and Mechanism of Cr(VI) from Aqueous Solution by Maize Straw Biochars Derived at Different Pyrolysis Temperatures. *Water.* **2019**, 11, 781.
- [148] Cherdchoo, W.; Nithettham, S.; Charoenpanich, J., Removal of Cr(VI) from Synthetic Wastewater by Adsorption onto Coffee Ground and Mixed Waste Tea. *Chemosphere* **2019**, 221, 758–767.
- [149] Huang, D.; Liu, C.; Zhang, C.; Deng, R.; Wang, R. Cr(VI) Removal from Aqueous Solution Using Biochar Modified with Mg/Al-Layered Double Hydroxide Intercalated with Ethylenediaminetetraacetic Acid. *Bioresource Technology*. **2019**, 276, 127–132.
- [150] He, R.; Yuan, X.; Huang, Z.; Wang, H.; Jiang, L.; Huang, J.; Tan, M.; Li,

- H., Activated Biochar with Iron-Loading and Its Application in Removing Cr(VI) from Aqueous Solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochem and Engineering Aspects.* **2019**, 579, p 123642.
- [151] Ferreira, R. C.; Henrique, H.; Lima, C. De; Moreira, O.; Junior, C. Utilização de Carvão Ativado de Dendê in Natura e Funcionalizado Em Meio Ácido Na Adsorção de Paracetamol. Matéria (Rio de Janeiro). **2018**, 23.
- [152] Shan, R.; Shi, Y.; Gu, J.; Bi, J.; Yuan, H.; Luo, B.; Chen, Y., Aqueous Cr(VI) Removal by Biochar Derived from Waste Mangosteen Shells: Role of Pyrolysis and Modification on Its Absorption Process. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2020**, 8, p 103885.
- [153] Siong, W.; Ying, J.; Kumar, P. S.; Mubashir, M.; Majeed, Z.; Banat, F.; Ho, S.; Loke, P., A Review on Conventional and Novel Materials towards Heavy Metal Adsorption in Wastewater Treatment Application. *Journal of Cleaner Production.* **2021**, 296, 126589.
- [154] Wei, C.; Xiang, C.; Ren, E.; Cui, C.; Zhou, M.; Xiao, H.; Jiang, S.; Yao, G.; Shen, H.; Guo, R., Synthesis of 3D Lotus Biochar/Reduced Graphene Oxide Aerogel as a Green Adsorbent for Cr(VI). *Materials Chemistry and Physics.* **2020**, 253, 123271.
- [155] Thangagiri, B.; Sakthivel, A.; Jeyasubramanian, K.; Seenivasan, S.; Raja, J. D., Removal of Hexavalent Chromium by Biochar Derived from Azadirachta Indica Leaves: Batch and Column Studies. *Chemosphere* **2022**, 286, p 131598.

  [156] Herath, A.; Reid, C.; Perez, F.; Pittman, C. U.; Mlsna, T. E., Biochar-
- Supported Polyaniline Hybrid for Aqueous Chromium and Nitrate Adsorption. Journal of Environmental Management. **2021**, 296, 113186.
- [157] Li, A.; Deng, H.; Jiang, Y.; Ye, C. High-Efficiency Removal of Cr(VI) from Wastewater by Mg-Loaded Biochars: Adsorption Process and Removal Mechanism. *Materials*. **2020**, 13, 947.
- [158] Zhang, S.; Zhang, H.; Liu, F.; Yang, F.; Zhous, S.; Zheng, K.; Ju, M. Effective Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution by Biochar Supported Manganese Sulfide. *RSC advances*. **2019**, 9, 31333–31342.
- [159] Tasco, J. M. D.; Guardia, L.; Paredes, J. I.; Rozada, R.; Martı, A., UV Light Exposure of Aqueous Graphene Oxide Suspensions to Promote Their Direct Reduction, Formation of Graphene Metal Nanoparticle Hybrids and Dye Degradation. *Carbon.* **2012**, 50, 1014-1024.

[160] Paredes, J. I.; Martı, A.; Tasco, J. M. D., Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. *Langmuir.* **2008**, 18, 10560–10564.

[161] Wijaya, R.; Andersan, G.; Per, S.; Irawaty, W., Green Reduction of Graphene Oxide Using Kaffir Lime Peel Extract (*Citrus Hystrix*) and Its Application as Adsorbent for Methylene Blue. *Scientific reports.* **2020**, 43, 1–9. [162] Zou, S.; Chen, Y.; Zhang, Y.; Wang, X.; You, N.; Fan, H., A Hybrid Sorbent of α-Iron Oxide/Reduced Graphene Oxide: Studies for Adsorptive Removal of Tetracycline Antibiotics. *Journal of Alloys and Compounds.* **2021**, 863, p 158475. [163] Altun, T.; Ecevit, H.; Kar, Y.; Çiftçi, B., Adsorption of Cr(VI) onto Cross-Linked Chitosan-Almond Shell Biochars: Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Studies. *Journal of Analytical Science and Technology.* **2021**, 12, 1-15.

#### **ANEXO 1**

## A1. Funções de erros e suas expressões

Equações utilizadas para obtenção dos erros estatísticos e elucidação dos melhores modelos matemáticos em cinética e isoterma. Os valores de q experimental e teórico foram usados para determinação dos erros.

Equação A1.1 - qui-quadrado

$$x^2 = \sum_{i=1}^{n} \frac{(qexp - qteor)^2}{qteor}$$

Equação A1.2 – soma quadrada do erro

$$SSE = \sum_{i=1}^{n} (qexp - qteor)^{2}$$

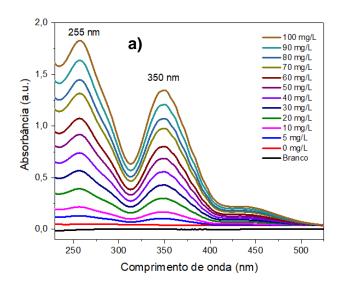
Equação A1.3 - raiz do quadrado médio do erro

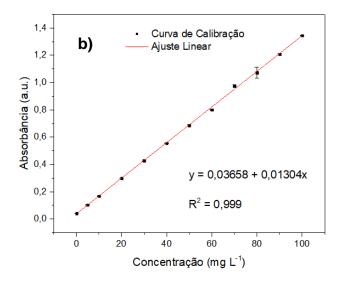
$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} (qexp - qteor)^{2}}$$

## P1 Curva de Calibração com ajuste linear para quantificação de íons Cr(VI)

A curva de calibração foi obtida utilizando soluções na concentração de 0,0-100,0 mg L<sup>-1</sup> de íons Cr(VI) analisadas no espectrofotômetro UV-Vis.

**Figura P1 -** a) Espectro das concentrações de 0,0-100,0 mg L<sup>-1</sup> de íons Cr(VI) e b) Curva de calibração obtida no comprimento de onda máximo de 350 nm.

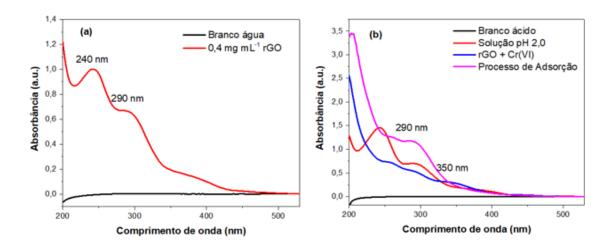




#### P2 Influência do Adsorvente rGO na Quantificação de Cr(VI)

Para verificar possíveis interferências do adsorvente rGO no processo de adsorção de Cr(VI) foram feitas análises dos espectros de absorção do rGO (Figura P2).

**Figura P2 -** a) Espectros de absorção da dispersão de 0,4 mg L<sup>-1</sup> de rGO em água ultrapura. b) Espectros da dispersão de 0,4 mg L<sup>-1</sup> de rGO em solução com pH 2,0, juntamente com a dispersão de 0,4 mg L<sup>-1</sup> de rGO em solução ácida de Cr(VI) 50,0 mg L<sup>-1</sup> e o processo de adsorção de Cr(VI) após 24 h na concentração de 1,0 mg mL<sup>-1</sup> do adsorvente rGO.



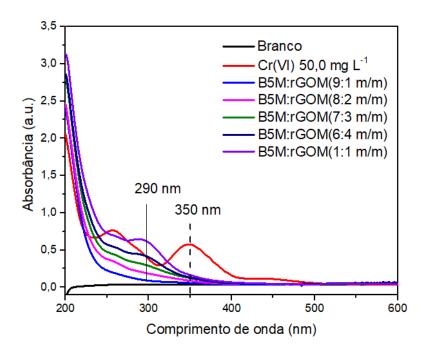
Na Figura P2a, é possível verificar uma influência da banda de absorção da dispersão de rGO na região de 290 nm e a presença dessa banda de absorção interfere na quantificação de Cr(VI). O espectro, após o processo de adsorção (Figura P2b) do adsorvente rGO em solução de Cr(VI) por 24 horas (espectro em rosa), foi adicionado para comparar a influência dessa banda na quantificação da adsorção dos íons Cr(VI).

A presença da banda de absorção em 290 nm nas Figuras P2a-b, corresponde a transições eletrônicas n-π\* da carbonila (C=O), que, mesmo depois do processo de redução utilizando ácido ascórbico, apresenta grupos contendo oxigênio na estrutura do rGO, demonstrando que não ocorreu uma restauração significativa da conjugação eletrônica no decorrer da síntese. O

material também apresentou absorção em 350 nm que contribuiu como interferente na quantificação de íons Cr(VI), que tem sua banda de absorção monitorada em 350 nm. Outra justificativa para a presença dessa banda de absorção em 290 nm foi a utilização do agente redutor (ácido ascórbico) que pode ter reagido com os grupos epóxi do GO, produzindo grupos carbonila. A outra banda em 240 nm é resultado das transições eletrônicas π-π\* da formação de ligações duplas entre os carbonos. Essas transições são afetadas, como apresentado na Figura P2b, na dispersão de rGO em solução de Cr(VI) e no processo de adsorção por 24 horas, o que pode estar correlacionado às interações do Cr(VI) com as duplas ligações presentes no rGO, e em possíveis interações do Cr(III) formadas com os grupos oxigenados, afetando a intensidade das bandas [132,159–161].

É possível também verificar que na dispersão do rGO em Cr(VI) (Figura P2b) a interferência da banda 290 nm foi menor sobre a banda em 350 nm, isso pode estar relacionado à quantidade de rGO dispersa na solução (0,4 mg mL<sup>-1</sup>), pois no processo de adsorção a quantidade de rGO dispersa foi maior (1,0 mg mL<sup>-1</sup>), produzindo uma maior intensidade de absorção da banda em 290 nm. A interferência da absorção da banda em 290 nm na quantificação de Cr(VI) também foi investigada para a composição das diferentes proporções dos híbridos B5M:rGOM.

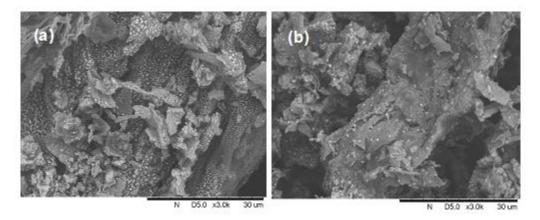
**Figura P2.1 -** Espectros de absorção dos íons Cr(VI) após a adsorção nos materiais adsorventes híbridos B5M:rGOM em diferentes proporções.



Os testes de adsorção apresentados na Figura P2.1 mostraram que a interferência da banda de absorção em 290 nm ocorreu de maneira similar, como apresentado na Figura P2.1b. A banda diminui com menores concentrações de rGO na composição do híbrido B5M:rGOM (9:1 m/m), diminuindo a interferência da absorção do rGO na quantificação de Cr(VI). Todo o Cr(VI) (50,0 mg L<sup>-1</sup>) foi adsorvido pelo híbrido B5M:rGOM na proporção de (9:1 m/m). É possível ver também que a influência da banda em 290 nm é bem expressiva com o aumento da concentração de rGO na proporção (1:1 m/m).

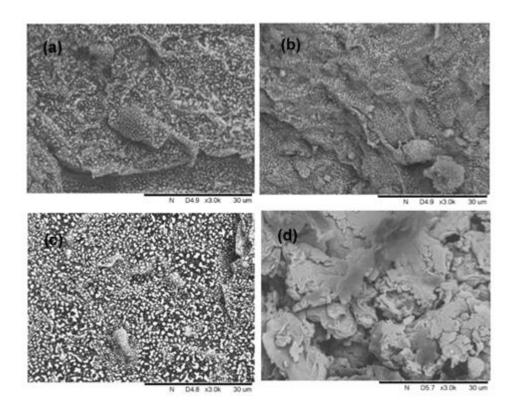
P3 Caracterizações morfológicas dos adsorventes após adsorção de íons Cr(VI) dos biocarvões B5ATAd, B5ATMAd, dos derivados de grafeno, GOAd, GOMAd, rGOAd e rGOMAd e do híbrido B5M:rGOM

Figura P3 - Imagens de MEV dos adsorventes B5ATAd a) e B5ATMAd b).



As morfologias das Figuras P3a e b apresentaram a formação de "cristais" após o processo de adsorção de íons Cr(VI) [89]. O mesmo que foi observado para os adsorventes no item (4.4) e nos adsorventes derivados do grafeno Figura P3.1. As imagens de MEV dos adsorventes GO, rGO e dos macerados GOM e rGOM, depois do processo de adsorção dos íons Cr(VI), também foram obtidas (Figura P3.1).

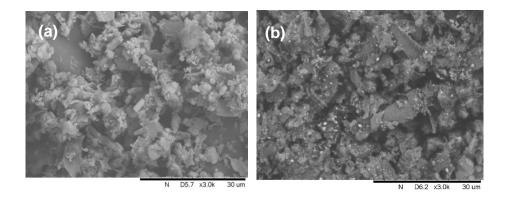
**Figura P3.1 -** Imagens de MEV obtidas após a adsorção dos adsorventes GO (a) e GOM (b); e para os adsorventes reduzidos rGO (c) e rGOM (d) com aumento de 3000 vezes.



Depois do processo de adsorção, a superfície do GO (Figura P3.1a) e do rGO (Figura P3.1c) também apresentaram a formação de pequenos "cristais", e essa mudança provavelmente está relacionada à adsorção de íons cromo. A literatura apresenta observações semelhantes às constatadas neste estudo. Trabalhos como o de Mondal e colaboradores [80] relatam que a superfície do GO se tornou mais lisa após a adsorção dos íons Cr(VI). Isso pode ser visualizado ainda mais para os adsorventes macerados GOM e rGOM, após o processo de adsorção (Figuras P3.1b e d). Para o adsorvente não macerado rGO, depois da adsorção dos íons Cr(VI), é visível uma maior distribuição dos "cristais" sobre a superfície do adsorvente (Figura P3.1c), já para a amostra macerada (Figura P3.1d), as partículas dos "cristais" podem estar dentro dos poros do material, não sendo possível uma visualização tão clara na superfície. As análises de Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) (item 4.7) apresentaram, para todas as amostras maceradas, a presença de cromo na composição. As imagens na Figura P3.2 apresentam a

morfologia do híbrido B5M:rGOM (9:1 m/m) sem adsorção (a) e com adsorção (b).

**Figura P3.2 -** Imagens de MEV obtidas do híbrido sem (a) e com (b) adsorção de íons Cr(VI) com aumento de 3000 vezes.

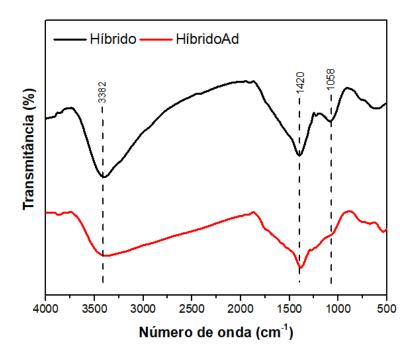


De acordo com a Figura P3.2a é possível ver uma morfologia com a presença de menores partículas, mostrando que o rGOM está disperso no B5M. Após o processo de adsorção de íons Cr(VI), o híbrido (Figura P3.2b) apresentou "cristais" em sua superfície, que pode significar na presença de cromo no material [80,162].

#### P3.1 Análises de FTIR do adsorvente híbrido

A Figura P3.3 apresenta os espectros de FTIR antes e depois da adsorção de íons Cr(VI) do adsorvente híbrido B5M:rGOM (9:1 m/m).

**Figura P3.3 -** Espectros de FTIR do adsorvente híbrido B5M:rGOM (9:1 m/m) sem e com adsorção em KBr.

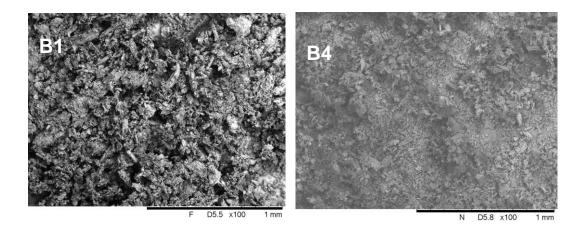


O espectro de FTIR do híbrido da Figura P3.3 apresentou mudanças após o processo de adsorção (híbridoAd). A banda em 1058 cm<sup>-1</sup> referente ao modo de dobramaneto de grupos O-H diminuiu após o processo de adsorção, outras bandas em 3382 cm<sup>-1</sup> e 1420 cm<sup>-1</sup> referentes aos estiramentos de grupos O-H e ao estiramento C=C respectivamente, apresentaram diminuição em suas intensidades, em processos que envolvem adsorção de íons Cr(VI) reações redox podem ocorrer com grupos funcionais oxigenados, alterando os traços espectrais das moléculas [163].

# P2.2 Análises morfológicas das frações B1 e B4

As imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de biocarvão B1 e B4 estão apresentadas na Figura P3.4.

**Figura P3.4 -** Imagens obtidas por MEV do B1 e B4 em x100.



As imagens obtidas de B1 apresentam uma morfologia com partículas maiores, enquanto que na imagem B4 as partículas têm aspecto de partículas menores com mais agregados (Figura P3.4).

P4 Resultados das análises de Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) após adsorção das amostras maceradas

De acordo com a Tabela P1 após adsorção de íons Cr(VI) é possível ver a presença de porcentagens de cromo em todos os adsorventes usados. Os resultados foram correspondentes aos determinados no item (4.1.10). Após adsorção as amostras de biocarvões apresentaram menores teores de metais presentes em sua composição, essa diminuição é efeito da acidificação no processo de adsorção, consequentimente todos os adsorventes apresentaram porcentagens de cloro, de origem do ácido HCI. As amostras de GOM, GOMAd, rGOM e rGOMAd apresentaram alguns elementos químicos como cálcio, potássio, silício, ferro, enxofre, manganês e cobre. Esses elementos químicos podem ser decorrência do uso de grande quantidade água destilada nos processos de sínteses.

**Tabela P1 -** Resultado das análises de EDX com as porcentagens dos elementos obtidos das amostras maceradas sem e com adsorção de íons Cr(VI).

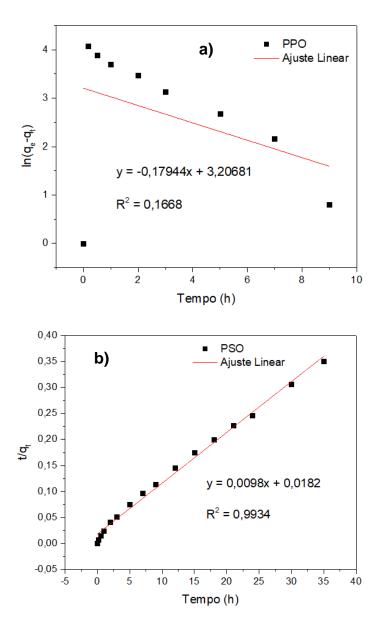
Amostras	Elementos (%)														
	Cr	Ca	K	Р	Si	CI	Fe	S	Mn	Ва	Ti	Sr	Zn	Cu	С
В5М	*	1,958	0,869	0,741	0,490	0,093	0,083	0,075	0,052	0,012	0,004	0,003	0,002	0,001	95,567
B5MAd	0,610	0,414	0,190	0,051	0,517	0,943	0,047	0,053	*	*	0,007	*	0,001	0,001	97,162
B5MAT	*	0,007	0,013	*	0,507	0,020	0,006	0,028	*	*	0,003	*	*	*	99,415
B5MATAd	0,307	0,004	0,084	*	0,850	0,181	0,011	0,030	*	*	0,008	*	*	*	98,524
GOM	*	*	0,160	*	0,404	0,023	*	1,080	0,070	*	*	*	*	0,001	98,262
GOMAd	0,097	*	0,045	*	0,234	0,070	0,001	0,057	0,004	*	*	*	*	*	99,491
rGOM	*	0,003	0,025	*	0,169	*	*	0,110	0,006	*	*	*	*	*	99,686
rGOMAd	0,667	0,001	0,399	*	0,198	1,015	0,001	0,031	*	*	*	*	*	0,001	97,686

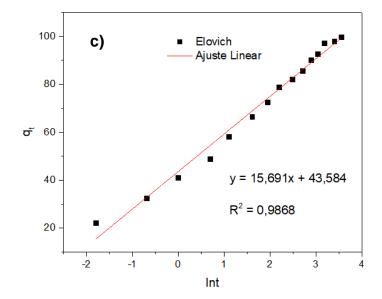
<sup>(\*)</sup> não foram detectados através da análise (EDX)

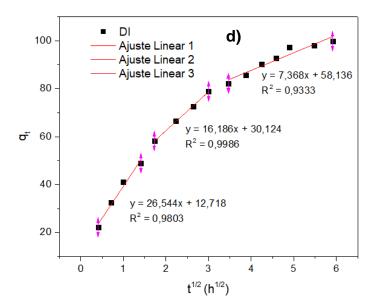
# P5 Resultados dos modelos cinéticos através das curvas lineares obtida do programa OriginPro®

Os modelos cinéticos de *pseudo-primeira* ordem (PPO), *pseudo-segunda* ordem (PSO), Elovich e Difusão Intrapartícula (DI) foram ajustados linearmente, com a finalidade de comparar os dados obtidos dos parâmetros das equações com os modelos não lineares utilizando o programa Matlab<sup>®</sup>.

**Figura P4 -** Resultados dos modelos lineares; a) PPO, b) PSO, c) Elovich e d) DI.







# P6 Resultados dos modelos de isotermas através das curvas lineares obtida do programa OriginPro®

Os modelos de isotermas de Freundlich, Langmuir e Sips foram ajustados linearmente também com a finalidade de comparar os dados obtidos dos parâmetros das equações com os modelos não lineares utilizando o programa Matlab<sup>®</sup>.

**Figura P5 -** Resultados dos modelos lineares a) Freundlich, b) Langmuir e c) Sips.

