



ALINE DA ASSUNÇÃO GUIMARÃES

**COMPÓSITOS DE CARVÃO ÓSSEO DISPERSO EM
QUITOSANA: ALTERNATIVAS AMBIENTALMENTE
AMIGÁVEIS APLICADAS NA REMOÇÃO DE CROMO E FERRO**

**LAVRAS – MG
2021**

ALINE DA ASSUNÇÃO GUIMARÃES

**COMPÓSITOS DE CARVÃO ÓSSEO DISPERSO EM QUITOSANA:
ALTERNATIVAS AMBIENTALMENTE AMIGÁVEIS APLICADAS NA REMOÇÃO DE
CROMO E FERRO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, área de concentração em Química, para a obtenção do título de Mestre.

Prof^ª. Dr^ª. Iara do Rosário Guimarães

Orientadora

Dr^ª. Pricila Maria Batista Chagas

Coorientadora

LAVRAS – MG

2021

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Guimarães, Aline da Assunção.

Compósitos de carvão ósseo disperso em quitosana: alternativas ambientalmente amigáveis aplicadas na remoção de cromo e ferro / Aline da Assunção Guimarães. - 2021.

81 p. : il.

Orientador(a): Iara do Rosário Guimarães.

Coorientador(a): Pricila Maria Batista Chagas.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2021.

Bibliografia.

1. Síntese. 2. Compósito. 3. Remediação Ambiental. I. Guimarães, Iara do Rosário. II. Chagas, Pricila Maria Batista. III. Título.

ALINE DA ASSUNÇÃO GUIMARÃES

**COMPÓSITOS DE CARVÃO ÓSSEO DISPERSO EM QUITOSANA:
ALTERNATIVAS AMBIENTALMENTE AMIGÁVEIS APLICADAS NA REMOÇÃO DE
CROMO E FERRO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, área de concentração em Química, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 31 de abril de 2021

Dr. Willian Miguel da Silva Borges

UEMG

Dr.^a. Aline auxiliadora Tireli Miranda

IFB

Prof^a Dra. Iara do Rosário Guimarães

Orientadora

Dra. Pricila Maria Batista Chagas

Coorientadora

LAVRAS – MG

2021

*“Hoje piso aqui porque houve quem me antecedesse,
e de seus antecedentes houveram outros antecessores”.*
*A todos e todas que fizeram o chão pra eu pisar e a
quem busca informação dedico!*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao conjunto de energias que comandam nosso universo, por guiar meus caminhos e me sustentar ao longo da estrada da vida.

Aos meus antecedentes e minhas antecedentes, com destaque a minha avó Conceição, por todos os ensinamentos que não se aprendem em instituições de ensino, os quais carrego sempre comigo.

Aos meus pais por todo aprendizado, cuidado e esforço para que eu chegasse até aqui.

A Universidade Federal de Lavras e seus colaboradores e colaboradoras pela infraestrutura e oportunidade de desenvolver habilidades no campo da ciência.

Ao programa de Pós-graduação Multicêntrico em química de Minas Gerais que tornou possível a realização do meu mestrado e a CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

A minha orientadora Iara e coorientadora Pricila, por instigar ainda mais a minha curiosidade, por nortear meus estudos compartilhando seus saberes e por toda predisposição em me auxiliar no desenvolvimento desse trabalho compartilhando seus saberes.

As professoras e professores que mediaram minha construção de conhecimento.

Aos meus amigos de laboratório e da vida Matheus e André, pela amizade, compartilhamento de saberes e risadas.

Ao Maracatu Baque do Morro pela renovação semanal de energia.

E a todas as pessoas que de alguma forma trouxeram leveza e bem estar nos momentos difíceis vividos ao longo do desenvolvimento desse trabalho.

Grata!

“Conhecimento sem sabedoria é como água em areia”

Provérbio guineense

RESUMO GERAL

A demanda de produção de alimentos tem favorecido o aumento da geração de resíduos sólidos nas indústrias de carne, o que leva a comunidade científica visar o desenvolvimento de produtos, sintetizados a partir de resíduos. A partir desse contexto, o objetivo principal se baseou em sintetizar compósitos de carvão ósseo disperso em quitosana, indicar a composição e as propriedades físico-químicas, por meio das técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), teor de carbono total, análise termogravimétrica (TG), análise térmica diferencial (ATD), espectroscopia Raman e ponto de carga zero (PCZ), assim como avaliar a capacidade de remoção de espécies cromo e ferro em meio aquoso. A partir da síntese do carvão ósseo proposta, foi possível obter rendimento de 55% (m/m). A síntese dos compósitos de carvão ósseo disperso em quitosana resultou na elevação do teor de carbono total após a dispersão do carvão em quitosana quando comparado ao carvão ósseo puro. Os espectros de FTIR relevaram que as bandas descritas para o carvão puro, principalmente em relação às bandas dos grupos fosfatos, tornam-se evidentes com o aumento da proporção de carvão na matriz de quitosana. Da mesma maneira, as bandas características do polímero diminuem sua intensidade com o aumento da quantidade de carvão introduzida na matriz de dispersão. Como análise complementar a FTIR, o espectro Raman relevou maior índice a estruturas carbônicas amorfas e a presença de defeitos estruturais presentes no carvão puro. A partir do perfil das curvas de TG e ATD em atmosfera inerte e em atmosfera oxidante foi possível identificar que o carvão ósseo apresenta maior estabilidade térmica quando comparado a quitosana, indicando que a maior dispersão dos ossos em quitosana contribuiu para o aumento da estabilidade térmica dos materiais compósitos. Os resultados de PCZ revelaram que o ponto de carga zero está contido na faixa de pH considerado neutro \sim pH 7. Os testes de remoção de cromo revelaram que a quitosana é o componente que contribui de forma significativa para a remoção de cromo no sistema proposto, apresentando capacidade de remoção variando entre 25,4–57,6 mg g⁻¹. Já os testes realizados para o ferro revelaram contribuição simbiótica entre o carvão ósseo e a quitosana, apresentando capacidade de remoção entre 2,2–146,4 mg g⁻¹. Os resultados revelaram a incorporação de grupos funcionais específicos e complementares nos compósitos sintetizados, devido sua formulação composta por carvão ósseo (componente mineral) e quitosana (componente orgânico), ofertando novos sítios de ligação para espécies potencialmente poluentes que, de outro modo, não teriam sido removidas em grandes proporções.

Palavras-chave: Síntese. Compósito. Carvão de osso. Quitosana. Remediação ambiental.

GERAL ABSTRACT

The demand for food production has favored the increase in the generation of solid residues in the meat industries, which leads the scientific community to aim at the development of products, synthesized from residues. From this context, the main objective was based on synthesizing bone char composites dispersed in chitosan, indicating the composition and physicochemical properties, through vibrational spectroscopy techniques in the infrared region (FTIR), total carbon content, thermogravimetric analysis (TGA), differential thermal analysis (DTA), Raman spectroscopy and zero charge point (PZC), as well as evaluating the ability to remove chromium and iron species in aqueous media. From the proposed bone char synthesis, it was possible to obtain a yield of 55% (m/m). The synthesis of composites of bone char dispersed in chitosan resulted in an increase in the total carbon content after the dispersion of char in chitosan when compared to pure bone char. The FTIR spectra revealed that the bands described for pure char, mainly in relation to the phosphate group bands, become evident with the increase in the proportion of char in the chitosan matrix. Likewise, the characteristic bands of the polymer decrease in intensity with the increase in the amount of char introduced into the dispersion matrix. As a complementary analysis to FTIR, the Raman spectrum revealed a higher index to amorphous carbonic structures and the presence of structural defects present in pure char. From the profile of the TGA and DTA curves in an inert atmosphere and in an oxidizing atmosphere, it was possible to identify that bone char has greater thermal stability when compared to chitosan, indicating that the greater dispersion of bones in chitosan contributed to the increase in the thermal stability of the materials composites. The PZC results revealed that the zero charge point is within the range of pH considered neutral \sim pH 7. The chromium removal tests revealed that chitosan is the component that significantly contributes to the chromium removal in the proposed system, with removal capacity ranging from 25.4–57.6 mg g⁻¹. The tests performed for iron revealed a symbiotic contribution between bone char and chitosan, with a removal capacity between 2.2–146.4 mg g⁻¹. The results revealed the incorporation of specific and complementary functional groups in the synthesized composites, due to its formulation composed of bone char (mineral component) and chitosan (organic component), offering new binding sites for potentially polluting species that otherwise would not have been removed in large proportions.

Keywords: Synthesis. Composite. Bone char. Chitosan. Environmental remediation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração das estruturas dos fosfatos de cálcio: hidroxiapatita, carbonato de apatita e fosfato tricálcico.	21
Figura 2 – Representação esquemática da estrutura do tecido ósseo.	22
Figura 3 – Representação esquemática da estrutura do carvão ósseo.	22
Figura 4 – Mudanças estruturais que podem ocorrer com o aumento da temperatura da pirólise.	25
Figura 5 – Grupos superficiais que podem estar presentes em matrizes carbônicas.	25
Figura 6 – Reação de desacetilação da quitina para obtenção de quitosana.	26
Figura 7 – Sistema utilizado para a síntese das esferas.	34
Figura 8 – Sistema utilizado para determinação do pH_{pcz}	35
Figura 9 – Resíduo coletado, desidratado e triturado.	42
Figura 10 – Resíduo triturado, carvão ósseo, carvão ósseo macerado e tamisado.	42
Figura 11 – Materiais obtidos após a síntese: COQ 1:4, COQ 1:1, COQ 2:1 e quitosana, respectivamente.	43
Figura 12 – Espectro na região do infravermelho por transformada de Fourier dos seguintes materiais: CO, COQ 2:1, COQ 1:1, COQ 1:4 e QT.	45
Figura 13 – Espectro Raman de CO, COQ 1:4, COQ 2:1 e QT.	47
Figura 14 – Termogramas dos materiais sintetizados (TG e ATD) em atmosfera de nitrogênio.	48
Figura 15 – Análise do ponto de carga zero das amostras.	51
Figura 16 – Teste de remoção do Cr(VI) na concentração de 5 mg L ⁻¹ em pH 5.	52
Figura 17 – Teste de remoção do cromo na concentração de 5 mg L ⁻¹ em pH 3.	53
Figura 18 – Diagrama de especiação do dicromato de potássio na concentração de 5 mg L ⁻¹ de Cr(VI) em função do pH e concentração.	54
Figura 19 – Cinética de adsorção do Cr(VI) na concentração de 5 mg L ⁻¹ em pH 3, com variação de tempo entre 10–1500 minutos e respectivos modelos cinéticos de melhor ajuste.	56
Figura 20 – Isoterma de adsorção do Cr(VI) variando as concentrações entre 2,5–220 mg L ⁻¹ em pH 3, T = 25°C por 24 horas e os respectivos modelos que apresentaram melhor ajuste.	58
Figura 21 – Teste de remoção de Fe(II) na concentração de 25 mg L ⁻¹ em pH 5.	59

Figura 22 – Diagrama de especiação do sulfato ferroso de amônio na concentração de 25 mg L ⁻¹ de Fe(II).	61
Figura 23 – Diagrama de especiação do Fe(III) na concentração de 25mg L ⁻¹	61
Figura 24 – Cinética de adsorção do Fe(II) concentração de 30 mgL ⁻¹ em pH 5, com variação de tempo entre 5–180 minutos e os respectivos modelos que apresentaram.....	63
Figura 25 – Isoterma de adsorção dos íons Fe (II) entre 25–420 mg L ⁻¹ em pH 5, T = 25°C por 24 horas e os respectivos modelos que apresentaram melhor ajuste.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Produção de carne suína – Ranking mundial, 2018.....	19
Tabela 2 – Pesquisas utilizando carvão ósseo em diversas aplicações.....	23
Tabela 3 – Pesquisas recentes utilizando quitosana em diversas aplicações.....	27
Tabela 4 – Pesquisas recentes relacionadas ao cromo.....	29
Tabela 5 – Pesquisas recentes utilizando o ferro em diversas aplicações.	31
Tabela 6. Principais diferenças entre a adsorção física e química.....	31
Tabela 7 – Teor de carbono total dos materiais.....	44
Tabela 8 – Temperatura de perda de massa e degradação dos principais constituintes do carvão ósseo e da quitosana.....	49
Tabela 9 – Temperatura correspondente aos picos observados nas curvas de ATD em N ₂	50
Tabela 10 – Porcentagem de perda de massa e a porcentagem de massa residual das amostras aquecidas em atmosfera oxidante (O ₂) a 1000°C.	50
Tabela 11 – Parâmetros experimentais correspondentes aos modelos cinéticos e o modelo que possui maior chance de representar os dados experimentais segundo AICc.....	55
Tabela 12 – Parâmetros experimentais correspondentes aos modelos isotérmicos e modelo que possui maior chance de representar os dados experimentais segundo o critério de informação de Akaike corrigido.	57
Tabela 13 – Parâmetros experimentais correspondentes aos modelos cinéticos e o modelo que possui maior chance de representar os dados experimentais de acordo com o critério de informação de Akaike corrigido.	62
Tabela 14 – Parâmetros experimentais correspondentes aos modelos isotérmicos e modelo que possui maior chance de representar os dados experimentais segundo o critério de informação de Akaike corrigido.	64
Tabela 15 – Avaliação estatística e ranqueamento do ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais na adsorção de Cr(VI).....	79
Tabela 16 – Avaliação estatística e ranqueamento do ajuste dos modelos isotérmicos aos dados experimentais na adsorção de Cr(VI).....	79
Tabela 17 – Avaliação estatística e ranqueamento do ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais na adsorção de Fe(II).....	80
Tabela 18 – Avaliação estatística e ranqueamento do ajuste dos modelos isotérmicos aos dados experimentais na adsorção de Fe(II).	81

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	16
2.	OBJETIVOS.....	18
2.1	Objetivo geral.....	18
2.2	Objetivo específico	18
3.	REFERENCIAL TEÓRICO.....	19
3.1	Resíduo ósseo: disponibilidade, riscos e transformação em produtos de maior valor agregado	19
3.2	Estrutura e composição óssea	20
3.3	Carvão ósseo: definição, composição e aplicações.....	22
3.4	Pirólise: transformação térmica de resíduos em produto de maior valor agregado	23
3.5	Quitosana: disponibilidade, propriedades e aplicações	26
4.	Cromo e ferro: da necessidade a toxicidade	28
4.1.1	Cromo.....	28
4.2	Ferro.....	29
4.3	Adsorção: definição, características e tecnologias.....	31
5.	METODOLOGIA.....	33
5.1	Síntese dos materiais.....	33
5.1.1	Coleta e pré-tratamento dos resíduos ósseos.....	33
5.1.2	Síntese do carvão ósseo.....	33
5.1.3	Síntese do carvão ósseo disperso em quitosana.	33
5.2	Caracterização dos materiais.....	34
5.2.1	Determinação do teor de carbono	34
5.2.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).....	34
5.2.3	Espectroscopia Raman	35

5.2.4	Análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (ATD).....	35
5.2.5	Ponto de carga zero (pcz).....	35
5.3	Experimentos de remoção de Cr(VI).....	36
5.3.1	Teste de remoção de Cr(VI).....	36
5.3.2	Cinética de adsorção de Cr(VI).....	36
5.3.3	Isoterma de adsorção de Cr(VI).....	38
5.4	Estudos de remoção de Fe(II).....	40
5.4.1	Teste de remoção de Fe(II).....	40
5.4.2	Cinética de adsorção de Fe(II).....	41
5.4.3	Isoterma adsorção de Fe(II).....	41
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
6.1.1	Pré-tratamento e síntese do carvão ósseo.....	42
6.1.2	Síntese do carvão ósseo disperso em quitosana.....	43
6.2	Caracterizações.....	43
6.2.1	Determinação do teor de carbono.....	43
6.2.2	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier.....	44
6.2.3	Espectroscopia Raman.....	46
6.2.4	Análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA).....	48
6.2.5	Potencial de carga zero (pcz).....	51
6.2.6	Testes adsortivos.....	52
6.2.7	Cinética de remoção do Cr(VI).....	55
6.2.8	Isoterma de Adsorção do Cr(VI).....	56
6.2.9	Teste de remoção de Fe(II).....	59
6.2.10	Cinética de adsorção Fe(II).....	62
6.2.11	Isoterma de Adsorção do Fe(II).....	64
7.	CONCLUSÃO.....	66
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	68

9.	APÊNDICE A – Termogramas dos materiais sintetizados (TG) em atmosfera oxidante	78
10.	APÊNDICE B – Avaliação estatística e ranqueamento do ajuste dos modelos cinéticos e isotérmicos aos dados experimentais na adsorção de Cr(VI).....	79
11.	APÊNDICE C – Avaliação estatística e ranqueamento do ajuste dos modelos cinéticos e isotérmicos aos dados experimentais na adsorção de Fe(II).....	80

1. INTRODUÇÃO

A demanda de produção de alimentos tem favorecido o aumento da geração de resíduos sólidos agroindustriais. Devido à alta perecibilidade destes resíduos, que podem servir como matriz ideal para o desenvolvimento e a possível disseminação de agentes patogênicos, a comunidade científica tem buscado alternativas de reprocessamento, como o desenvolvimento de produtos sintetizados a partir desses resíduos e de aplicação a diversos propósitos (FAO, 2020).

As indústrias de carnes são caracterizadas pela grande produção de resíduos, a partir do alto consumo de recursos naturais de origem orgânica e putrescível, como ossos suínos, que apresenta produção anual de 52 mil toneladas e resíduos de cascas de crustáceos, com produção mundial de 9,4 milhões de toneladas anualmente (BRADESCO, 2019).

Os resíduos de ósseos gerados pela indústria de carne são constituídos, predominantemente, por hidroxiapatita, que pode se decompor, sob a ação do calor, em β -fosfato tricálcico, CaO e água (Sabater González, 2019). O carvão ósseo suíno se destaca pelo baixo teor de impurezas e elevada concentração de minerais fosfatados, sendo definido como um material sólido, carbonáceo, poroso e com elevada área superficial, que advém da decomposição térmica de ossos sob atmosfera limitada de oxigênio (Wang et al., 2020).

Processos como a transformação térmica de resíduos sólidos em carvão, vêm sendo resgatados e avaliados como alternativa na produção de materiais de maior valor agregado. Estes podem ser obtidos por meio da decomposição térmica do material sob oferta limitada de oxigênio (Chew et al., 2021). Este processo conduz a formação de carvão conferindo propriedades físico-químicas facilmente ajustáveis, que facilita a síntese de novos materiais aplicados a diversos propósitos, como na remoção de espécies potencialmente tóxicas no ar e em meio aquoso, conferindo novas características e possibilidades de aplicação (Huang et al., 2021).

Já os resíduos de crustáceos podem ser utilizados como matéria prima na obtenção da quitosana, que é definida como um heteropolímero natural, amino catiônico, que apresenta em sua estrutura molecular grande quantidade de grupos funcionais ativos, além de apresentar biodegradabilidade completa e baixa toxicidade, atraindo interesse na concepção do desenvolvimento de novos materiais ambientalmente amigáveis (Bakshi et al., 2020).

A partir do cenário apresentado, a utilização de matéria prima de fonte residual viabiliza a síntese de materiais compósitos destinados a diferentes campos de aplicação. A síntese baseada em compostos inorgânicos e polímeros orgânicos, a partir de fontes naturais e sustentáveis, combinam características inorgânicas e orgânicas de seus constituintes, possibilitando o estudo de uma ampla gama de materiais interessantes aplicados a diversos propósitos, como na remoção de espécies potencialmente tóxicas em meio aquoso, além de minimizar o principal problema decorrente dos períodos de decomposição tardia na natureza associado aos materiais compósitos (Chai et al., 2021; Salama, 2021).

Devido ao crescente desenvolvimento da industrialização e urbanização, além do alto índice de geração de resíduos, também é observado a inserção de espécies potencialmente tóxicas, como metais-traços em águas residuais, no ecossistema produzindo efeitos adversos ao meio ambiente e a saúde humana. Nesse contexto, o cromo e o ferro são reportados como os principais contaminantes de águas superficiais e subterrâneas (Shahid et al., 2017; Wu et al., 2019).

Compostos de cromo são amplamente utilizados em atividades industriais como: galvanoplastia, curtimento de couro e fabricação de produtos químicos (Kumar & Dwivedi, 2021). Já a indústria de mineralização foi apontada no relatório de riscos globais pelo fórum econômico mundial por apresentar grande contribuição na presença de ferro em meio aquoso de forma potencialmente tóxica ao ecossistema, sendo destinada a cumprir a meta de desenvolvimento sustentável até 2050 (Fórum, 2015).

A partir do contexto apresentado, torna-se evidente o grande significado prático do desenvolvimento de tecnologias aplicadas na remoção de espécies potencialmente tóxicas em águas residuais. Um método alternativo e promissor quanto à viabilidade econômica e ao potencial de recuperação, que dialoga com a abordagem da sustentabilidade, é o desenvolvimento de materiais sintetizados a partir de resíduos naturais que atuem como adsorventes (Kasprzyk et al., 2021).

Nessa perspectiva, o objetivo desse trabalho foi propor um método de síntese para a produção de materiais compósitos formulados a partir de resíduos ósseos, como fonte mineral, e quitosana, como matriz orgânica. Os materiais foram produzidos a partir do processo de pirólise dos ossos e da dispersão em quitosana solúvel, obtendo esferas sólidas, que foram submetidas a testes de caracterização e de remoção de espécies de cromo e ferro. Além disso, foi proposta a reutilização dos materiais diante das perspectivas futuras.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Sintetizar materiais formulados a partir de resíduos ósseos porcinos e quitosana como meio dispersivo, denominados como carvão ósseo (CO) e carvão ósseo disperso em quitosana (COQ), identificar as propriedades físico-químicas correspondentes, assim como avaliar a remoção de espécies de cromo e ferro em meio aquoso, indicando o potencial de aplicação como meio alternativo ambientalmente amigável.

2.2 Objetivo específico

- ✓ Coleta e transporte do resíduo ósseo para o laboratório de catálise ambiental e novos materiais da Universidade Federal de Lavras (UFLA).
- ✓ Executar o pré-tratamento: limpeza, desidratação e redução das dimensões da matéria prima.
- ✓ Sintetizar o carvão ósseo.
- ✓ Produzir esferas de carvão disperso em quitosana nas proporções de 1:4, 1:1 e 2:1 (carvão/quitosana), denominados como CO, COQ 1:4, COQ 1:1 e COQ 2:1, respectivamente.
- ✓ Identificar as propriedades físico-químicas correspondentes utilizando as seguintes técnicas: espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), teor de carbono total, análise termogravimétrica (TG), análise térmica diferencial (ATD), espectroscopia Raman e ponto de carga zero (PCZ).
- ✓ Realizar testes prévios de remoção de cromo e ferro.
- ✓ Determinar a taxa de remoção e modelo cinético de melhor ajuste ao processo de adsorção dos íons cromo e ferro.
- ✓ Determinar a capacidade de remoção e modelo isotérmico de melhor ajuste ao processo de adsorção dos íons cromo e ferro.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Resíduo ósseo: disponibilidade, riscos e transformação em produtos de maior valor agregado

A pecuária está entre as principais atividades econômicas do Brasil. A Tabela 1 apresenta o país ocupando a posição de quarto maior produtor mundial de carne suína, resultado obtido pelo abate de 44 mil porcos, de acordo com o ranking mundial de 2018 realizado pelo Departamento de Pesquisas e Estudos Econômicos (DPEE) em fevereiro de 2019.

Tabela 1 – Produção de carne suína – Ranking mundial, 2018.

País	Produção (%)
China	47,9
União Europeia	21,3
EUA	10,6
Brasil	3,3
Rússia	2,9
Vietnã	2,4
Canadá	1,7
Filipinas	1,4
México	1,2
Japão	1,1
Outros	6,2

Fonte: Adaptado de (BRADESCO, 2019).

O alto índice de produção de carne implica em uma considerável obtenção de resíduos ósseos. Considerando que o peso médio para o abate é de aproximadamente 110 Kg e que 12% desse valor correspondem aos ossos, mais de 52 mil toneladas são produzidos pela indústria de suinocultura anualmente (Correa et al., 2010).

Devido à alta perecibilidade destes resíduos, o manejo inadequado e a acumulação podem servir como matriz ideal para o desenvolvimento e a disseminação de agentes patogênicos ao meio ambiente, seres humanos e animais, atingindo riscos de diversas ordens, quando descartados de forma irregular ou inadequada como, por exemplo:

a) Risco laboral: ocorre a exposição dos funcionários a condições insalubres causadas pela proximidade com os agentes patogênicos que se desenvolvem em carnes, ossos e gorduras em decomposição;

b) Risco ambiental: implica no impacto causado à ambiência devido à formação de condições propícias à atração e acumulação de vetores biológicos, degradação das características estéticas e sanitárias do local, além da poluição ambiental em função do visual e de odores;

c) Saúde pública: a partir da possibilidade de contaminações cruzadas causadas pela proximidade de materiais para o consumo humano com matéria orgânica em decomposição, contribuindo com a disseminação de doenças pela comunidade por meio de alimentos contaminados, ou pelo contato direto entre funcionários e público consumidor (Barros & Licco, 2007; Bee & Hamid, 2020; Ferreira et al., 2018).

As graxarias são estabelecimentos que atuam no recolhimento e reprocessamento de resíduos ósseos gerados em abatedouros, açougues e demais unidades processadoras de alimentos de origem animal. O material reprocessado é destinado principalmente à produção de farinha de carne e osso, sebo e gordura. Entretanto, a destinação desse material é dependente de características locais. Nas cidades em que abatedouros de pequeno porte estão instalados, os resíduos sólidos são comumente destinados a lixões ou aterros sem controle sanitário, sendo misturados ao lixo comum devido à falta de acesso às graxarias (Karuppanan et al., 2021; Rabelo et al., 2014).

Ainda que os sistemas locais de produção de alimentos apresente vulnerabilidade a fatores de risco a saúde ambiental e humana, essa perspectiva tem sido deslocada estrategicamente para o desenvolvimento de processos industriais sustentáveis que visam à utilização de resíduos industriais como fonte de matéria prima no desenvolvimento de produtos de maior valor agregado ambientalmente amigáveis (Freitas et al., 2021).

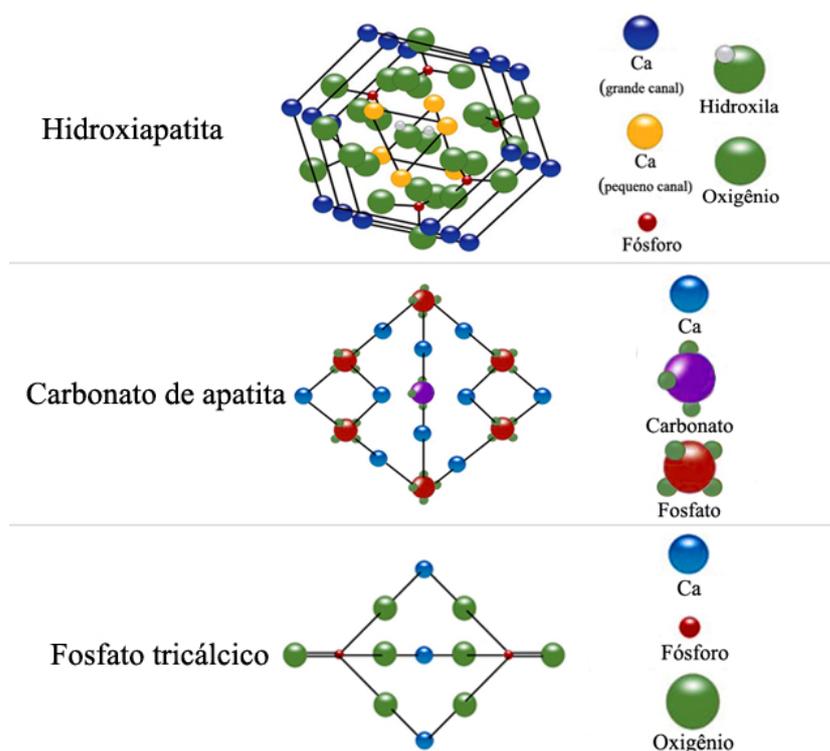
Nesse contexto, a síntese de carvão ósseo surge como alternativa de reprocessamento, conferindo propriedades físico-químicas facilmente ajustáveis e de possível utilização como plataforma potencial para a síntese de novos materiais aplicados a diversos propósitos, como na remoção de espécies potencialmente tóxicas no ar e em meio aquoso, corretivo de solo e catálise (Alkurdi, Al-Juboori, et al., 2019; Huang et al., 2021).

3.2 Estrutura e composição óssea

O osso é constituído por aproximadamente 75% de componentes inorgânicos (espécies minerais e água) e 25% de matriz orgânica. A matriz inorgânica é formada predominantemente por fosfatos de cálcio insolúveis como: hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, carbonato de apatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$) e fosfato tricálcico ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), sendo a hidroxiapatita

de maior predominância entre eles (Figura 1). Além dos fosfatos de cálcio, outros minerais como carbonato de cálcio (CaCO_3) e fosfato de magnésio ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$) também podem compor a matriz inorgânica do osso (Dobrovolskaya et al., 2018; Sabater González, 2019).

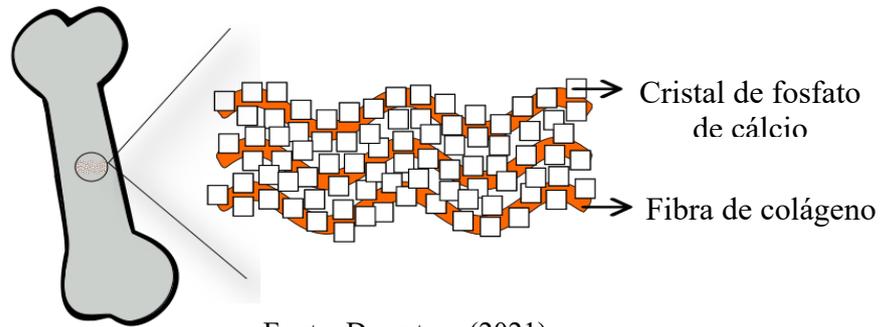
Figura 1 – Ilustração das estruturas dos fosfatos de cálcio: hidroxiapatita, carbonato de apatita e fosfato tricálcico.



Fonte: Adaptado de (Brunton et al., 2013; Dorozhkin, 2013).

Já a matriz orgânica apresenta cerca de 90% de sua composição formada por aminoácidos, como colágeno do tipo I, e proteínas não colágenas, como a sialoproteína óssea. Acredita-se que a formação óssea é um processo que ocorre a partir da ação nucleadora da sialoproteína óssea para a formação dos primeiros cristais de hidroxiapatita ao longo das fibras de colágeno dentro da matriz extracelular, também sendo apontada como auxiliadora na direção, inibição, crescimento do cristal, além da função de proteger a matriz óssea de possível desenvolvimento de tumores (Gorski et al., 2021; Rath et al., 2000). A Figura 2 apresenta de forma esquemática da estrutura do tecido ósseo.

Figura 2 – Representação esquemática da estrutura do tecido ósseo.



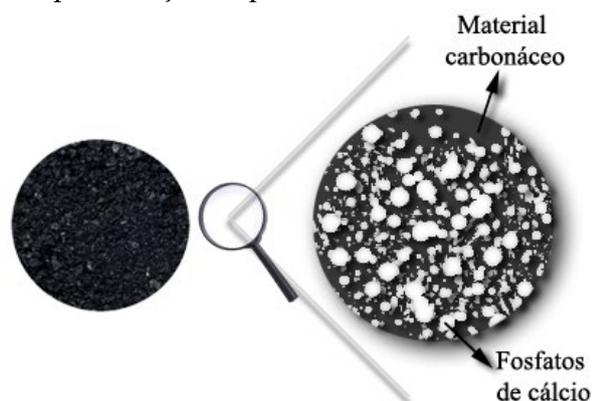
Fonte: Da autora (2021).

3.3 Carvão ósseo: definição, composição e aplicações

O carvão ósseo, também conhecido como biocarvão e carvão animal, é definido como um sólido carbonáceo, produzido a partir da decomposição térmica de resíduos ósseos sob atmosfera limitada de oxigênio, poroso e de elevada área superficial, devido sua matriz inorgânica que representa um modelo natural para a formação de uma estrutura porosa e funcionalizada (Alkurdi, Al-Juboori, et al., 2019; Wang et al., 2020; Xiao et al., 2018).

A composição desse material consiste majoritariamente em fosfatos de cálcio (70–76%), sendo a hidroxiapatita de maior predominância entre os fosfatos, material carbonáceo de fonte orgânica (9–11%) e carbonato de cálcio (CaCO_3) (7–9%), quando produzido em temperaturas inferiores a 800 °C (Piccirillo et al., 2017; Rojas-Mayorga et al., 2015). A estrutura esquemática do carvão ósseo está representada na Figura 3.

Figura 3 – Representação esquemática da estrutura do carvão ósseo.



Fonte: Da autora (2021).

Estudos indicam a hidroxiapatita sendo o principal componente do carvão ósseo. Considerada a principal responsável pelas estabilidades térmica e química a condições oxirredutivas, também é promotora de suas propriedades ácido-base e baixa solubilidade, além de

conferir alta capacidade de interação com outras espécies químicas por troca iônica, sendo a principal contribuinte para a remoção de espécies químicas em meio aquoso (Bee & Hamid, 2020; Wang et al., 2020).

De acordo com pesquisas recentes, materiais desenvolvidos a partir do carvão ósseo e de seu principal constituinte, apresentam aplicabilidade a diversos propósitos como: na remoção de espécies potencialmente tóxicas em meio aquoso, corretivo de solo e catálise. A Tabela 2 apresenta pesquisas recentes utilizando carvão ósseo em diversas aplicações.

Tabela 2 – Pesquisas utilizando carvão ósseo em diversas aplicações.

Artigo	Referência
Avaliação comparativa de carvão ósseo derivado de partes bovinas: propriedades físico-químicas e comportamento de sorção de cobre.	(Wang et al., 2020)
Preparação de nanocompósito de quitosana / carvão ósseo / Fe ₃ O ₄ para adsorção de cromo hexavalente em ambientes aquáticos.	(Soltani et al., 2018)
Biocarvão derivado de osso melhorou a qualidade do solo e reduziu a fito-disponibilidade de Cd e Zn em um solo de mineração contaminado com diversos metais.	(Azeem et al., 2021)
Avaliação do potencial do osso carbonizado como fornecedor ativo de P auxiliado por bactérias solubilizadoras de fosfato.	(Tang et al., 2019)

Fonte: Da autora (2021).

3.4 Pirólise: transformação térmica de resíduos em produto de maior valor agregado

A pirólise é um processo de transformação térmica, que ocorre a partir da exposição de materiais carbonáceos a temperaturas elevadas sob atmosfera limitada de oxigênio. Esse processo permite a transformação de resíduos em produtos de maior valor agregado, sendo possível obter produtos na fase gasosa, líquida e sólida, este último denominado como carvão (Whyte et al., 2015).

Existem diversos tipos de pirólise, incluindo a pirólise lenta (convencional) e a pirólise rápida, a escolha do tipo de processo depende das características desejadas do produto final. O processo de pirólise rápida é indicado quando o objetivo principal é a obtenção de produtos líquidos, devido à rápida transferência de calor e resfriamento da matéria prima, resultando em maior proporção de produto líquido pela condensação de gases produzidos. Já o processo

de pirólise lenta, no qual a matéria prima é submetida a longos tempos de residência, é o processo que mais se destaca na obtenção de carvão, uma vez que o maior tempo de residência favorece a remoção de líquidos e vapores que são produzidos, resultando na formação de um produto majoritariamente sólido (Matrapazi & Zabaniotou, 2020).

A investigação do efeito das condições do processo de pirólise lenta na obtenção de carvão ósseo e remoção de arsênio e flúor, realizada por Alkurdi e colaboradores, indicou que a temperatura da pirólise foi considerada o fator de maior influência no controle das características da superfície dos materiais obtidos quanto à carga superficial, morfologia, grupos funcionais e capacidade de remoção de espécies de arsênio e flúor em meio aquoso (Alkurdi et al., 2020).

A literatura apresenta três principais mudanças estruturais que ocorrem devido à exposição dos ossos a altas temperaturas. As mudanças observadas em temperaturas entre 100–600 °C são atribuídas à desidratação do material, entre 300–800 °C a degradação da matriz carbônica e entre 500 e 1100 °C o aumento da cristalinidade, com propensão a formação de novas fases minerais pela degradação da hidroxiapatita (Figueiredo et al., 2010; Legan et al., 2020; Lozano et al., 2003).

Entre as mudanças estruturais que podem ocorrer em matrizes orgânicas com o aumento da temperatura da pirólise, quatro pontos principais podem ser destacados de acordo com Downie e colaboradores (Figura 4), sendo eles:

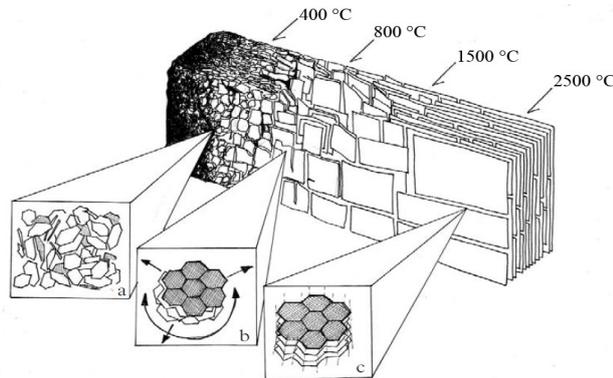
a) Temperaturas inferiores a 400°C: é obtido um material com composição predominantemente de estrutura carbônica alifática amorfa.

b) Temperaturas entre 400-600°C: ocorre o aumento da proporção da estrutura carbônica aromática, contudo, a estrutura ainda se apresenta predominantemente na forma amorfa;

c) Temperaturas superiores a 800°C: devido à remoção de hidrogênio e oxigênio por desidratação e desoxigenação do material, que se inicia em temperaturas superiores a 600°C, ocorre o aumento da estrutura carbônica aromática. Como consequência, tem-se um aumento relativo do teor de carbono.

d) Temperaturas entre 1500°C e 2500°C: é obtido um material que apresenta estrutura aromática, predominantemente constituída por C e H devido à intensificação dos processos de desidratação e desoxigenação do material.

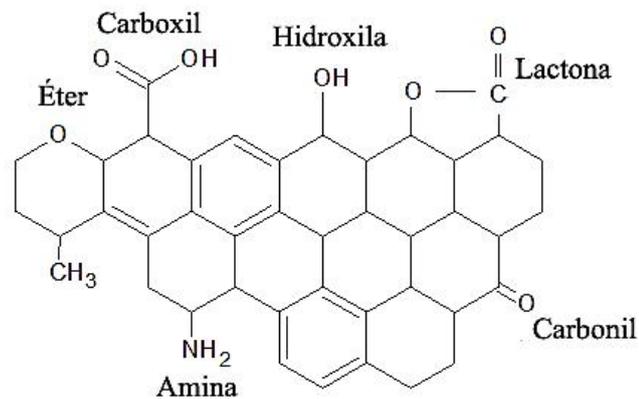
Figura 4 – Mudanças estruturais que podem ocorrer com o aumento da temperatura da pirólise.



Fonte: Reproduzido por (Downie et al., 2009).

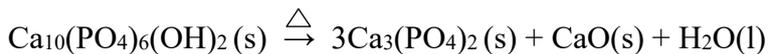
Estudos indicam que a estrutura periférica de materiais carbonáceos pirolisados podem exibir grande quantidade de grupos funcionais, tornando-a reativa a diversos compostos como água, íons metálicos, moléculas orgânicas e inorgânicas. (Alam et al., 2018; Qambrani et al., 2017). Entre os grupos funcionais que podem estar presentes em matrizes carbônicas pirolisadas, estão os grupos: amina, carboxil, carbonil, éter, hidroxila e lactona apresentados na Figura 5 (Bandosz, 2006).

Figura 5 – Grupos superficiais que podem estar presentes em matrizes carbônicas.



Fonte: Adaptado de (Bandosz, 2006).

Ainda com relação à temperatura de pirólise, a matriz inorgânica, constituída majoritariamente por fosfato de cálcio na forma de hidroxiapatita, apresenta instabilidade de fase somente em temperaturas superiores a 700°C, se decompondo em β -fosfato tricálcico, CaO e água (Bee & Hamid, 2020). A seguinte reação apresenta a reação de decomposição da hidroxiapatita:



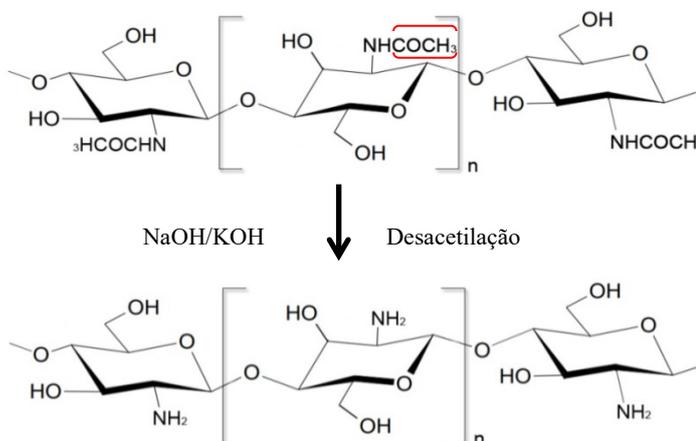
Equação 1

3.5 Quitosana: disponibilidade, propriedades e aplicações

Quitosana é o termo utilizado para denominar um heteropolímero natural, amino catiônico, composto por unidades de β -1,4 D-glucosamina ligadas a resíduos de N-acetilglucosamina, derivado da N-desacetilação da quitina, encontrada em resíduos de casca de crustáceos, que apresenta em sua estrutura molecular uma grande quantidade de grupos funcionais ativos amino e hidroxila (Xiao et al., 2019).

Os resíduos de casca de caranguejo e camarão são as principais matérias primas para a produção industrial de quitosana. A quitosana é considerada o segundo biopolímero mais abundante após a celulose, e pode ser obtida a partir do processo de hidrólise alcalina (desacetilação) da quitina, representado na Figura 6 (Bakshi et al., 2020; Komoto et al., 2019; Negm et al., 2020; Rajapaksha et al., 2016).

Figura 6 – Reação de desacetilação da quitina para obtenção de quitosana.



Fonte: Da autora (2021).

A partir do levantamento feito pela Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação, a produção mundial de crustáceos em 2018 atingiu 9,4 milhões de toneladas (FAO, 2020). Entretanto, estima-se que 10 bilhões de toneladas de quitina são produzidas anualmente na natureza (Varun et al., 2017).

Embora a quitina seja um polímero orgânico natural, sua taxa de biodegradação é lenta quando encontrada nas carapaças de crustáceos. Essa condição resulta em um grande problema mundial enfrentado por indústrias de processamentos de frutos do mar quanto ao descarte de resíduos (Bakshi et al., 2020). De forma contrária à quitina, a quitosana é

considerada um biomaterial funcional que apresenta biodegradabilidade completa, baixa toxicidade e que, além disso, oferta a possibilidade de ser condicionada em diferentes formas, tais como: fibras, filmes e esferas, atraindo grande interesse para a concepção de novos materiais (Bakshi et al., 2020; Bonilla et al., 2018; Chagas et al., 2019; Wu et al., 2016).

O preparo do gel de quitosana, processo que possibilita moldar a forma desejada, é favorecido a partir da sua dissolução em ácidos orgânicos, devido a protonação das ligações de hidrogênio intermoleculares do grupo amino no estado sólido, de modo a formar soluções viscosas que precipitam com o aumento do pH por formação de complexos insolúveis, atraindo interesse substancial no desenvolvimento de novos materiais aplicados na remediação ambiental, como apresentado na Tabela 3 (Bakshi et al., 2020; Bonilla et al., 2018; Chagas et al., 2019; Wu et al., 2016).

Tabela 3 – Pesquisas recentes utilizando quitosana em diversas aplicações.

Artigo	Referência
Aplicação de derivado de quitosana modificado com piridina para adsorção simultânea de Cu(II) e oxiânions de Cr(VI) em solução aquosa.	(Jorge Gonçalves et al., 2021)
Fertilizante nitrogenado de liberação lenta com base na ureia incorporando quitosana e mistura de álcool poli (vinílico)	(Vo et al., 2021)
Complexos de Fe-quitosana para degradação oxidativa de contaminantes emergentes na água: Estrutura, atividade e mecanismo de reação.	(Farinelli et al., 2021)
Os efeitos do cálcio combinado com o aditivo de quitosana na biodisponibilidade do Pb exógeno em solo calcário.	(Chang et al., 2020)

Fonte: Da autora (2021).

A literatura indica que estudos de relacionados à síntese de novos materiais que utilizam a quitosana como modificador de superfície são comumente encontrados. Contudo, a modificação de biocarvões com quitosana aplicados na remediação ambiental, principalmente para aumentar a capacidade de adsorção de metais, é raramente observada (Xiao et al., 2019). Por outro lado, as formulações baseadas na obtenção de materiais compósitos que incorporam características de compostos inorgânicos e polímeros orgânicos, a partir de fontes naturais e sustentáveis, tem atraído interesse devido à possível obtenção de uma ampla

gama de materiais interessantes de possível aplicação na remediação ambiental. Destaca-se o aperfeiçoamento da capacidade de remover espécies do meio aquoso, além de minimizar o principal problema decorrente dos períodos de decomposição tardia na natureza associado às aplicações dos materiais compósitos (Salama, 2021).

4. Cromo e ferro: da necessidade a toxicidade

4.1.1 Cromo

O cromo (Cr) é considerado o 21º metal mais abundante da crosta terrestre. O Cr(VI) e o Cr(III) são as formas mais comuns e estáveis encontradas na natureza. O cromo hexavalente, facilmente sintetizado por processos naturais de oxidação a partir de espécies de cromo trivalente, é considerado uma espécie altamente ativa e tóxica por todas as rotas de exposição, conhecida por ser potencialmente cancerígena e mutagênica, podendo causar uma séria ameaça aos organismos vivos. Pelo contrário, o cromo trivalente é a forma natural de cromo mais estável e considerada um oligoelemento essencial ao metabolismo dos mamíferos (Priyadarshini & Brar, 2020; Shahid et al., 2017).

Reportado com destaque como potencial contaminante de águas superficiais e subterrâneas, compostos de cromo são amplamente utilizados em atividades industriais como: galvanoplastia, pigmentos, curtimento de couro, proteção de madeira, fabricação de produtos químicos, latão, catálise, equipamentos elétricos e eletrônicos (NBR 10004, 2004; Rajapaksha et al., 2018).

Cabrini e colaboradores indicam no estudo da contaminação por metais em comunidades da macrofauna em praias do litoral do Rio de Janeiro, que a concentração de cromo em meio aquoso nas 68 praias amostradas variou entre 0,04–5,5 mg Kg⁻¹, apresentando valores acima do limite máximo admissível (0,1 mg Kg⁻¹) estabelecido pela Agência Nacional de vigilância Sanitária. O estudo também indica, que a principal fonte de cromo é o escoamento de águas residuais de áreas urbanas associado às indústrias de tintas e processamento de aços da região (Brasil, 1965; Cabrini et al., 2017).

A partir da atividade do Cr(III) em sistemas biológicos e do efeito potencialmente tóxico do Cr(VI), diversas estratégias são indicadas em estudos para a remediação de cromo em locais contaminados, sobretudo com foco na promoção de tecnologias ambientalmente amigáveis, por meio de transformações químicas, biorremediação e reações de oxidação-redução (Prasad et al., 2021). Muitas indústrias estão financiando pesquisas na remediação de

cromo e se esforçando para diminuir as descargas de efluente, assim como reduzir os custos associados aos produtos químicos que são descartados junto ao fluxo de águas residuais. Destacam-se entre as técnicas utilizadas a separação por membrana, troca iônica, eletrodialise, eletrocoagulação, precipitação química e adsorção (Kerur et al., 2021). A Tabela 4 apresenta pesquisas recentes relacionadas ao cromo.

Tabela 4 – Pesquisas recentes relacionadas ao cromo.

Artigo	Referência
Biofortificação de cromo em sementes de feno-grego.	(Priyadarshini & Brar, 2020)
Integração de cerâmica à base de cromo e catálise ácida para converter glicose em 5-hidroximetilfurfural.	(Cui et al., 2018)
Aplicação de compósito de ferro-biocarvão na camada superficial do solo para remediação simultânea de solo contaminado com cromo e água subterrânea: mecanismo de imobilização e estabilidade de longo prazo.	(Chen et al., 2021)
Uso de um poluente ambiental na remoção de cromo hexavalente como um catalisador verde no processo Fenton	(Chagas et al., 2019)

Fonte: Da autora (2021).

4.2 Ferro

O ferro (Fe) é generosamente distribuído na natureza, considerado o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre, sendo communmente encontrado sob estado de oxidação Fe(II) (mais solúvel) e Fe(III) (menos solúvel). Conhecido por ser um dos oligoelementos mais importantes nos sistemas biológicos e ambientais, o ferro está envolvido em múltiplos processos fisiológicos, como na biossíntese de DNA, funcionamento respiratório e fotossíntese, sendo um nutriente limitante para a regulação do fitoplâncton. Além disso, o ferro apresenta um papel central na biosfera, diretamente relacionado à ciclagem de carbono, fósforo, nitrogênio e manganês, sendo considerado um possível indicativo de mudanças globais simultâneas na biogeoquímica do ecossistema terrestre e aquático (Tomyn et al., 2017; Wu et al., 2019).

Encontrado em meio aquoso a partir de processos de origem natural, como intemperismo de rochas, fontes antrópicas como: insumos agrícolas, águas residuais e

resíduos domésticos e industriais, também podem enriquecer o ecossistema de forma a apresentar concentrações excessivas de ferro, sendo potencialmente tóxicas ao ecossistema (Nascimento Júnior et al., 2021, NBR 1004, 2004). Nas últimas décadas, a poluição global do corpo aquático superficial e subterrâneo constitui uma séria ameaça. No Brasil, a produção de minério de ferro teve aumento de cerca de 90% nas últimas duas décadas (Halдар et al., 2020; Saes & Bisht, 2020). A partir da crescente produção de minério, a indústria de mineralização foi apontada no relatório de riscos globais pelo fórum econômico mundial por apresentar grande contribuição na presença de ferro em meio aquoso, sendo destinada a cumprir a meta de desenvolvimento sustentável até 2050 (Fórum, 2015).

O estudo realizado por Dias e colaboradores, referente aos impactos do rompimento da barragem de Mariana na qualidade da água do rio Doce, indicou a concentração de 32,3 mg L⁻¹ de ferro dissolvido, violando o padrão estabelecido como limite para águas que podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano após tratamento convencional de 0,3 mg L⁻¹ (Anbinder et al., 2019; Dias et al., 2018). O valor encontrado também apresenta valor superior a concentração de ferro limite (15 mg L⁻¹) em efluentes descartados na rede coletora de esgoto no Estado de São Paulo (Decreto n° 8468).

Contudo, um estudo sobre a concentração e variabilidade de oligoelementos do solo em uma área agrícola de uma região semiárida do Planalto de Irecê (Bahia-Brasil), realizado por Júnior e colaboradores, indicou baixa dispersão de ferro no solo, apresentando baixas concentrações, ainda que a legislação ambiental brasileira ainda não tenha definido seu valor de referência (Nascimento Júnior et al., 2021). Solos arenosos apresentam baixa capacidade de retenção de metais, entretando outros tipos de solos podem apresentar grande capacidade de retenção dos mesmos metais, contudo, se essa capacidade for ultrapassada, os metais presentes no meio podem sofrer lixiviação, colocando em risco a qualidade de águas subterrâneas e superficiais (Malavolta, 1994).

A partir desse cenário, diversas estratégias convencionais são utilizadas para a remoção de ferro em meio aquoso, como processos de oxidação-precipitação-filtração, troca iônica, filtração de leito de calcário, eletroflotação, estabilização e adsorção por sorção em sólidos (Khatri et al., 2017). Contudo, a partir da atividade do ferro em sistemas biológicos e ambientais, a síntese de novos materiais que apresentam potencialidade na remediação de sistemas aquosos e no solo têm sido propostas, como apresentado Tabela 5.

Tabela 5 – Pesquisas recentes utilizando o ferro em diversas aplicações.

Artigo	Referência
Papel sinérgico do carbono e minerais de ferro inerentes ao biocarvão derivado de lodo para imobilização de As(V).	(Yu et al., 2021)
Maior adsorção e remoção de ureia de soluções aquosas usando nanopartículas de fosfato de ferro ecológicas.	(El-Lateef et al., 2019)
Avaliação de nanomateriais à base de ferro e fosfato de cálcio para imobilização de elementos potencialmente tóxicos em solos de berma de campo de tiro.	(Rodríguez-Seijo et al., 2020)
Compósitos de biochar / ferro (BC / Fe) para remediação de solo e água subterrânea: Síntese, aplicações e mecanismos.	(Lyu et al., 2020)

Fonte: Da autora (2021).

4.3 Adsorção: definição, características e tecnologias

Adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno que ocorre a partir do desequilíbrio entre forças moleculares da superfície sólida, denominada como adsorvente, que favorece a atração de espécies de um fluido, denominadas como adsorvatos, sobre essa superfície. Neste processo, são envolvidos dois tipos de forças: forças físicas que podem ser momentos de dipolo, forças de polarização ou dispersivas e forças químicas decorrentes da redistribuição de elétrons entre a superfície sólida e os átomos adsorvidos (Nascimento et al., 2014). A Tabela 6 apresenta as principais diferenças entre a adsorção física e química.

Tabela 6. Principais diferenças entre a adsorção física e química.

Parâmetro	Adsorção física	Adsorção química
Entalpia de adsorção	Baixo calor de adsorção (menor que o calor latente de vaporização) 5–40 kJ mol	Alto calor de adsorção (maior que o calor latente de vaporização) 40–800 kJ mol
Especificidade dos sítios de adsorção	Não específica	Altamente específica
Cobertura	Monocamada ou multicamada	Somente monocamada

Parâmetro	Adsorção física	Adsorção química
Natureza da adsorção	Não há dissociação das espécies adsorvidas	Pode ocorrer dissociação
Temperatura	Significante somente a temperaturas relativamente baixas	Possível em uma ampla faixa de temperatura
Cinética de adsorção	Rápida e reversível	Pode ser lenta e irreversível
Tipo de interação	Sem transferência de elétrons	Ocorre transferência de elétrons com formação de ligações entre adsorvato e adsorvente

Fonte: Adaptado de (Ruthven, 1984; Çeçen & Aktas, 2012).

Entre os métodos de tratamento de águas residuais, a adsorção é a técnica mais comum de remoção de metais potencialmente tóxicos devido ao seu design flexível e operação. O carvão ativado e a resina de troca iônica são materiais comumente indicados para a remoção de espécies metálicas em águas residuais. Entretanto, o alto custo tem sido apresentado como um fator limitante que restringe o seu uso. Nesse contexto, o desenvolvimento de materiais promissores, economicamente viáveis e eficazes recebem apreço em novas pesquisas (Chai et al., 2021; Fu & Wang, 2011).

O desenvolvimento de materiais adsorventes formulados a partir de resíduos é uma tendência atual que está sendo gradualmente aplicada no campo de tratamento de águas residuais de pequena escala. Contudo, a análise quantitativa do mecanismo de adsorção de metais potencialmente tóxicos e descarte adequado do material após adsorção para evitar potenciais riscos ambientais ainda requerem mais estudos antes do aumento da escala (Chai et al., 2021). Devido à alta disponibilidade, eficiência e a alta competitividade em relação ao carvão ativado e as resinas de troca iônica, a tendência atual indica o desenvolvimento de materiais adsorventes, formulados a partir de resíduos industriais, como potencial alternativa para a síntese de novos materiais economicamente viáveis e ambientalmente amigáveis aplicados na remediação ambiental por adsorção (Alkurdi, Al-Juboori, et al., 2019; Alkurdi, Herath, et al., 2019).

5. METODOLOGIA

5.1 Síntese dos materiais

5.1.1 Coleta e pré-tratamento dos resíduos ósseos

Os resíduos ósseos porcinos foram coletados no açougue situado na região central do município de Lavras – MG e posteriormente foram transportados para o laboratório de catálise ambiental e novos materiais da UFLA. O material coletado foi desidratado a partir do aquecimento na mufla a 200°C por 3h e posteriormente foi triturado com o auxílio do moinho de facas.

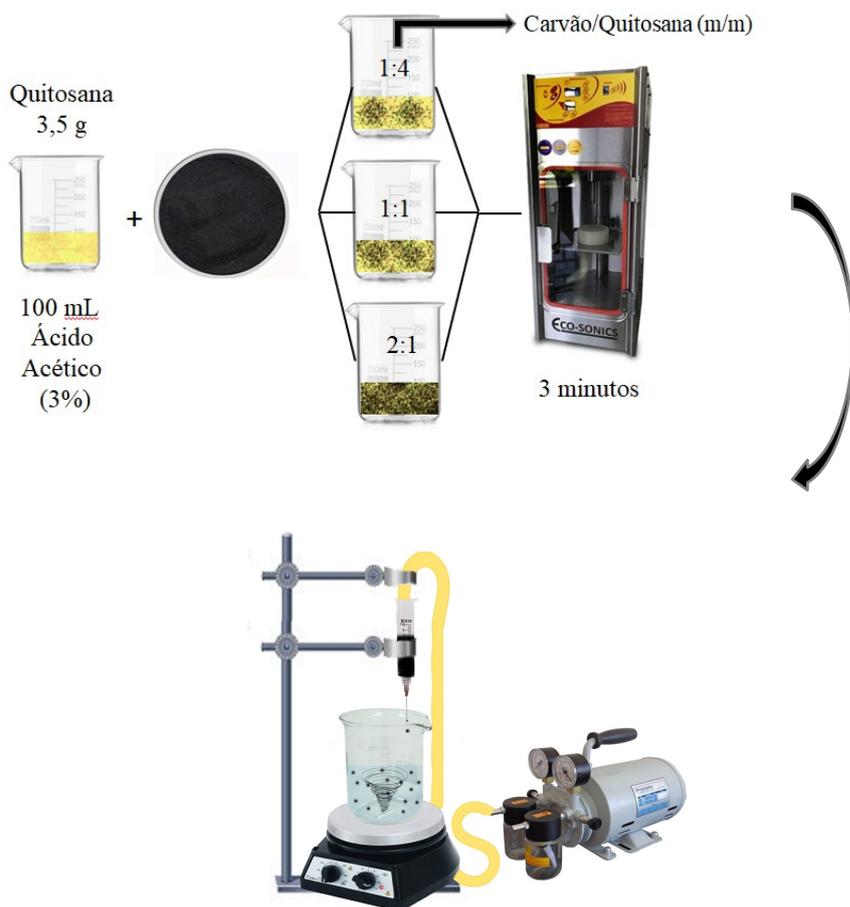
5.1.2 Síntese do carvão ósseo

O carvão foi obtido a partir da pirólise de 10 g dos resíduos ósseos, que foram depositados em um cadinho tampado e inserido na mufla. O aquecimento ocorreu de forma gradativa (10°C min⁻¹) até a temperatura de 400 °C. A exposição foi realizada por 1,5 h sob atmosfera limitada de oxigênio. Após o resfriamento da mufla o material foi retirado e em seguida foi macerado e tamisado, obtendo uma granulometria aproximada de 75 µm.

5.1.3 Síntese do carvão ósseo disperso em quitosana.

Em três frascos foram adicionados 3,5 g de quitosana em 100 mL de solução do ácido acético (8% v/v) sob agitação (Chagas et al., 2015). Posteriormente, foram introduzidas quantidades de carvão a solução resultante na proporção de 1:4 1:1 e 2:1 (massa de carvão em relação à massa de quitosana), resultando em três materiais denominados: COQ 1:4, COQ 1:1 e COQ 2:1, respectivamente. Para melhor dispersão do carvão cada solução foi levada ao ultrason (Eco-sonics) por 3 min e foram gotejadas, separadamente, em solução de KOH na concentração de 2 mol L⁻¹. Após 24 horas os materiais foram lavados com água deionizada até a neutralização. Também foi preparada uma solução de quitosana pura (sem adição de carvão) que foi gotejada para a obtenção das esferas de quitosana denominadas QT, ambas gerando imediatamente a coagulação do gel em formato esférico como demonstra a Figura 7. Feito isto, as esferas foram secas em estufa a 60 °C. Vale ressaltar que a síntese das esferas de quitosana foi realizada com objetivo comparativo.

Figura 7 – Sistema utilizado para a síntese das esferas.



5.2 Caracterização dos materiais

5.2.1 Determinação do teor de carbono

A determinação do teor de carbono de cada material foi realizada utilizando o analisador automático de carbono, modelo Vario TOC Cube (Elementar). O método utilizado foi de combustão seca a partir da calcinação de cada amostra à temperatura de 950 °C, com quantificação do teor de carbono total por infravermelho.

5.2.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

O espectro vibracional na região do infravermelho foi obtido a partir da homogeneização das amostras com brometo de potássio (KBr) na proporção de 1% (m/m). As

análises foram realizadas utilizando o espectrômetro FTIR IRAFFINITY da Shimadzu, 32 scans, resolução de 4 cm^{-1} e faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} .

5.2.3 Espectroscopia Raman

O espectro Raman foi obtido a partir do espectro LabRAM HR Evolution (Horiba), com laser de 532 nm na faixa espectral de 250 a 3000 cm^{-1} .

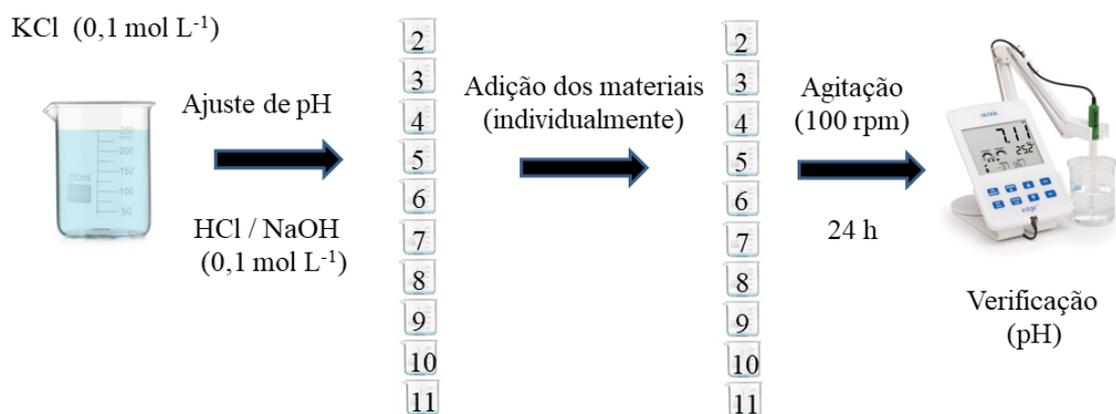
5.2.4 Análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (ATD)

Os termogramas foram obtidos a partir do analisador DTG-60AH (Shimadzu Co). As amostras foram aquecidas continuamente com variação de temperatura de $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, taxa de aquecimento de $10\text{ (}^{\circ}\text{C min}^{-1}\text{)}$ sob fluxo de 50 mL min^{-1} de nitrogênio e de oxigênio.

5.2.5 Ponto de carga zero (pcz)

O ponto de carga zero foi obtido a partir da utilização de 10 mg de cada material em 10 mL de solução aquosa de $\text{KCl } 0,1\text{ mol L}^{-1}$, sob a variação de pH inicial (2-11), ajustados com soluções de HCl e NaOH , ambos a $0,1\text{ mol L}^{-1}$. Após 24 horas em agitação as amostras foram centrifugadas e o pH final aferido, como apresenta a Figura 8.

Figura 8 – Sistema utilizado para determinação do pH_{pcz} .



Fonte: Da autora (2021).

5.3 Experimentos de remoção de Cr(VI)

5.3.1 Teste de remoção de Cr(VI)

Os testes de remoção do cromo foram realizados em frascos contendo 10 mg dos materiais sintetizados (separadamente), 10 mL da solução de Cr(VI) na concentração de 5 mg L⁻¹ em pH 5 e em pH 3 utilizando dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) e HCl (0,1 mol L⁻¹) para realizar o ajuste de pH. Os frascos foram mantidos sob agitação constante a 100 rpm por 24 horas a temperatura de 25 °C. Após o tempo de agitação a concentração de cromo(VI) residual na solução foi determinada por espectroscopia de absorção na região do visível, empregando 1,5-difenilcarbazida (APHA, 2012). O percentual da remoção foi calculado utilizando a equação a seguir:

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e) \times 100}{C_0} \quad \text{Equação 2}$$

Em que: R(%) corresponde a remoção em porcentagem de Cr, C₀ (mg L⁻¹) a concentração inicial de cromo na solução e C_e (mg L⁻¹) a concentração de cromo no equilíbrio.

A dosagem de Cr_(total) foi realizada após a oxidação das espécies em solução, em meio ácido com permanganato de potássio em temperatura elevada, utilizando o mesmo método e equação citada a cima. O percentual de Cr(III) em solução foi obtido pela diferença entre a porcentagem de Cr_(total) Cr(III).

5.3.2 Cinética de adsorção de Cr(VI)

Os experimentos foram realizados utilizando 10 mg dos materiais sintetizados (separadamente) em contato com a solução de dicromato de potássio com concentração igual a 5 mg L⁻¹ em pH 3. Os frascos de reação foram mantidos sob agitação a 100 rpm nos intervalos de tempo de 10–1500 minutos. As concentrações remanescentes foram determinadas utilizando a técnica de espectroscopia descrita no item 5.3.1 e a capacidade de adsorção, q_e (mg g⁻¹), foi calculada utilizando a Equação 3.

$$q_e(\text{mg g}^{-1}) = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad \text{Equação 3}$$

Sendo C_0 (mg L^{-1}) a concentração inicial de Cr, C_e (mg L^{-1}) a concentração final ou concentração no equilíbrio de cromo, V (L) o volume total e m (g) a massa do material adsorvente.

Os estudos de equilíbrio de adsorção e comportamento de interação entre os compósitos e o íon cromo foi estudado a partir do ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem aos dados experimentais.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem assume que a velocidade do processo de adsorção está baseada na capacidade de adsorção do adsorvente. Já o modelo cinético de pseudo-segunda ordem assume que a etapa limitante do processo é a adsorção química, envolvendo forças de valência por meio do compartilhamento de elétrons. As equações não lineares que representam os respectivos modelos estão expressas a baixo:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_{eq} - q_t) \quad \text{Equação 4}$$

Em que: q_t (mg g^{-1}) e q_e (mg g^{-1}) correspondem as capacidades de adsorção em equilíbrio em qualquer tempo (t) e k_1 (min^{-1}) a constante de pseudo-primeira ordem.

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e^2 t} \quad \text{Equação 5}$$

Em que: q_t (mg g^{-1}) e q_e (mg g^{-1}) correspondem as capacidades de adsorção em equilíbrio em qualquer tempo (t), e k_1 (min^{-1}) a constante de pseudo-segunda ordem as curvas cinéticas.

Para prever o melhor ajuste dos modelos aplicados, os dados experimentais foram analisados a partir de cinco testes estatísticos, sendo eles:

- Teste 1: Coeficiente de correlação – indica a presença de erros experimentais excessivos ou falta de ajuste.
- Teste 2: Média dos resíduos – indica se os resíduos do modelo são iguais a zero utilizando um teste t .

- Teste 3: Teste de normalidade dos resíduos – indica a se os resíduos do modelo apresentam comportamento normal.
- Teste 4: Desvio do parâmetro – indica se o desvio estimado de um parâmetro é maior do que o valor estimado do próprio parâmetro.
- Teste 5: O teste do chi-quadrado (χ^2) – Indica se a regressão não linear foi significativa.

A análise estatística foi realizada a partir da utilização do software CAVS – adsorption evaluation, que também foi utilizado na indicação do modelo que possui maior chance de representar os dados experimentais conforme o critério de informação de Akaike corrigido (AICc). Vale ressaltar que a literatura reporta que o critério de Akaike corrigido é a função mais adequada para ranquear os dados experimentais aos ajustes dos modelos do processo de adsorção, uma vez que o método fornece um modo versátil para identificar modelos estatísticos livres de ambiguidades inerentes à aplicação de testes de hipóteses convencionais (Akaike.H, 1974; Akpa & Unuabonah, 2011).

5.3.3 Isoterma de adsorção de Cr(VI)

Para a obtenção das isotermas de adsorção foram utilizados 10 mg dos materiais sintetizados (separadamente), em contato com 10 mL de solução variando as concentrações entre 2,5 – 220 mg L⁻¹ de Cr(VI). Vale ressaltar que os frascos foram mantidos sob agitação constante a 100 rpm por 24 horas à temperatura de 25 °C. A concentração remanescente foi determinada a partir do método descrito no ítem 5.4.1 e a capacidade de adsorção, q_e (mg g⁻¹) foi calculada a partir da Equação 3.

O comportamento de interação entre os adsorventes e os íons cromo foi estudado a partir do ajuste dos modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips aos dados experimentais.

O modelo de Langmuir foi desenvolvido para representar a adsorção de espécies que são adsorvidas por um número finito de sítios ativos bem definidos, em que cada sítio ativo pode ser ocupado por uma única espécie de adsorvato e todos os sítios possuem energia equivalente, assumindo que não existem interações entre espécies adsorvidas e sítios ativos vizinhos. A Equação 6 apresenta a fórmula não linear da isoterma de Langmuir (Langmuir, 1918).

$$q_{eq} = \frac{q_L K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad \text{Equação 6}$$

Em que: q_{eq} corresponde a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), q_L (mg g^{-1}), a capacidade máxima de adsorção do adsorvente obtido pela isoterma de Langmuir, K_L a constante do modelo (L mg^{-1}) e C_{eq} a concentração da solução (mg L^{-1}).

Além disso, o parâmetro de equilíbrio R_L foi calculado a partir da Equação 7. Este parâmetro permite prever a afinidade entre adsorvente e adsorvato, podendo ser interpretado da seguinte forma: se $R_L > 1$ a adsorção não é favorável e se $R_L = 1$ a adsorção é linear. Dessa forma, se $0 < R_L < 1$ a adsorção é favorável e se $R_L = 0$ a adsorção é irreversível.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L q_L} \quad \text{Equação 7}$$

Embora o modelo de Langmuir apresente bons ajustes aos dados de adsorção, a restrição imposta ao considerar a formação da monocamada limita sua aplicabilidade em casos que ocorre fisissorção (formação de mais de uma camada adsorvida). Uma alternativa é utilizar o modelo desenvolvido por Freundlich (Freundlich, 1907) (Equação 8).

$$q_{eq} = K_f C_{eq}^{\frac{1}{n_F}} \quad \text{Equação 8}$$

Em que: q_{eq} corresponde a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), K_F ($(\text{mg g}^{-1} \text{ g}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$) a constante de capacidade de adsorção de Freundlich, n_F (adimensional) a constante relacionada a heterogeneidade da superfície e C_{eq} a concentração da solução (mg L^{-1}).

O modelo Redlich-Peterson considera as características de Langmuir e Freundlich, sendo possível ajuste tanto para adsorção química quanto física em sistemas homogêneos e heterogêneos. A Equação 9 representa este modelo, que considera em seu numerador uma relação linear com a concentração de equilíbrio e em seu denominador apresenta a relação em exponencial.

$$q_{eq} = \frac{K_{RD1} C_{eq}}{1 + K_{RD2} C_{eq}^{RD}} \quad \text{Equação 9}$$

Em que: q_{eq} corresponde a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), K_{RD1} (L g^{-1}), K_{RD2} (L mg^{-1}), RD as constantes do modelo e C_{eq} a concentração da solução (mg L^{-1}).

O parâmetro RD, é considerado como um indicador de qual isoterma é predominante. Valores próximos a 1 indicam predominância de Langmuir, enquanto valores próximos a 0 indicam o modelo de Freundlich (Redlich & Peterson, 1959). A Equação 10 corresponde à representação do modelo de Sips, que também é resultado de uma combinação entre as isotermas de Langmuir e Freundlich, sendo comumente utilizada para prever sistemas de adsorção heterogêneos. O modelo assume que em baixas concentrações a equação se reduz a isoterma de Freundlich, enquanto em altas concentrações o modelo prediz a característica da monocamada descrita por Langmuir.

$$q_{eq} = \frac{q_m(K_S C_{eq})^{ns}}{1+(K_S C_{eq})^{ns}} \quad \text{Equação 10}$$

Em que: q_{eq} corresponde a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), q_m a quantidade máxima adsorvida, K_{SS} (L mg^{-1}) e ns (adimensional) as constantes do modelo Sips e C_{eq} a concentração da solução (mg L^{-1}).

Similarmente ao modelo de Redlich-Peterson, a constante exponencial caracteriza o modelo sendo mais próximo ao modelo de Langmuir quando S se aproxima de 1 e de Freundlich quando próximo de 0 (Sips, 1948).

A análise estatística foi realizada a partir da utilização do software CAVS – adsorption evaluation, que também foi utilizado na indicação do modelo que possui maior chance de representar os dados experimentais conforme o critério de informação de Akaike corrigido (AICc).

5.4 Estudos de remoção de Fe(II)

5.4.1 Teste de remoção de Fe(II)

Os experimentos de remoção de ferro(II) foram realizados em frascos contendo 10 mg dos materiais sintetizados (separadamente) em 10 mL da solução de Fe(II) a 25 mg L^{-1} utilizando sulfato ferroso de amônio $((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ em pH 5. Os frascos foram mantidos sob agitação constante de 100 rpm durante o período de 24 horas a temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Após o período estabelecido, a concentração de ferro total foi determinada a partir da técnica de espectroscopia de absorção na região do visível por meio do método colorimétrico

utilizando 2,2 bipyridina (Teixeira et al., 2006). O percentual da remoção de ferro foi calculado de acordo com a Equação 2.

5.4.2 Cinética de adsorção de Fe(II)

O experimento foi realizado utilizando 10 mg dos materiais sintetizados (separadamente), em contato com a solução de $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na concentração de 30 mg L⁻¹. Os frascos foram mantidos sob agitação de 100 rpm nos intervalos de tempo variando entre 5–180 minutos. Nesses intervalos de tempo alíquotas foram retiradas para a quantificação de ferro. As concentrações remanescentes foram determinadas por meio da técnica de espectroscopia de absorção na região do visível em um espectrofotômetro UV-Vis, como descrito no item 5.5.1 e a capacidade de adsorção, q_e (mg g⁻¹) foi calculada de acordo com a Equação 3.

A análise estatística foi realizada a partir da utilização do software CAVS – adsorption evaluation, que também foi utilizado na indicação do modelo que possui maior chance de representar os dados experimentais conforme o critério de informação de Akaike corrigido (AICc).

5.4.3 Isoterma adsorção de Fe(II)

Para a obtenção das isotermas foram utilizados 10 mg dos materiais sintetizados (separadamente), em contato com 10 mL de solução de $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em diferentes concentrações variando entre 15 – 420 mg L⁻¹. Os frascos de reação foram mantidos sob agitação constante de 100 rpm por 24 horas na temperatura de 25°C. As concentrações remanescentes foram determinadas por espectroscopia de absorção na região do visível descrita no item anterior e a capacidade de adsorção, q_e (mg g⁻¹) foi calculada de acordo com à Equação 3.

A análise estatística foi realizada a partir da utilização do software CAVS – adsorption evaluation, que também foi utilizado na indicação do modelo que possui maior chance de representar os dados experimentais conforme o critério de informação de Akaike corrigido (AICc).

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1.1 Pré-tratamento e síntese do carvão ósseo

A Figura 9 apresenta as imagens do resíduo coletado, desidratado e posteriormente triturado com o auxílio do moinho de facas.

Figura 9 – Resíduo coletado, desidratado e triturado.



Fonte: Da autora (2021).

Após a desidratação e a redução das dimensões do resíduo ósseo, foi obtido um material de coloração predominantemente marrom devido à desidratação e a oxidação da matéria orgânica superficial e fina granulometria. A pirólise resultou em um material de coloração escura (preto), devido à carbonização da matéria orgânica presente no resíduo, apresentando rendimento de 55%, que posteriormente foi macerado e tamisado a granulometria aproximada de 75 μm , como apresenta a Figura 10, (Van Hoesel et al., 2019).

Figura 10 – Resíduo triturado, carvão ósseo, carvão ósseo macerado e tamisado.



Fonte: Da autora (2021).

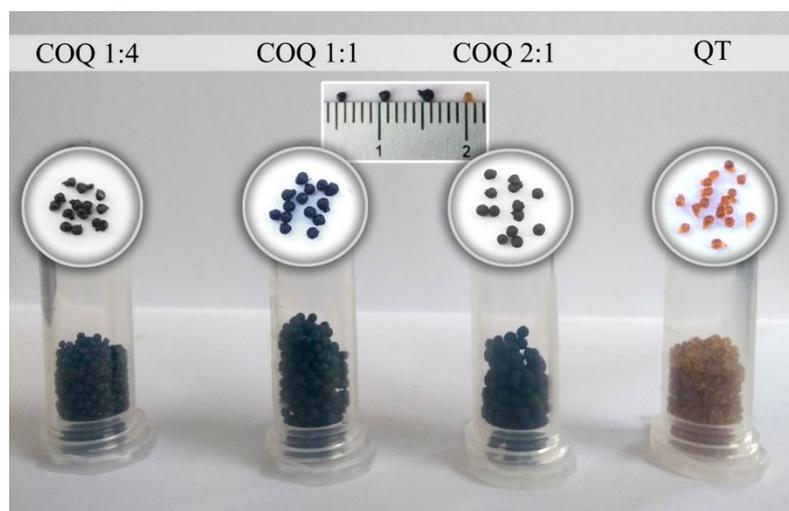
Os parâmetros do processo, como temperatura, tempo de residência, taxa de aquecimento e o tipo material precursor, são os principais responsáveis pela determinação do rendimento. Estima-se o rendimento de 35% de carvões sintetizados por pirólise lenta a partir da biomassa constituída principalmente por matéria orgânica (Yaashikaa et al., 2020).

Contudo, devido à constituição majoritária inorgânica do osso, foi possível obter rendimento superior ao relatado nas sínteses de biocarvões.

6.1.2 Síntese do carvão ósseo disperso em quitosana

A síntese das esferas de carvão ósseo disperso em quitosana e quitosana pura resultou nos materiais COQ 1:4, COQ 1:1, COQ 2:1 e QT, apresentados na Figura 11.

Figura 11 – Materiais obtidos após a síntese: COQ 1:4, COQ 1:1, COQ 2:1 e quitosana, respectivamente.



Fonte: Da autora (2021).

Os materiais obtidos apresentaram formato esférico irregular de coloração escura, exceto a quitosana pura, que apresentou coloração amarelada semelhante ao material precursor dissolvido em ácido acético. O tamanho das esferas variaram conforme o aumento da proporção de carvão em quitosana, maiores proporções de carvão resultou em esferas com maior diâmetro quando comparadas as esferas com menor proporção de carvão em sua composição, como é possível observar na figura a cima.

6.2 Caracterizações

6.2.1 Determinação do teor de carbono

O teor de carbono orgânico total é importante devido à capacidade de interação entre materiais carbonáceos e outras espécies químicas, estrutura e as propriedades químicas de

superfície. A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos para a porcentagem de carbono total dos materiais (m/m).

Tabela 7 – Teor de carbono total dos materiais.

Materiais	Teor de carbono total (%)
CO	14,3
COQ 2:1	23,1
COQ 1:1	28,1
COQ 1:4	36
QT	39,2

Fonte: Da autora (2021).

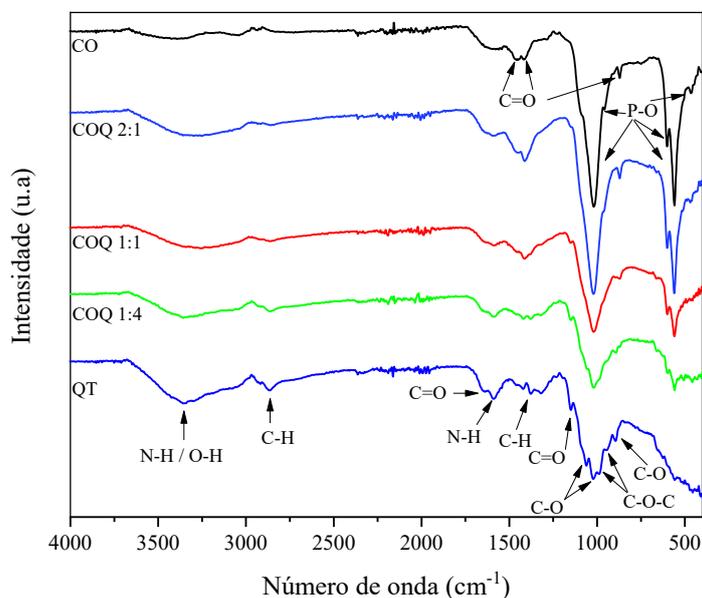
De acordo com a literatura, a composição do carvão ósseo constitui-se majoritariamente por fosfatos de cálcio (70–76%), apresentando uma pequena porcentagem de carbono de fonte orgânica (9–11%) e de fontes inorgânicas como: carbonato de cálcio (7–9%) e carbonato de apatita (Piccirillo et al., 2017; Rojas-Mayorga et al., 2015). Por outro lado, a quitosana é constituída por cadeias carbônicas amino catiônicas (Xiao et al., 2019). Desse modo, a partir dos valores correspondentes ao teor de carbono total do CO (14,3%) e da QT (39,2), é possível afirmar que a síntese dos compósitos elevou o teor de carbono total: COQ 1:2 (23,1%), COQ 1:1 (28,1%) e COQ 1:4% (36%).

Nos materiais compósitos nota-se um aumento no teor de carbono com a menor proporção de carvão disperso, devido a maior proporção da quitosana como meio dispersivo. Também é possível inferir que o aumento do teor de carbono está diretamente relacionado ao aumento de grupos amino e hidroxila que podem interagir por forças eletrostáticas, ligações de hidrogênio, forças de van der Waals, assim como em processos quelantes com espécies potencialmente tóxicas removendo-as do meio reacional (Ai et al., 2021; Kloster et al., 2020; Zhou et al., 2020).

6.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

Os grupos funcionais interferem diretamente na capacidade adsorptiva e na especificidade de interação entre adsorvato e adsorvente. Desse modo, a matéria prima utilizada para a síntese dos materiais, assim como os materiais sintetizados foram analisados para identificar os grupos funcionais presentes (Chua et al., 2021). A Figura 12 apresenta os resultados da análise por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier dos seguintes materiais: CO, COQ 2:1, COQ1:1, COQ 1:4 e QT.

Figura 12 – Espectro na região do infravermelho por transformada de Fourier dos seguintes materiais: CO, COQ 2:1, COQ 1:1, COQ 1:4 e QT.



Fonte: Da autora (2021).

No espectro do carvão puro (CO), são observadas bandas em 1450 cm^{-1} , 1418 cm^{-1} e 870 cm^{-1} que são comumente relatadas nos espectros de materiais constituídos por matrizes ósseas, sendo atribuídas às vibrações de alongamento assimétrico de C=O e associadas aos carbonatos que constituem a matriz. Já as bandas observadas em 1100 cm^{-1} e 950 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de alongamento assimétrico de vibrações P–O do grupo PO_4^{3-} , constituinte majoritário da matriz óssea. As bandas em menores frequências em torno de 600 cm^{-1} , 560 cm^{-1} e 460 cm^{-1} são características de às vibrações de flexão de PO_4^{3-} , associados aos fosfatos da composição do carvão ósseo. Também é possível identificar que ocorrem variações quanto as intensidade das bandas relatadas até então. Tais eventos podem ser atribuídos devido às distintas proporções de carvão ósseo e sob a influência espectral da presença da quitosana utilizada na síntese dos materiais analisados (Alkurdi et al., 2020; Gieroba et al., 2021; Legan et al., 2020; Patel et al., 2015).

Para a matriz de dispersão do carvão ósseo (QT), a banda observada no espectro em torno de 3351 cm^{-1} é atribuída ao alongamento axial de N–H e a vibrações assimétricas de O–H, devido à presença do grupo amino e hidroxilas presentes na estrutura da quitosana e também a presença de H_2O adsorvida no polímero, respectivamente, que diminui à medida que a proporção de quitosana nos materiais diminui (Mauricio-Sánchez et al., 2018; Pap et al., 2020). As bandas observadas em torno de 2864 cm^{-1} e 1377 cm^{-1} são atribuídas ao

alongamento axial de C–H, em 1641 cm^{-1} e 1150 cm^{-1} características do estiramento axial de C=O correspondentes ao grupo acetamido (denominada amida I) e em 1589 cm^{-1} a ligação N–H do grupo amina (Acemi, 2020; Corazzari et al., 2015; Kanokpreechawut et al., 2019). Por fim, também é possível evidenciar bandas em 1150 cm^{-1} , 1020 cm^{-1} , 1060 cm^{-1} e 895 cm^{-1} que estão relacionadas à vibração de estiramento simétrico entre C–O presentes no aminossacarídeo. Assim como em 950 cm^{-1} e 990 cm^{-1} , de acordo com a literatura, são atribuídas às vibrações de estiramento assimétrico C–O–C correspondentes às ligações glicosídicas, consideradas faixas de impressão digital para evidenciar a presença de quitosana (Bi et al., 2018; Corazzari et al., 2015; Lopes et al., 2021).

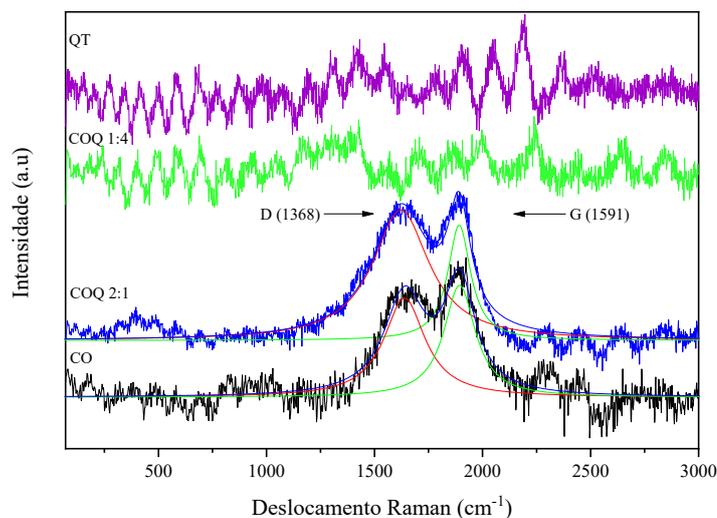
Já em relação aos espectros dos compósitos (COQ 1:4, COQ 1:1, COQ 2:1), a síntese resultou em materiais que apresentam grupos funcionais compósitos em sua superfície, característicos do carvão ósseo e da quitosana, devido à sobreposição de bandas a partir da utilização da quitosana como meio dispersivo. Também é possível identificar variações quanto a intensidade das bandas relatadas até então.

Nota-se que as bandas descritas para o carvão puro principalmente em relação às vibrações P–O dos grupos fosfatos, tornam-se evidentes com o aumento da proporção de carvão na matriz de quitosana. Da mesma maneira, as bandas características do polímero diminuem sua intensidade com o aumento da quantidade de carvão introduzida na matriz de dispersão.

6.2.3 Espectroscopia Raman

Como análise complementar ao infravermelho, a análise de espectroscopia Raman investiga propriedades químicas e estruturais de seus modos vibracionais. Considerando que o elemento carbono pode apresentar fases amorfas e cristalinas a matéria prima utilizada e os compósitos foram analisados. A Figura 13 corresponde ao espectro Raman da análise realizada.

Figura 13 – Espectro Raman de CO, COQ 1:4, COQ 2:1 e QT.



Fonte: da autora (2021).

A partir do perfil obtido, é possível identificar o grau de desordem da matriz carbonácea do carvão osséo. As bandas observadas em 1368 cm^{-1} e 1591 cm^{-1} correspondem às bandas características D, atribuídas estruturas carbônicas desordenadas por sp^2 e a banda G, atribuída as estruturas carbônicas desordenadas e ordenadas por sp^2 , respectivamente (Ai et al., 2021; Zhou et al., 2020).

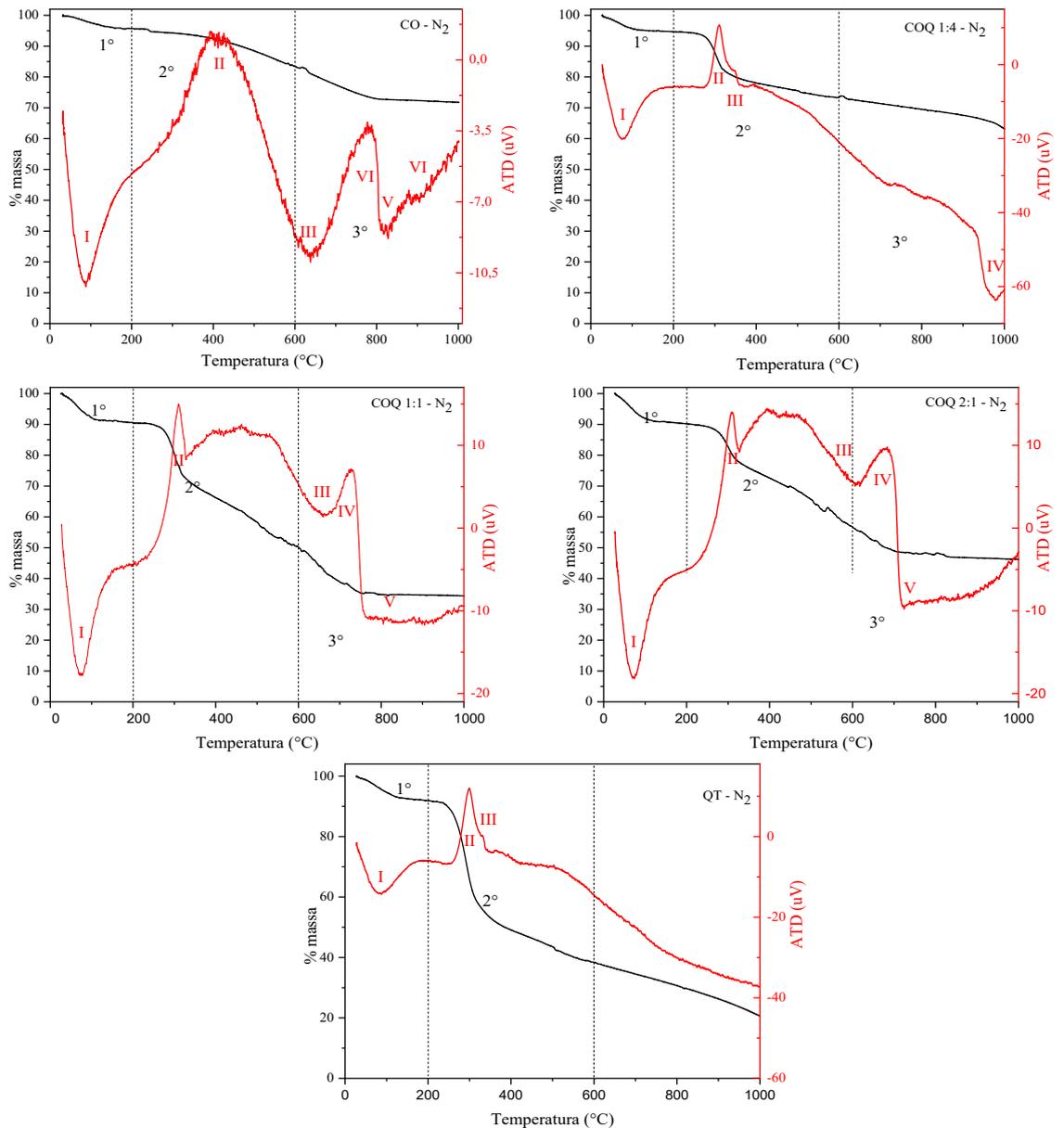
A relação da intensidade das bandas D e G (I_d / I_g) representa o grau de desordem ou defeitos da estrutura. A relação (I_d / I_g) calculada para CO e COQ 2:1 foi de 1,1331 e 0,88642 respectivamente, indicando maior índice estruturas carbônicas amorfas e a presença de defeitos estruturais em CO quando comparado a COQ 2:1, indicando que a presença de quitosana elevou o grau de cristalinidade da matéria carbonácea da esfera de quitosana (Xiao et al., 2020).

Além disso, é possível observar o aumento do ruído e ausência das bandas D e G no espectro de COQ 1:4. Tal fato pode ser atribuído à presença da quitosana nas esferas, uma vez que esse ruído corrobora com o espectro Raman das esferas de quitosana pura (QT), no qual é possível observar o sinal ruidoso ao longo do espectro devido ao efeito de fluorescência da quitosana no comprimento de onda utilizado para a análise (Puente et al., 2021).

6.2.4 Análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA)

A Figura 14 apresenta as curvas de perda de massa (TG) e as curvas correspondente a análise térmica diferencial (ATD) dos materiais sintetizados. A Tabela 8 apresenta a temperatura de degradação dos principais constituintes do carvão ósseo e da quitosana.

Figura 14 – Termogramas dos materiais sintetizados (TG e ATD) em atmosfera de nitrogênio.



Fonte: Da autora (2021).

Tabela 8 – Temperatura de perda de massa e degradação dos principais constituintes do carvão ósseo e da quitosana.

Constituintes	Temperatura (°C)
Água	25 – 200
Matéria orgânica	200 – 600
Carbonato	600 – 800
Hidroxiapatita	T > 600

Fonte: Adaptado de (Borja-Urzola et al., 2020; Patel et al., 2015).

O perfil das curvas de TG indicam que o primeiro estágio de perda de massa (25–200°C) é relativamente baixo e pode ser atribuído a evaporação de substâncias voláteis, principalmente a umidade contida nos materiais. Isso se confirma nas curvas de ATD, na faixa de temperatura de 75–88°C, em que foi possível identificar a presença de picos endotérmicos (Charmas, 2013; Kamran & Park, 2020). O segundo estágio de perda de massa observado na curva de TG (200–600°C) da QT pode ser atribuído à decomposição e oxidação da matriz orgânica (proteínas, polissacarídeos e aminoácidos), como a decomposição da cadeia carbônica quanto aos grupos acetil, amino, carboxílico e hidroxila devido aos picos exotérmicos observados na curva de ATD (300–410°C) (Borja-Urzola et al., 2020; Iriarte-Velasco et al., 2016). Também é possível identificar que a porcentagem de perda de massa aumenta significativamente para os materiais compósitos devido a presença da matriz de dispersão nas esferas sintetizadas. No terceiro estágio, observado nas curvas de TG de CO (T>600°), há um ligeiro pico que pode ser atribuído à decomposição de carbonatos (600–900°C) e a desidroxilação hidroxiapatita (T>600°), devido aos picos endotérmicos na faixa de temperatura de 683–777°C e exotérmicos entre 640–900°C, respectivamente, observados nas curvas de ATD (Medellín-Castillo et al., 2020; Patel et al., 2015). Também é possível observar o mesmo perfil para os materiais compósitos devido à dispersão do carvão na quitosana.

A Tabela 9 apresenta as temperaturas características correspondentes aos picos dos eventos térmicos observados nas curvas de ATD de cada material.

Tabela 9 – Temperatura correspondente aos picos observados nas curvas de ATD em N₂.

Materiais	Temperatura (°C)					
	I	II	III	IV	V	VI
CO	88	410	640	777	820	896
COQ 1:4	78	310	349	978	-	-
COQ 1:1	79	310	665	730	777	-
COQ 2:1	71	310	610	683	720	-
QT	79	300	330	-	-	-

Fonte: Da autora (2021).

Nos eventos térmicos I, II e III é possível indicar a redução da temperatura dos eventos observados na análise dos materiais compósito, quando comparada a maior temperatura do carvão ósseo puro, que está relacionada à sua constituição majoritariamente de minerais inorgânicos do carvão. Uma possível justificativa para redução da estabilidade implica na utilização da quitosana como meio dispersivo, uma vez que os eventos ocorrem em temperaturas variando entre 235–600°C, que estão associadas à degradação de compostos orgânicos observada das esferas de quitosana pura. A Tabela 10 apresenta a porcentagem de perda de massa e a porcentagem de massa residual das amostras aquecidas em atmosfera oxidante (O₂) a 1000°C. O Apêndice A apresenta os respectivos termogramas.

Tabela 10 – Porcentagem de perda de massa e a porcentagem de massa residual das amostras aquecidas em atmosfera oxidante (O₂) a 1000°C.

Materiais	Massa _{perda} (%)	Massa _{residual} (%)
CO	26,92	73,10
COQ 1:4	71,86	28,14
COQ 1:1	60,43	39,57
COQ 2:1	47,10	52,90
QT	98,57	1,43

Fonte: Da autora (2021).

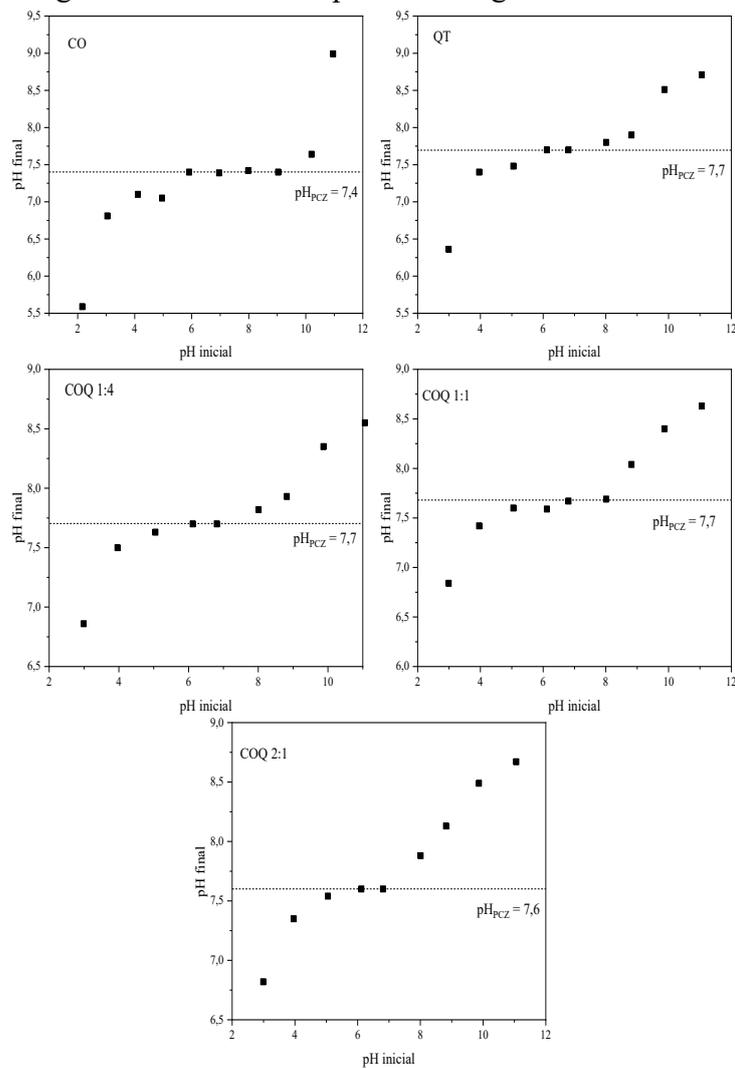
Os resultados apresentados na Tabela 10 indicam que o carvão ósseo apresenta maior estabilidade térmica quando comparado às esferas de quitosana pura. A maior estabilidade observada no carvão ósseo está associada a sua constituição majoritária inorgânica que por sua vez está relacionada à maior massa residual. Também é possível identificar que a dispersão dos ossos em quitosana contribuiu para o aumento da estabilidade térmica dos materiais compósitos, uma vez que com o aumento da dispersão de carvão na matriz foi observado o aumento de porcentagem de massa residual (Trakoolwannachai et al., 2019).

Além disso, é possível relacionar a porcentagem da perda de massa em atmosfera oxidante, aos compostos orgânicos e inorgânicos que constituem os materiais. Assim como a massa residual está associada à constituição inorgânica (Borja-Urzola et al., 2020; Iriarte-Velasco et al., 2016).

6.2.5 Potencial de carga zero (pcz)

A Figura 15 apresenta a tendência das superfícies dos materiais se tornarem positivamente ou negativamente carregadas em função do pH, sendo o ponto de carga zero (pH_{PCZ}) o valor de pH requerido para que a carga superficial dos materiais sejam nulas. O pH_{PCZ} foi calculado mediante a média aritmética dos pontos que se apresentaram constantes (Nascimento et al., 2014).

Figura 15 – Análise do ponto de carga zero das amostras.



Fonte: Da autora (2021).

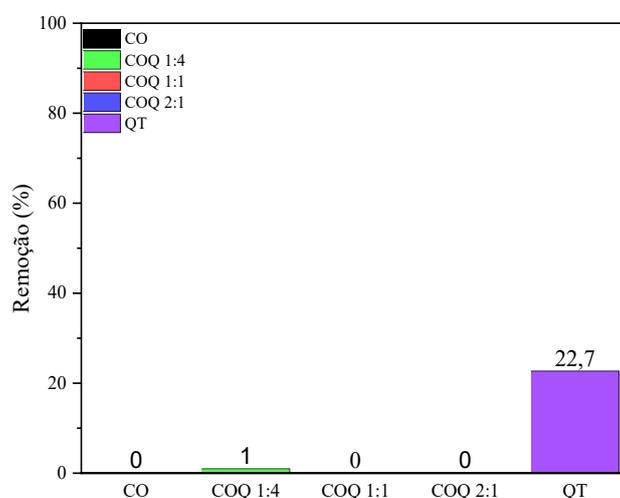
Considerando que o pH é um parâmetro fundamental no processo de remoção de espécies em meio aquoso, pois determina a carga líquida superficial dos materiais e governa interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato, o resultado obtido indica que os materiais sintetizados tendem a carregar positivamente sua superfície ao entrar em contato com soluções aquosas que apresentam pH abaixo do pH_{PCZ} , devido a protonação majoritária dos grupos fosfatos presentes no carvão ósseo e os grupos amino ($-NH_2$) e hidroxila ($-OH$) presentes na quitosana, como observados no espectro de FTIR. Nesse sistema, espera-se maior eficácia na remoção de espécies aniônicas (Medellín-Castillo et al., 2020). Por outro lado, em soluções aquosas que apresentam o $pH > pH_{PCZ}$, a superfície tende a estar carregada negativamente, apresentando tendência preferencial na remoção de espécies catiônicas em meio aquoso. Este processo pode ser explicado pela atração eletrostática entre a carga gerada na superfície do material adsorvente e o grupo aniônico ou catiônico da solução (Medellín-Castillo et al., 2020; Weißpflog et al., 2021).

6.2.6 Testes adsortivos

6.2.6.1 Remoção do Cr(VI)

A fim de verificar a capacidade de remoção quanto a espécies aniônicas do tipo cromo, foi realizado o teste de remoção de Cr(VI) em pH 5 (natural da solução de dicromato de potássio). A Figura 16 apresenta os resultados obtidos a partir do teste de remoção de Cr(VI) em meio aquoso utilizando CO, COQ 1:4, COQ 1:1, COQ 2:1 e QT.

Figura 16 – Teste de remoção do Cr(VI) na concentração de 5 mg L^{-1} em pH 5.



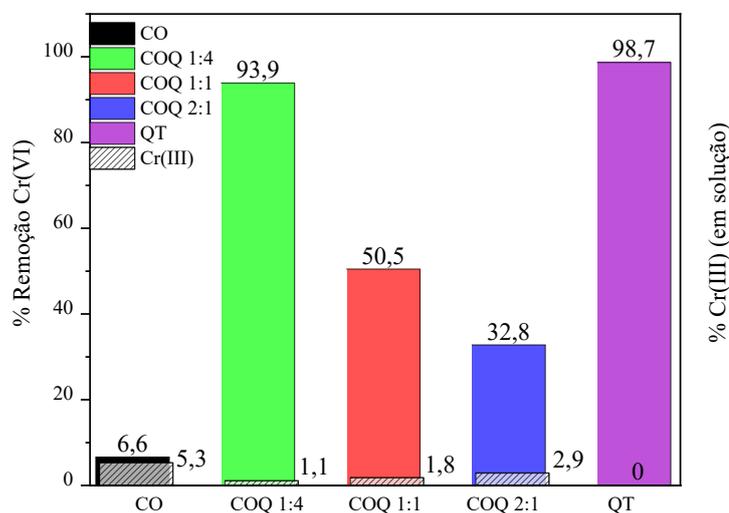
Fonte: Da autora (2021).

A partir do resultado obtido, é possível inferir que a quitosana é o componente de contribui de forma significativa para a remoção de Cr(VI) em meio aquoso, contudo não foi observado considerável capacidade de remoção com a utilização do carvão de osso e dos compósitos sintetizados.

O pH exerce forte influência nos processos de remoção de espécies em meio aquoso. A literatura apresenta valores de $\text{pH} < 3$ em efluentes industriais contendo cromo, ainda que os valores permitidos para descarte segundo a CEMA 070/09 e a resolução CONAMA 430/11 sejam entre 5 a 9. Contudo, métodos convencionais de remoção de Cr(VI) indicam a necessidade de trabalhar em $\text{pH} < 3$ para posterior precipitação a partir do reajuste do pH de 9,5 à 12.5 (Melo, 2016; Prasad et al., 2021).

Tendo em vista essa perspectiva e considerando que a literatura apresenta que em pH 3 é possível identificar a capacidade de remoção de cromo utilizando quitosana em condições ideais, o pH do meio reacional foi alterado para $\text{pH} = 3$ e foi realizado um novo teste de remoção, como apresenta Figura 17, para avaliar a capacidade de remoção os materiais sintetizados (Kerur et al., 2021).

Figura 17 – Teste de remoção do cromo na concentração de 5 mg L^{-1} em pH 3.



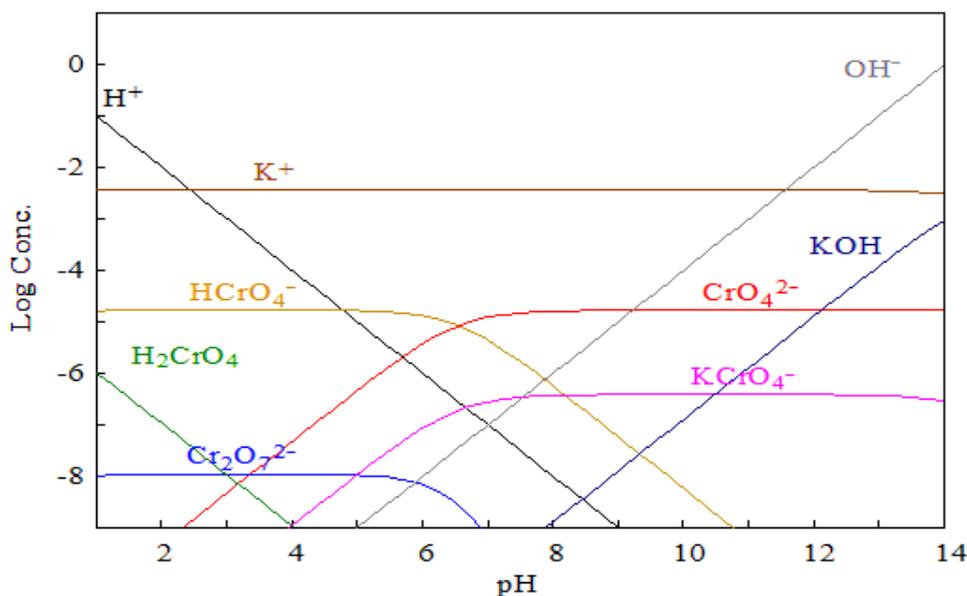
Fonte: Da autora (2021).

A partir da variação na porcentagem de remoção de Cr(VI) entre os materiais (COQ 1:4 > COQ 1:1 > COQ 2:1 > CO) é possível inferir que além do pH, a quitosana é o componente que contribui de forma significativa para a remoção de cromo(VI) em meio aquoso, uma vez que a porcentagem de remoção aumentou de 6,6% (CO) para 98,7% (QT).

Também é possível inferir que o osso é o componente que contribui para conversão de Cr(VI) a Cr(III), apresentando de redução de 5,3% do Cr(VI) a Cr(III) (Pal et al., 2021).

A alta remoção de Cr(VI) em meio aquoso sob a presença de quitosana pode ser explicada a partir da combinação de dois fatores: a especiação do cromo e a carga superficial do adsorvente. Em baixos valores de pH, as espécies de cromo apresentam-se majoritariamente na forma aniônica, sendo o cromato de hidrogênio (HCrO_4^-) a espécie principal em $\text{pH}=3$ (Figura 18). Essa espécie pode se ligar facilmente aos grupos amino e hidroxila presentes na superfície dos materiais, devido a carga líquida superficial positiva do adsorvente e a baixa energia de sorção (cerca de $0,6\text{--}2,5 \text{ kcal mol}^{-1}$) e o tamanho da espécie ($\approx 44 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$). Quanto a carga superficial, é possível indicar que em $\text{pH } 3 \ll \text{pH}_{\text{PCZ}}$ a carga superficial do adsorvente exibe forte tendência a estar positiva devido a maior concentração de íons hidrônios disponíveis para protonar o grupo amino receptor de elétrons. A forte tendência da carga líquida superficial do adsorvente se apresentar de forma catiônica mais intensa, contribui para a interação entre adsorvente e adsorvato (espécie aniônica) por atração eletrostática (Bahador et al., 2021).

Figura 18 – Diagrama de especiação do dicromato de potássio na concentração de 5 mg L^{-1} de Cr(VI) em função do pH e concentração.



Fonte: Da autora (2021)

6.2.7 Cinética de remoção do Cr(VI)

O ajuste dos modelos aos dados experimentais apresentou resultado satisfatório nos cinco testes estatísticos aplicados apresentando 95% de confiança. A Tabela 11 apresenta os parâmetros experimentais correspondentes aos ajustes dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, assim como o modelo que possui maior chance de representar os dados experimentais segundo o critério de informação de Akaike corrigido (AICc). O Apêndice B apresenta o resultado dos testes estatísticos e o ranqueamento dos modelos utilizados segundo o critério de informação de Akaike corrigido.

Tabela 11 – Parâmetro experimentais correspondentes aos modelos cinéticos e o modelo que possui maior chance de representar os dados experimentais segundo AICc.

Parâmetro	COQ 1:4	COQ 1:1	COQ 2:1
Pseudo-primeira ordem			
q_e (mg g ⁻¹) ±SD	3,912 ± 0,120	3,023 ± 0,059	2,714 ± 0,143
k_1 (l min ⁻¹)	5,956x10 ⁻³	6,822x10 ⁻³	4,524x10 ⁻³
R ²	0,979	0,991	0,961
SQE	0,363	0,094	0,423
X ²	0,347	0,089	0,320
Pseudo-segunda ordem			
q_e (mg g ⁻¹) ± SD	4,452 ± 0,185	3,428 ± 0,099	3,256 ± 0,322
k_1 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	1,623X10 ⁻³	2,358 X10 ⁻³	1,413X10 ⁻³
R ²	0,980	0,989	0,939
SQE	0,361	0,116	0,655
X ²	0,227	0,077	0,476
AICc			
	Pseudo-segunda ordem	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-primeira ordem

O ajuste aos modelos apresentaram resultado satisfatório nas análises estatísticas.

Fonte: Da autora (2021).

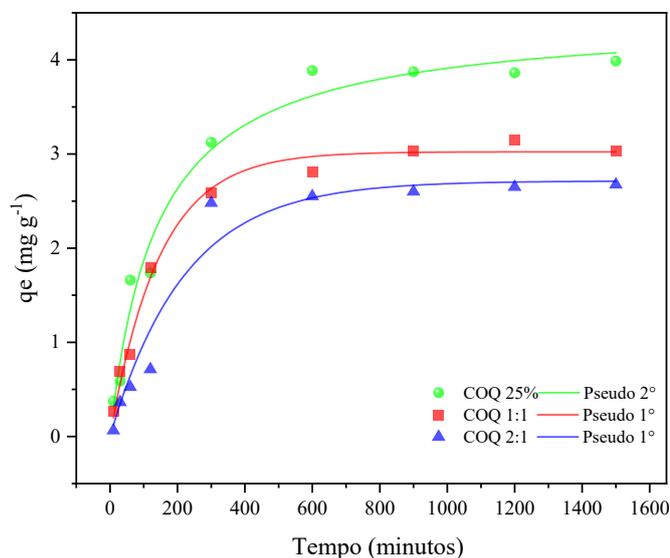
O resultado obtido a partir de AICc indica que o modelo de pseudo-segunda ordem é o que melhor descreve a adsorção em COQ 1:4. Para COQ 1:1 e COQ 2:1 o modelo de pseudo-primeira é o modelo que apresentou melhor ajuste, além de indicar a complexidade do processo de sorção dos íons cromo nos materiais.

Para COQ 1:4 o modelo de pseudo-segunda ordem indica que a taxa de velocidade de sorção é limitada por forças de valência a partir do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente (grupos amino (-NH₃⁺) e hidroxila (-OH₂⁺)) e adsorvato (HCrO₄⁻), sendo dependente do número de sítios ativos disponíveis para remoção e da concentração do íon

metálico na solução. Já para COQ 1:1 e COQ 2:1 o modelo de pseudo-primeira ordem indica que forças físicas representam maior contribuição para a taxa de remoção, podendo ser governada pela difusão do volume, tanto para superfície quanto para dentro dos poros dos materiais (González-López et al., 2020).

A Figura 19 apresenta o efeito do tempo na concentração de Cr(VI) utilizando 10 mg dos materiais sintetizados, 10 mL de solução de Cr(VI) na concentração de 5 mg L⁻¹ em pH 3, com variação de tempo entre 10–1500 minutos. As curvas que correspondem aos respectivos modelos cinéticos de melhor ajuste.

Figura 19. Cinética de adsorção do Cr(VI) na concentração de 5 mg L⁻¹ em pH 3, com variação de tempo entre 10–1500 minutos e respectivos modelos cinéticos de melhor ajuste.



Fonte: da autora (2021).

A partir dos dados obtidos, é possível indicar que o sistema entra em equilíbrio após 600 minutos de reação. Também é possível indicar que COQ 1:4 COQ 1:1 e COQ 2:1 apresentaram capacidade de adsorção de: 4,45; 3,40 e 2,71 mg g⁻¹, respectivamente, no sistema proposto. Em relação à velocidade do processo de adsorção, é possível inferir que a maior concentração de carvão nos materiais sintetizados elevou a inclinação das curvas cinéticas, contribuindo para o aumento da velocidade de adsorção.

6.2.8 Isoterma de Adsorção do Cr(VI)

O comportamento de interação entre os adsorventes e os íons cromo foi estudado a partir do ajuste dos modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips aos dados experimentais.

A Tabela 12 apresenta os parâmetros isotérmicos pelos ajustes dos modelos aplicados e o modelo que possui maior chance de representar os dados experimentais segundo o critério de informação de Akaike corrigido a partir da utilização do software adsorption evaluation, apresentando resultado satisfatório nos cinco testes estatísticos aplicados apresentando 95% de confiança. O Apêndice B apresenta o resultado dos testes estatísticos e o ranqueamento dos modelos utilizados segundo o critério de informação de Akaike corrigido.

Tabela 12 – Parâmetros experimentais correspondentes aos modelos isotérmicos e modelo que possui maior chance de representar os dados experimentais segundo o critério de informação de Akaike corrigido.

Parâmetro	COQ 1:4	COQ 1:1	COQ 2:1
Freundlich			
N_F (adimensional)	3,044	2,305	2,583
$K_F ((\text{mg g}^{-1})^{1/n})$	13,024	5,320	3,636
R^2	0,942	0,943	0,886
SQE	290,469	146,874	91,667
X^2	10,472	8,898	9,568
Langmuir			
$Q_L (\text{mg g}^{-1}) \pm \text{SD}$	67,632 ± 3,484	53,784 ± 3,036	28,587 ± 1,658
$K_L (\text{L mg}^{-1})$	0,091	0,037	0,050
R_L	0,140	0,337	0,410
R^2	0,982	0,987	0,976
SQE	91,719	34,752	19,314
X^2	12,971	2,067	2,540
Redlich–Peterson			
$K_{RD1} (\text{L g}^{-1})$	6,085	1,645	1,195
$K_{RD2} (\text{L mg}^{-1})$	0,089	0,016	0,011
RD (adimensional)	1,00	1,119	1,243
R^2	0,982	0,987	0,987
SQE	91,716	32,367	10,317
X^2	13,187	2,579	1,353
Sips			
$q_m (\text{mg g}^{-1}) \pm \text{SD}$	73,861 ± 9,222	54,127 ± 6,91	25,373 ± 0,90
$K_s (\text{L mg}^{-1})$	0,071	0,036	0,073
ns (adimensional)	0,787	0,988	1,553
R^2	0,986	0,987	0,992
SQE	70,687	34,721	6,290
X^2	2,557	2,061	0,393
AICc			
	Langmuir	Langmuir	Sips

O ajuste ao modelo de Redlich–Peterson para COQ 1:1 não apresentou resultado satisfatório na análise estatística.

Fonte: Da autora (2021).

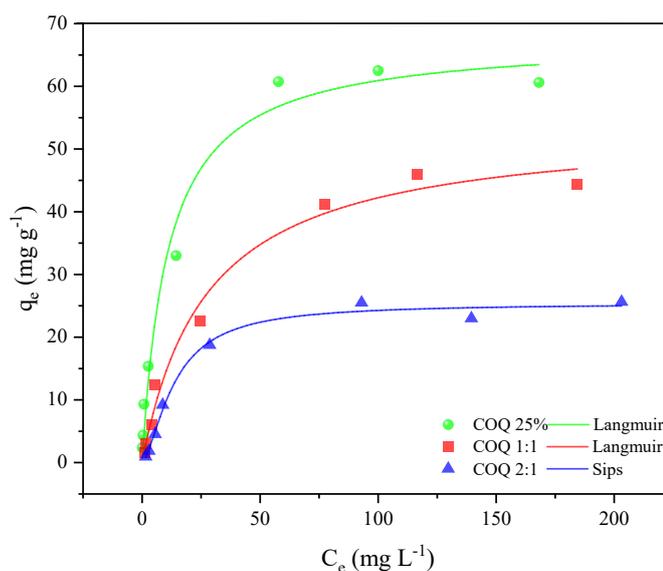
O resultado obtido a partir de AICc indica que o modelo de Langmuir é o que melhor descreve a adsorção em COQ 1:4 e COQ 1:1. Já para adsorção em COQ 2:1 o modelo de Sips apresentou melhor ajuste.

Vale ressaltar que o valor de S (isoterma de SIPS) revela, enquanto parâmetro empírico que indica a heterogeneidade do sistema, a redução do modelo de Sips ao de Langmuir. Dessa forma, o melhor ajuste a esse modelo indica que processo de remoção para os materiais compósitos apresentam forte tendência a ocorrer em monocamada, que ocorre a partir da adsorção limitada aos sítios ativos homogêneos em que cada um dos quais é independente dos sítios adjacentes, em que a capacidade máxima (Q_L para COQ 1:4 e COQ 1:1; Q_s para COQ 2:1)) é definida neste ponto, sendo de 67,632 ; 53,784 e 25,373 mg L^{-1} , respectivamente (Upadhyay et al., 2021).

Considerando a redução do modelo de Sips ao modelo de Langmuir , o valor de R_L calculado para COQ 1:4, COQ 1:1 e COQ 1:4 foi de 0,140, 0,337 e 0,410 respectivamente. Uma vez que os estão contidos em $0 < R_L < 1$, é possível inferir que o processo de sorção é potencialmente favorável na remoção de Cr(VI) em meio aquoso (Hua et al., 2017).

A Figura 20 apresenta o efeito da concentração os íons cromo em um sistema utilizando 10 mg dos materiais sintetizados, 10 mL da solução de Cr(VI) variando entre 2,5–220 mg L^{-1} em pH 3 à $T=25^\circ\text{C}$ e os respectivos modelos que apresentaram melhor ajuste.

Figura 20 – Isoterma de adsorção do Cr(VI) variando as concentrações entre 2,5–220 mg L^{-1} em pH 3, $T = 25^\circ\text{C}$ por 24 horas e os respectivos modelos que apresentaram melhor ajuste.



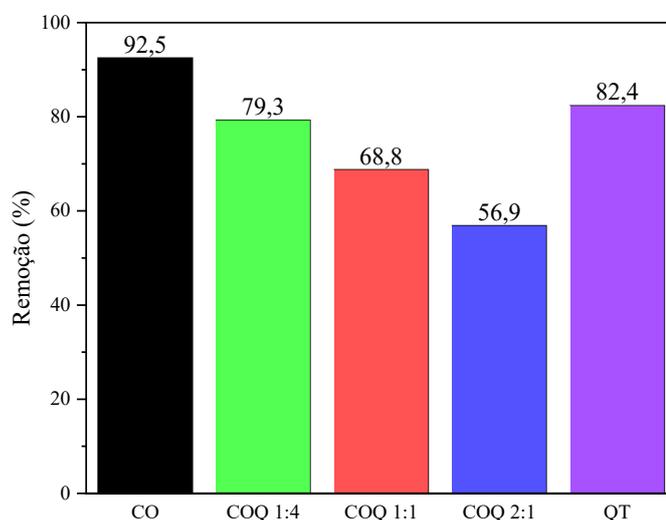
Fonte: Da autora (2021).

A partir dos resultados obtidos, é possível inferir que a capacidade de adsorção das esferas aumentou progressivamente com o aumento da concentração de íons Cr(VI), alcançando o estado de saturação e corroborando com a proposta de interação por quimissorção para esse sistema. Também é possível inferir que a remoção do Cr(VI) pode ser governada por atração eletrostática via complexação, em que os íons metálicos podem estar ligados aos grupos nitrogenados e oxigenados protonados na estrutura da quitosana, uma vez que a quitosana em estado policatiónico apresenta forte coordenação com íons de metais pesados devido aos grupos funcionais presentes nos materiais (Anbinder et al., 2019; González-López et al., 2020).

6.2.9 Teste de remoção de Fe(II)

A fim de verificar a capacidade de remoção quanto a espécies catiónicas do tipo cromo, foi realizado o teste de remoção de Fe(II) em pH 5 (natural da solução de sulfato de ferro(II) e amônio). A Figura 21 apresenta os resultados obtidos a partir do teste de remoção de Fe(II).

Figura 21 – Teste de remoção de Fe(II) na concentração de 25 mg L⁻¹ em pH 5.



Fonte: da autora (2021).

A partir da variação na porcentagem de remoção de Fe(II) (CO > QT > COQ 1:4 > COQ 1:1 > COQ 2:1 > CO) é possível inferir o carvão ósseo e a quitosana removem de forma significativa para a remoção de Fe(II), uma vez que a variação na porcentagem de remoção

corresponde a 92,5; 82,4; 79,3; 68,8 e 56,9% respectivamente (Ivanets et al., 2019; Ngha et al., 2005) .

Ao fim do processo de remoção, foi possível observar a formação de precipitado alaranjado na superfície dos materiais compósitos e a não formação do mesmo no teste realizado utilizando o carvão ósseo.

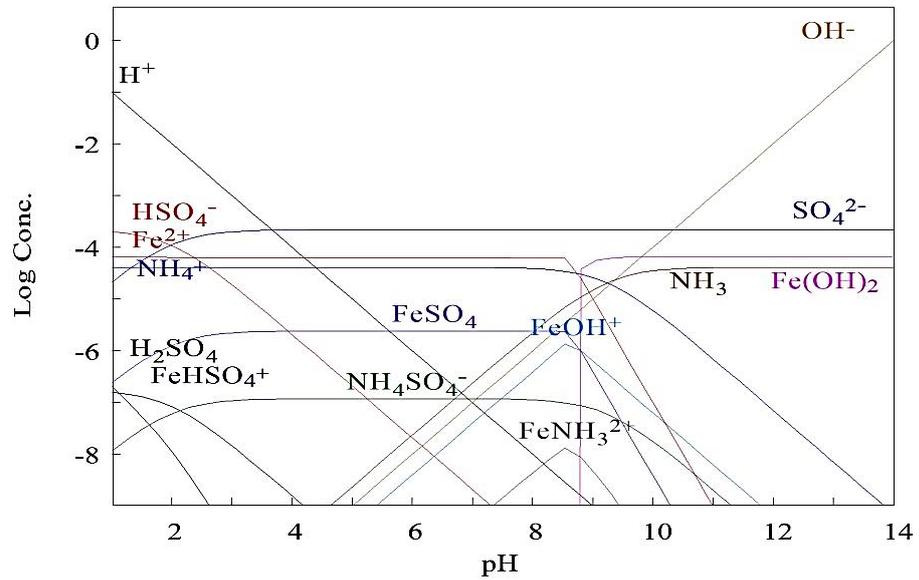
A literatura reporta que a hidroxiapatita, principal constituinte do carvão ósseo, apresenta grande potencial de atuar como sorvente de metais potencialmente tóxicos, sugerindo uma possível reação de substituição dos íons Ca(II) contidos da estrutura da hidroxiapatita por íons Fe (II) em um curto intervalo de tempo. A Equação 13 apresenta a reação entre a hidroxiapatita e íons metálicos divalentes (Elkady et al., 2018; Ivanets et al., 2019).



Esse fato pode ser explicado considerando as propriedades termodinâmicas das espécies envolvidas, sendo possível sugerir que o processo de substituição é globalmente favorável devido ao ganho energético geral associado à sorção de íons Fe(II) contidos em solução que se sobrepõe a transformação energeticamente desfavorável de uma fase de apatita estável (hidroxiapatita) em relação a uma composição de apatita menos estável (hidroxiapatita substituída por íons ferro) (Drouet, 2015).

Em relação à atuação da quitosana no sistema, a literatura apresenta a utilização da quitosana na remoção de íons ferro, entretanto os mecanismos não são satisfatoriamente elucidados (Weißpflog et al., 2020). Acredita-se que a quitosana possa atuar como um catalisador que adsorve em sua superfície, carregada positivamente ($pH < pHP_{CZ}$), o oxigênio resultante do equilíbrio químico da água contido em solução, e este por sua vez oxida os íons Fe(II) a Fe(III), formando espécies insolúveis devido a afinidade dos íons de Fe(III) com o grupo oxigenado presente na superfície da quitosana, resultando na microprecipitação dos compostos insolúveis de Fe(III) na superfície da quitosana e em solução (Gylienè et al., 2014). A Figura 22 apresenta a especiação do sulfato ferroso de amônio em solução aquosa, seguido da Equação 14, que apresenta a reação de oxidação dos íons Fe(II) a Fe(III) em meio aquoso na presença de quitosana e por fim a Figura 23 apresenta o diagrama de especiação do Fe(III) em meio aquoso.

Figura 22 – Diagrama de especiação do sulfato ferroso de amônio na concentração de 25 mg L⁻¹ de Fe(II).



Fonte: Da autora (2021).

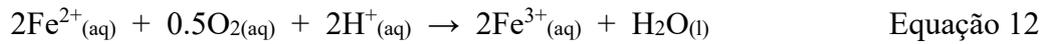
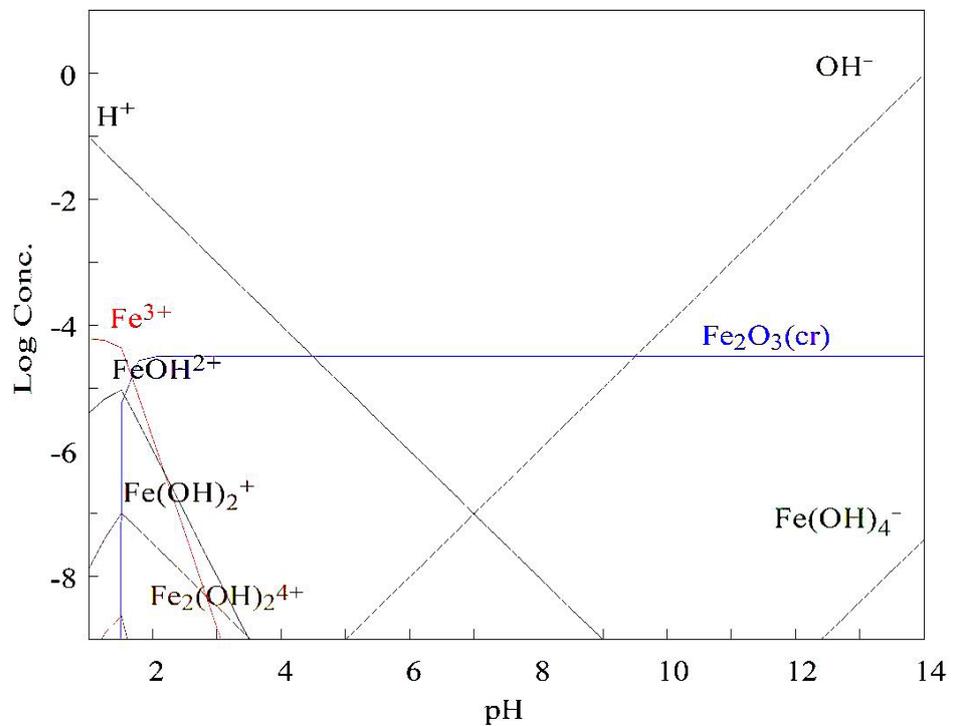


Figura 23 – Diagrama de especiação do Fe(III) na concentração de 25mg L⁻¹.



Fonte: Da autora (2021).

Em relação à variação existente quanto à porcentagem de remoção entre os materiais sintetizados pode estar relacionada à força atrativa dos sítios ativos por unidade de área da superfície das esferas sintetizadas, resultando no aumento da remoção à medida que o diâmetro dos compósitos diminui.

6.2.10 Cinética de adsorção Fe(II)

Os estudos de equilíbrio de adsorção e comportamento de interação entre CO, COQ 1:4, COQ 1:1, COQ 2:1 e os íons de Fe(II) foi estudado a partir do ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem aos dados experimentais.

A Tabela 13 apresenta os parâmetros experimentais correspondentes aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e o modelo que possui maior chance de representar os dados experimentais, que foi selecionado conforme o critério de informação de Akaike corrigido a partir da utilização do software adsorption evaluation. Os resultados apresentaram resultado satisfatório nos cinco testes estatísticos aplicados com 95% de confiança. O Apêndice C apresenta o resultado dos testes estatísticos e o ranqueamento dos modelos utilizados segundo o critério de informação de Akaike corrigido.

Tabela 13 – Parâmetros experimentais correspondentes aos modelos cinéticos e o modelo que possui maior chance de representar os dados experimentais de acordo com o critério de informação de Akaike corrigido.

Parâmetro	CO	COQ 1:4	COQ 1:1	COQ 2:1
Pseudo-primeira ordem				
q_e (mg g ⁻¹) ± SD	23,918 ± 0,674	17,539 ± 0,356	11,604 ± 0,976	8,476 ± 0,609
k_1 (l min ⁻¹)	1,673X10 ⁻¹	3,187X10 ⁻¹	2,536X10 ⁻²	4,353X10 ⁻²
R ²	0,816	0,575	0,873	0,817
SQE	20,139	6,432	9,178	6,241
X ²	0,863	0,380	5,159	2,483
Pseudo-segunda ordem				
q_e (mg g ⁻¹) ± SD	25,975 ± 0,521	18,261 ± 0,247	13,877 ± 1,386	9,528 ± 0,697
k_1 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	9,415X10 ⁻³	3,647X10 ⁻²	2,079X10 ⁻³	6,517X10 ⁻³
R ²	0,946	0,881	0,904	0,884
SQE	5,879	1,806	6,886	3,979
X ²	0,261	0,111	2,936	0,998
AICc				
	Pseudo-segunda ordem	Pseudo-segunda ordem	Pseudo-segunda ordem	Pseudo-segunda ordem

O ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem para COQ 1:4 não apresentou resultado satisfatório na análise estatística.

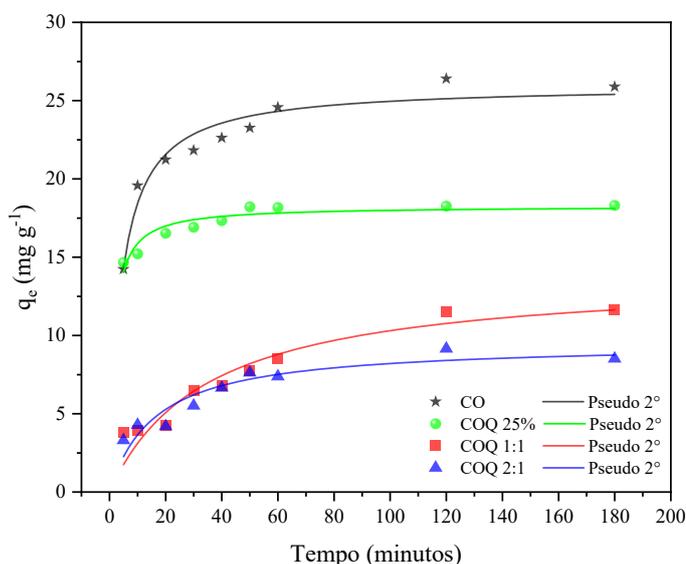
Fonte: Da autora (2021).

O resultado obtido a partir do critério de Akaike indica que o modelo de pseudo-segunda ordem é o que melhor descreve a adsorção.

O modelo de pseudo-segunda ordem dialoga com a indicação de remoção dos íons ferro majoritariamente por quimissorção. Vale ressaltar que esse modelo corrobora a indicação de interação, seja por troca iônica ou por meio das interações do oxigênio e do Fe(III) com os grupos funcionais da quitosana e com a interação do oxigênio sorvido com os íons Fe(II). Os resultados revelam que a capacidade de adsorção (q_e) de CO, COQ 1:4, COQ 1:1 e COQ 2:1 é de 25,98; 18,26; 13,88 e 9,53 mg g^{-1} , respectivamente (Gylienė et al., 2014; Lu et al., 2021).

A Figura 24 apresenta o efeito do tempo em relação à concentração de Fe(II) em meio aquoso utilizando 10 mg de CO e dos materiais compósitos, 10 mL de solução de Fe(II) na concentração de 30 mgL^{-1} em pH 5 à $T=25^\circ\text{C}$. As curvas correspondem ao respectivo modelo cinético de melhor ajuste.

Figura 24 – Cinética de adsorção do Fe(II) concentração de 30 mgL^{-1} em pH 5, com variação de tempo entre 5–180 minutos e os respectivos modelos que apresentaram melhor ajuste.



Fonte: Da autora (2021).

Observa-se que o tempo para atingir o estado de equilíbrio entre os materiais é pequeno, variando entre 20 e 60 minutos de reação. Os dados revelam que mesmo com a possibilidade da incompatibilidade entre as cargas positivas da superfície dos materiais ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$) em relação a carga positiva dos íons Fe(II), a adsorção ocorre em um curto intervalo de tempo.

6.2.11 Isoterma de Adsorção do Fe(II)

A Tabela 14 apresenta os parâmetros isotérmicos calculados e o modelo que melhor representa os dados experimentais a partir do ranqueamento do critério de informação de Akaike corrigido. O Apêndice C apresenta o resultado dos testes estatísticos e o ranqueamento dos modelos utilizados segundo o critério de informação de Akaike corrigido.

Tabela 14 – Parâmetros experimentais correspondentes aos modelos isotérmicos e modelo que possui maior chance de representar os dados experimentais segundo o critério de informação de Akaike corrigido.

Parâmetro	CO	COQ 1:4	COQ 1:1	COQ 2:1
Freundlich				
N_F (adimensional)	3,429	2,250	5,668	7,081
$K_F ((\text{mg g}^{-1})^{1/n})$	30,901	4,912	8,849	5,071
R^2	0,864	0,907	0,888	0,865
SQE	2546,210	268,137	23,527	25,466
X^2	45,440	12,487	1,543	1,845
Langmuir				
$Q_L (\text{mg g}^{-1})$	146,957 ± 5,025	95,143 ± 31,253	22,628 ± 1,204	21,281 ± 0,824
$K_L (\text{L mg}^{-1})$	9,129X10 ⁻²	6,564X10 ⁻³	1,530X10 ⁻¹	8,809X10 ⁻²
R_L	0,069	0,616	0,228	0,348
R^2	0,987	0,764	0,861	0,945
SQE	246,999	679,304	29,009	10,295
X^2	7,483	149,000	1,652	0,647
Redlich–Peterson				
$K_{RD1} (\text{L g}^{-1})$	12,681	6,650X10 ⁷	7,396	2,452
$K_{RD2} (\text{L mg}^{-1})$	7,489X10 ⁻²	1,354X10 ⁷	5,773X10 ⁻¹	1,570X10 ⁻¹
RD (adimensional)	1,028	0,556	0,891	0,943
R^2	0,987	0,907	0,928	0,955
SQE	234,495	268,137	15,029	8,538
X^2	6,784	12,486	0,900	0,507
Sips				
$q_m (\text{mg g}^{-1})$	139,073 ± 4,673	35,091 ± 39,493	28,856	22,864 ± 2,165
$K_s (\text{L mg}^{-1})$	1,106X10 ⁻¹	9,602X10 ⁻⁴²	6,781X10 ⁻²	7,508X10 ⁻²
ns (adimensional)	1,262	-0,158	0,496	0,770
R^2	0,987	0,018	0,928	0,956
SQE	234,495	2930,104	14,964	8,216
X^2	6,784	83,501	0,979	0,511
AICc				
	Langmuir	Freundlich	Freundlich	Langmuir

Os ajustes aos modelos de Redlich–Peterson e Sips para COQ 1:4 e de Langmuir e Sips para COQ 1:1 não apresentaram resultados satisfatórios nas análises estatísticas.

Fonte: da autora (2021).

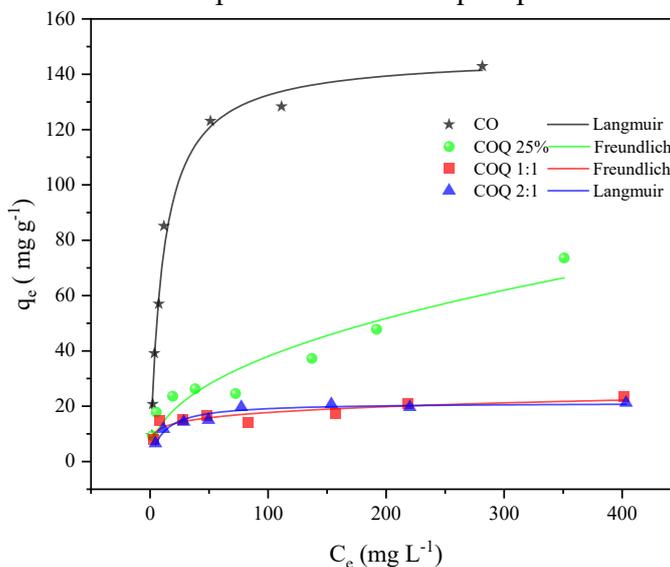
Os materiais CO e COQ 2:1 obtiveram os melhores ajustes ao modelo de Langmuir indicando que o processo de remoção da espécie do meio apresenta forte tendência a ocorrer em monocamada, que ocorre a partir da adsorção limitada aos sítios ativos homogêneos em que cada um dos quais é independente dos sítios adjacentes, em que a capacidade máxima (Q_L para CO e COQ 2:1) é definida neste ponto, sendo de 146,96 e 21,28 mg L⁻¹, respectivamente.

O valor de R_L calculado para CO e COQ 2:1 foi de 0,069 e 0,348 respectivamente. Uma vez que os estão contidos em $0 < R_L < 1$, é possível inferir que o processo de sorção é potencialmente favorável na remoção de Fe(II) do meio aquoso.

Para os compósitos COQ 1:4 e COQ 1:1 os melhores ajustes ao modelo de Freundlich indicam que o processo apresenta forte tendência a ocorrer em multicamada e por influência de sítios ativos heterogêneos, sendo possível inferir que alguns sítios são altamente energéticos formando interações mais estáveis, enquanto outros são menos energéticos e menos estáveis. Os valores de N_F para COQ 1:4 e COQ 1:1 (2,25 e 5,67) indicam que o processo ocorre de forma favorável, uma vez que $1 < N_F < 10$. Este resultado também indica que a interação entre os íons de ferro e COQ 1:1 ocorre de forma mais estável quando comparado a COQ 1:4, indicando contribuição do carvão ósseo na remoção de Fe(II) no meio aquoso comparado a quitosana (Nascimento et al., 2014).

A Figura 25 apresenta o efeito da concentração dos íons ferro em um sistema utilizando 10 mg dos materiais, 10 mL de solução de Fe(II) variando entre 25–420 mgL⁻¹ em pH 5 à temperatura de 25°C por 24 horas e os respectivos modelos que apresentaram melhor ajuste.

Figura 25 – Isoterma de adsorção dos íons Fe (II) entre 25–420 mg L⁻¹ em pH 5, T = 25°C por 24 horas e os respectivos modelos que apresentaram melhor ajuste.



Fonte: da autora (2021).

Os resultados revelam que a capacidade de adsorção do carvão ósseo e das esferas aumentaram progressivamente com o aumento da concentração de íons Fe(II) alcançando o estado de saturação.

A variação existente entre a capacidade de sorção entre materiais sugere forte influência do tamanho das partículas no processo de sorção, uma vez que partículas de maior diâmetro podem apresentar menor área de superfície de contato, implicando em uma configuração de força atrativa dos sítios ativos por unidade de área decrescente e assim dificultar o acesso das espécies iônicas aos sítios ativos dos adsorventes (Soliman & Moustafa, 2020).

7. CONCLUSÃO

O carvão ósseo e os compósitos formulados a partir de resíduos ósseos e quitosana foram sintetizados de modo a viabilizar o potencial da indústria de carne no desenvolvimento de novos materiais ambientalmente amigáveis. A síntese foi realizada de forma simples, com intuito de ser economicamente viável e os resultados revelaram a incorporação de grupos funcionais específicos e complementares, devido sua formulação composta por carvão ósseo (componente mineral) e quitosana (componente orgânico), ofertando novos sítios de ligação para espécies potencialmente poluentes que, de outro modo, não teriam sido removidas em

grandes proporções. Essa estratégia amplia a possibilidade de remoção de espécies mediante a utilização de materiais compósitos por meio de diversos mecanismos.

Uma vez que espécies potencialmente tóxicas em águas residuais apresentam características diversas e os adsorventes convencionais apresentam dificuldades em removê-las, a estratégia adotada pode contribuir pra resolução desse problema. Além disso, o aumento das dimensões dos compósitos em relação à matéria prima utilizada facilita a sua recuperação após a adsorção.

Visto que estudos de materiais sintetizados a partir de osso carbonizado, quitosana e ferro indicam a possibilidade de atuação na remediação de solos, quanto à imobilização de espécies potencialmente e liberação lenta de seus constituintes, estudos posteriores podem ser realizados a fim de identificar o potencial dos compósitos após a adsorção de ferro para esse fim. Já compósitos com cromo adsorvido, podem ser avaliados quanto ao seu desempenho catalítico na obtenção de produtos químicos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Acemi, A. (2020). Polymerization degree of chitosan affects structural and compositional changes in the cell walls, membrane lipids, and proteins in the leaves of *Ipomoea purpurea*: An FT-IR spectroscopy study. *International Journal of Biological Macromolecules*, 162, 715-722. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.171>
- Ai, J., Lu, C., van den Berg, F. W. J., Yin, W., Strobel, B. W., & Hansen, H. C. B. (2021). Biochar catalyzed dechlorination – Which biochar properties matter? *Journal of Hazardous Materials*, 406, 124724. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124724>
- Akaike, H. (1974). A new look at the statistical model identification. *IEEE Transactions on Automatic Control*, 19(6), 716-723. <https://doi.org/10.1109/TAC.1974.1100705>
- Akpa, O. M., & Unuabonah, E. I. (2011). Small-Sample Corrected Akaike Information Criterion: An appropriate statistical tool for ranking of adsorption isotherm models. *Desalination*, 272(1), 20-26. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.12.057>
- Alam, M. S., Gorman-Lewis, D., Chen, N., Safari, S., Baek, K., Konhauser, K. O., & Alessi, D. S. (2018). Mechanisms of the Removal of U(VI) from Aqueous Solution Using Biochar: A Combined Spectroscopic and Modeling Approach. *Environmental Science & Technology*. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01715>
- Alkurdi, S. S. A., Al-Juboori, R. A., Bundschuh, J., Bowtell, L., & McKnight, S. (2020). Effect of pyrolysis conditions on bone char characterization and its ability for arsenic and fluoride removal. *Environmental Pollution*, 262, 114221. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114221>
- Alkurdi, S. S. A., Al-Juboori, R. A., Bundschuh, J., & Hamawand, I. (2019). Bone char as a green sorbent for removing health threatening fluoride from drinking water. *Environment International*, 127, 704-719. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.03.065>
- Alkurdi, S. S. A., Herath, I., Bundschuh, J., Al-Juboori, R. A., Vithanage, M., & Mohan, D. (2019). Biochar versus bone char for a sustainable inorganic arsenic mitigation in water: What needs to be done in future research? *Environment International*, 127, 52-69. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.03.012>
- Anbinder, P. S., Macchi, C., Amalvy, J., & Somoza, A. (2019). A study of the structural changes in a chitosan matrix produced by the adsorption of copper and chromium ions. *Carbohydrate Polymers*, 222, 114987. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.114987>
- Azeem, M., Ali, A., Arockiam Jeyasundar, P. G. S., Li, Y., Abdelrahman, H., Latif, A., Li, R., Basta, N., Li, G., Shaheen, S. M., Rinklebe, J., & Zhang, Z. (2021). Bone-derived biochar improved soil quality and reduced Cd and Zn phytoavailability in a multi-metal contaminated mining soil. *Environmental Pollution*, 277, 116800. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116800>
- Bahador, F., Foroutan, R., Esmaili, H., & Ramavandi, B. (2021). Enhancement of the chromium removal behavior of *Moringa oleifera* activated carbon by chitosan and iron oxide nanoparticles from water. *Carbohydrate Polymers*, 251, 117085. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117085>
- Bakshi, P. S., Selvakumar, D., Kadirvelu, K., & Kumar, N. S. (2020). Chitosan as an environment friendly biomaterial – a review on recent modifications and applications.

- International Journal of Biological Macromolecules*, 150, 1072-1083.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.113>
- Bandosz, T. (2006). Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation. 298, 500-503.
- BARROS, F. D., & LICCO, E. A. (2007). Graxaria e a geração de odores. *Revista Nacional da Carne*, 31 122-133.
- Bee, S.-L., & Hamid, Z. A. A. (2020). Hydroxyapatite derived from food industry bio-wastes: Syntheses, properties and its potential multifunctional applications. *Ceramics International*. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.103>
- Bi, S., Hu, S., Zhou, Z., Kong, M., Liu, Y., Feng, C., Cheng, X., & Chen, X. (2018). The green and stable dissolving system based on KOH/urea for homogeneous chemical modification of chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules*, 120, 1103-1110. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.08.150>
- Bonilla, F., Chouljenko, A., Reyes, V., Bechtel, P. J., King, J. M., & Sathivel, S. (2018). Impact of chitosan application technique on refrigerated catfish fillet quality. *LWT*, 90, 277-282. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.12.010>
- Borja-Urzola, A. d. C., García-Gómez, R. S., Flores, R., & Durán-Domínguez-de-Bazúa, M. d. C. (2020). Chitosan from shrimp residues with a saturated solution of calcium chloride in methanol and water. *Carbohydrate Research*, 497, 108116. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carres.2020.108116>
- BRADESCO, D. d. P. e. E. E. (2019). *Pecuária*.
- Brasil, M. d. s. (1965). Decreto nº 55871, de 26 de março de 1965. In: D.O.U. - Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 09 de abril de 1965.
- Brunton, P. A., Davies, R. P. W., Burke, J. L., Smith, A., Aggeli, A., Brookes, S. J., & Kirkham, J. (2013). Treatment of early caries lesions using biomimetic self-assembling peptides – a clinical safety trial. *British Dental Journal*, 215(4), E6-E6. <https://doi.org/10.1038/sj.bdj.2013.741>
- Cabrini, T. M. B., Barboza, C. A. M., Skinner, V. B., Hauser-Davis, R. A., Rocha, R. C., Saint'Pierre, T. D., Valentin, J. L., & Cardoso, R. S. (2017). Heavy metal contamination in sandy beach macrofauna communities from the Rio de Janeiro coast, Southeastern Brazil. *Environmental Pollution*, 221, 116-129. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.11.053>
- Chagas, P. M. B., Caetano, A. A., Tireli, A. A., Cesar, P. H. S., Corrêa, A. D., & Guimarães, I. d. R. (2019). Use of an Environmental Pollutant From Hexavalent Chromium Removal as a Green Catalyst in The Fenton Process. *Scientific Reports*, 9(1), 12819. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-49196-9>
- Chagas, P. M. B., Torres, J. A., Silva, M. C., & Corrêa, A. D. (2015). Immobilized soybean hull peroxidase for the oxidation of phenolic compounds in coffee processing wastewater. *International Journal of Biological Macromolecules*, 81, 568-575. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.08.061>
- Chai, W. S., Cheun, J. Y., Kumar, P. S., Mubashir, M., Majeed, Z., Banat, F., Ho, S.-H., & Show, P. L. (2021). A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application. *Journal of Cleaner Production*, 296, 126589. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126589>
- Chang, H.-q., Wang, Q.-z., Li, Z.-j., Wu, J., Xu, X.-f., & Shi, Z.-y. (2020). The effects of calcium combined with chitosan amendment on the bioavailability of exogenous Pb in calcareous soil. *Journal of Integrative Agriculture*, 19(5), 1375-1386. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S2095-3119\(19\)62861-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S2095-3119(19)62861-3)
- Charmas, B. (2013). TG and DSC studies of bone tissue: Effects of osteoporosis. *Thermochimica Acta*, 573, 73-81. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.08.032>

- Chen, X., Dai, Y., Fan, J., Xu, X., & Cao, X. (2021). Application of iron-biochar composite in topsoil for simultaneous remediation of chromium-contaminated soil and groundwater: Immobilization mechanism and long-term stability. *Journal of Hazardous Materials*, 405, 124226. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124226>
- Chew, K. W., Chia, S. R., Chia, W. Y., Cheah, W. Y., Munawaroh, H. S. H., & Ong, W.-J. (2021). Abatement of hazardous materials and biomass waste via pyrolysis and copyrolysis for environmental sustainability and circular economy. *Environmental Pollution*, 278, 116836. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116836>
- Chua, S. F., Nouri, A., Ang, W. L., Mahmoudi, E., Mohammad, A. W., Benamor, A., & Ba-Abbad, M. (2021). The emergence of multifunctional adsorbents and their role in environmental remediation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104793. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104793>
- Corazzari, I., Nisticò, R., Turci, F., Faga, M. G., Franzoso, F., Tabasso, S., & Magnacca, G. (2015). Advanced physico-chemical characterization of chitosan by means of TGA coupled on-line with FTIR and GCMS: Thermal degradation and water adsorption capacity. *Polymer Degradation and Stability*, 112, 1-9. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.12.006>
- CORREA, J., NOVOTNY, E., MADARI, S., & HIGARASHI, M. (2010). *Produção de Biochar a partir de ossos suínos* 3^a International Biochar Conference,
- Cui, M., Wu, Z., Huang, R., Qi, W., Su, R., & He, Z. (2018). Integrating chromium-based ceramic and acid catalysis to convert glucose into 5-hydroxymethylfurfural. *Renewable Energy*, 125, 327-333. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.02.085>
- Dias, C. A., Costa, A. S. V. d., Guedes, G. R., Umbelino, G. J. d. M., Sousa, L. G. d., Alves, J. H., & Silva, T. G. M. (2018). Impactos do rompimento da barragem de Mariana na qualidade da água do rio Doce. *Revista Espinhaço | UFVJM; Revista Espinhaço #12DO - 10.5281/zenodo.3952940*.
- Dobrovolskaya, I., Yudin, V., Popryadukhin, P., & Ivan'kova, E. (2018). *Polymer scaffolds for tissue engineering*.
- Dorozhkin, S. V. (2013). A detailed history of calcium orthophosphates from 1770s till 1950. *Materials Science and Engineering: C*, 33(6), 3085-3110. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.04.002>
- Downie, A., Crosky, A., & Munroe, P. (2009). Physical Properties of Biochar. In *Biochar for Environmental Management: Science and Technology* (pp. 13-32).
- Drouet, C. (2015). A comprehensive guide to experimental and predicted thermodynamic properties of phosphate apatite minerals in view of applicative purposes. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 81, 143-159. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jct.2014.09.012>
- El-Lateef, H. M. A., Al-Omair, M. A., Touny, A. H., & Saleh, M. M. (2019). Enhanced adsorption and removal of urea from aqueous solutions using eco-friendly iron phosphate nanoparticles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(1), 102939. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102939>
- Elkady, M., Shokry, H., & Hamad, H. (2018). Microwave-Assisted Synthesis of Magnetic Hydroxyapatite for Removal of Heavy Metals from Groundwater [<https://doi.org/10.1002/ceat.201600631>]. *Chemical Engineering & Technology*, 41(3), 553-562. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/ceat.201600631>
- FAO. (2020). The State of World Fisheries and Aquaculture 2020. In brief. Sustainability in action. Rome. *FAO*.

- Farinelli, G., Di Luca, A., Kaila, V. R. I., MacLachlan, M. J., & Tiraferri, A. (2021). Fe-chitosan complexes for oxidative degradation of emerging contaminants in water: Structure, activity, and reaction mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, *408*, 124662. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124662>
- Ferreira, A., Kunh, S. S., Cremonez, P. A., Dieter, J., Teleken, J. G., Sampaio, S. C., & Kunh, P. D. (2018). Brazilian poultry activity waste: Destinations and energetic potential. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *81*, 3081-3089. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.078>
- Figueiredo, M., Fernando, A., Martins, G., Freitas, J., Judas, F., & Figueiredo, H. (2010). Effect of the calcination temperature on the composition and microstructure of hydroxyapatite derived from human and animal bone. *Ceramics International*, *36*(8), 2383-2393. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.07.016>
- Forum, W. E. (2015). Mining & Metals in a Sustainable World 2050. In.
- Freitas, L. C., Barbosa, J. R., da Costa, A. L. C., Bezerra, F. W. F., Pinto, R. H. H., & Carvalho Junior, R. N. d. (2021). From waste to sustainable industry: How can agro-industrial wastes help in the development of new products? *Resources, Conservation and Recycling*, *169*, 105466. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105466>
- Freundlich, H. (1907). Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, *57U*(1), 385-470. <https://doi.org/doi:10.1515/zpch-1907-5723>
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, *92*(3), 407-418. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
- Gieroba, B., Przekora, A., Kalisz, G., Kazimierczak, P., Song, C. L., Wojcik, M., Ginalska, G., Kazarian, S. G., & Sroka-Bartnicka, A. (2021). Collagen maturity and mineralization in mesenchymal stem cells cultured on the hydroxyapatite-based bone scaffold analyzed by ATR-FTIR spectroscopic imaging. *Materials Science and Engineering: C*, *119*, 111634. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111634>
- González-López, M. E., Pérez-Fonseca, A. A., Arellano, M., Gómez, C., & Robledo-Ortiz, J. R. (2020). Fixed-bed adsorption of Cr(VI) onto chitosan supported on highly porous composites. *Environmental Technology & Innovation*, *19*, 100824. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100824>
- Gorski, J. P., Franz, N. T., Pernoud, D., Keightley, A., Eyre, D. R., & Oxford, J. T. (2021). A repeated triple lysine motif anchors complexes containing bone sialoprotein and the type XI collagen A1 chain involved in bone mineralization. *Journal of Biological Chemistry*, *296*, 100436. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jbc.2021.100436>
- Gylienė, O., Binkienė, R., Baranauskas, M., Mordas, G., Plauškaitė, K., & Ulevičius, V. (2014). Influence of dissolved oxygen on Fe(II) and Fe(III) sorption onto chitosan. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *461*, 151-157. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.07.027>
- Haldar, D., Duarah, P., & Purkait, M. K. (2020). MOFs for the treatment of arsenic, fluoride and iron contaminated drinking water: A review. *Chemosphere*, *251*, 126388. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126388>
- Hua, C., Zhang, R., Bai, F., Lu, P., & Liang, X. (2017). Removal of chromium (VI) from aqueous solutions using quaternized chitosan microspheres. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, *25*(2), 153-158. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cjche.2016.08.024>

- Huang, W.-H., Lee, D.-J., & Huang, C. (2021). Modification on biochars for applications: A research update. *Bioresource Technology*, 319, 124100. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124100>
- Iriarte-Velasco, U., Sierra, I., Zudaire, L., & Ayastuy, J. L. (2016). Preparation of a porous biochar from the acid activation of pork bones. *Food and Bioproducts Processing*, 98, 341-353. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fbp.2016.03.003>
- Ivanets, A. I., Kitikova, N. V., Shashkova, I. L., Roshchina, M. Y., Srivastava, V., & Sillanpää, M. (2019). Adsorption performance of hydroxyapatite with different crystalline and porous structure towards metal ions in multicomponent solution. *Journal of Water Process Engineering*, 32, 100963. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100963>
- Jorge Gonçalves, F., Alves Gurgel, L. V., Catone Soares, L., Simões Teodoro, F., Dias Ferreira, G. M., Coelho, Y. L., Mendes da Silva, L. H., Prim, D., & Gil, L. F. (2021). Application of pyridine-modified chitosan derivative for simultaneous adsorption of Cu(II) and oxyanions of Cr(VI) from aqueous solution. *Journal of Environmental Management*, 282, 111939. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.111939>
- Kamran, U., & Park, S.-J. (2020). Tuning ratios of KOH and NaOH on acetic acid-mediated chitosan-based porous carbons for improving their textural features and CO₂ uptakes. *Journal of CO₂ Utilization*, 40, 101212. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101212>
- Kanokpreechawut, P., Pitakchatwong, C., Matsumoto, M., Sereemasapun, A., Honsawek, S., & Chirachanchai, S. (2019). Incorporation of chitosan whisker and hydroxyapatite: A synergistic approach to reinforce chitosan/ Poly(ethylene glycol) gel. *Polymer Degradation and Stability*, 164, 198-205. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.02.029>
- Karuppanan, S. K., Dowlath, M. J. H., Raiyaan, G. I. D., Rajadesingu, S., & Arunachalam, K. D. (2021). Chapter Five - Application of poultry industry waste in producing value-added products—A review. In C. M. Hussain (Ed.), *Concepts of Advanced Zero Waste Tools* (pp. 91-121). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822183-9.00005-2>
- Kasprzyk, M., Czerwionka, K., & Gajewska, M. (2021). Waste materials assessment for phosphorus adsorption toward sustainable application in circular economy. *Resources, Conservation and Recycling*, 168, 105335. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105335>
- Kerur, S. S., Bandekar, S., Hanagadakar, M. S., Nandi, S. S., Ratnamala, G. M., & Hegde, P. G. (2021). Removal of hexavalent Chromium-Industry treated water and Wastewater: A review. *Materials Today: Proceedings*, 42, 1112-1121. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.492>
- Khatri, N., Tyagi, S., & Rawtani, D. (2017). Recent strategies for the removal of iron from water: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 19, 291-304. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.08.015>
- Kloster, G. A., Valiente, M., Marcovich, N. E., & Mosiewicki, M. A. (2020). Adsorption of arsenic onto films based on chitosan and chitosan/nano-iron oxide. *International Journal of Biological Macromolecules*, 165, 1286-1295. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.09.244>
- Komoto, D., Furuike, T., & Tamura, H. (2019). Preparation of polyelectrolyte complex gel of sodium alginate with chitosan using basic solution of chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules*, 126, 54-59. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.12.195>

- Kumar, V., & Dwivedi, S. K. (2021). A review on accessible techniques for removal of hexavalent Chromium and divalent Nickel from industrial wastewater: Recent research and future outlook. *Journal of Cleaner Production*, 295, 126229. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126229>
- Langmuir, I. (1918). THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361-1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- Legan, L., Leskovar, T., Črešnar, M., Cavalli, F., Innocenti, D., & Ropret, P. (2020). Non-invasive reflection FTIR characterization of archaeological burnt bones: Reference database and case studies. *Journal of Cultural Heritage*, 41, 13-26. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.culher.2019.07.006>
- Lopes, I. S., Michelon, M., Duarte, L. G. R., Prediger, P., Cunha, R. L., & Picone, C. S. F. (2021). Effect of chitosan structure modification and complexation to whey protein isolate on oil/water interface stabilization. *Chemical Engineering Science*, 230, 116124. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116124>
- Lozano, L. F., Peña-Rico, M. A., Heredia, A., Ocotlán-Flores, J., Gómez-Cortés, A., Velázquez, R., Belío, I. A., & Bucio, L. (2003). Thermal analysis study of human bone. *Journal of Materials Science*, 38(23), 4777-4782. <https://doi.org/10.1023/A:1027483220584>
- Lu, Z., Cheng, Y., Ma, D., Liang, H., Wang, X., Yang, L., & Yang, Z. (2021). Substitution of Fe in hydroxyapatite as an efficient single-atom catalyst for oxygen reduction reaction in biofuel cells: A first-principles study. *Applied Surface Science*, 539, 148233. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148233>
- Lyu, H., Tang, J., Cui, M., Gao, B., & Shen, B. (2020). Biochar/iron (BC/Fe) composites for soil and groundwater remediation: Synthesis, applications, and mechanisms. *Chemosphere*, 246, 125609. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125609>
- Malavolta, E. (1994). *Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados: mitos, mistificação e fatos*. ProduQuímica.
- Matrapazi, V. K., & Zabaniotou, A. (2020). Experimental and feasibility study of spent coffee grounds upscaling via pyrolysis towards proposing an eco-social innovation circular economy solution. *Science of The Total Environment*, 718, 137316. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137316>
- Mauricio-Sánchez, R. A., Salazar, R., Luna-Bárceñas, J. G., & Mendoza-Galván, A. (2018). FTIR spectroscopy studies on the spontaneous neutralization of chitosan acetate films by moisture conditioning. *Vibrational Spectroscopy*, 94, 1-6. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2017.10.005>
- Medellín-Castillo, N. A., Cruz-Briano, S. A., Leyva-Ramos, R., Moreno-Piraján, J. C., Torres-Dosal, A., Giraldo-Gutiérrez, L., Labrada-Delgado, G. J., Pérez, R. O., Rodríguez-Estupiñan, J. P., Reyes Lopez, S. Y., & Berber Mendoza, M. S. (2020). Use of bone char prepared from an invasive species, pleco fish (*Pterygoplichthys* spp.), to remove fluoride and Cadmium(II) in water. *Journal of Environmental Management*, 256, 109956. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109956>
- Melo, A. P. P. d. (2016). Tratamento de efluente de indústria galvânica utilizando a planta *Pereskia aculeata* miller no processo de coagulação / floculação. In (pp. 59). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco.
- Nascimento Júnior, A. L. d., Souza, L. d. S., Paiva, A. d. Q., Souza, L. D., Souza-Filho, L. F., Fernandes Filho, E. I., Schaefer, C. E. G. R., Santos, J. A. G., Bomfim, M. R., Silva, E. F. d., Fernandes, A. C. O., & Xavier, F. A. d. S. (2021). Concentration and

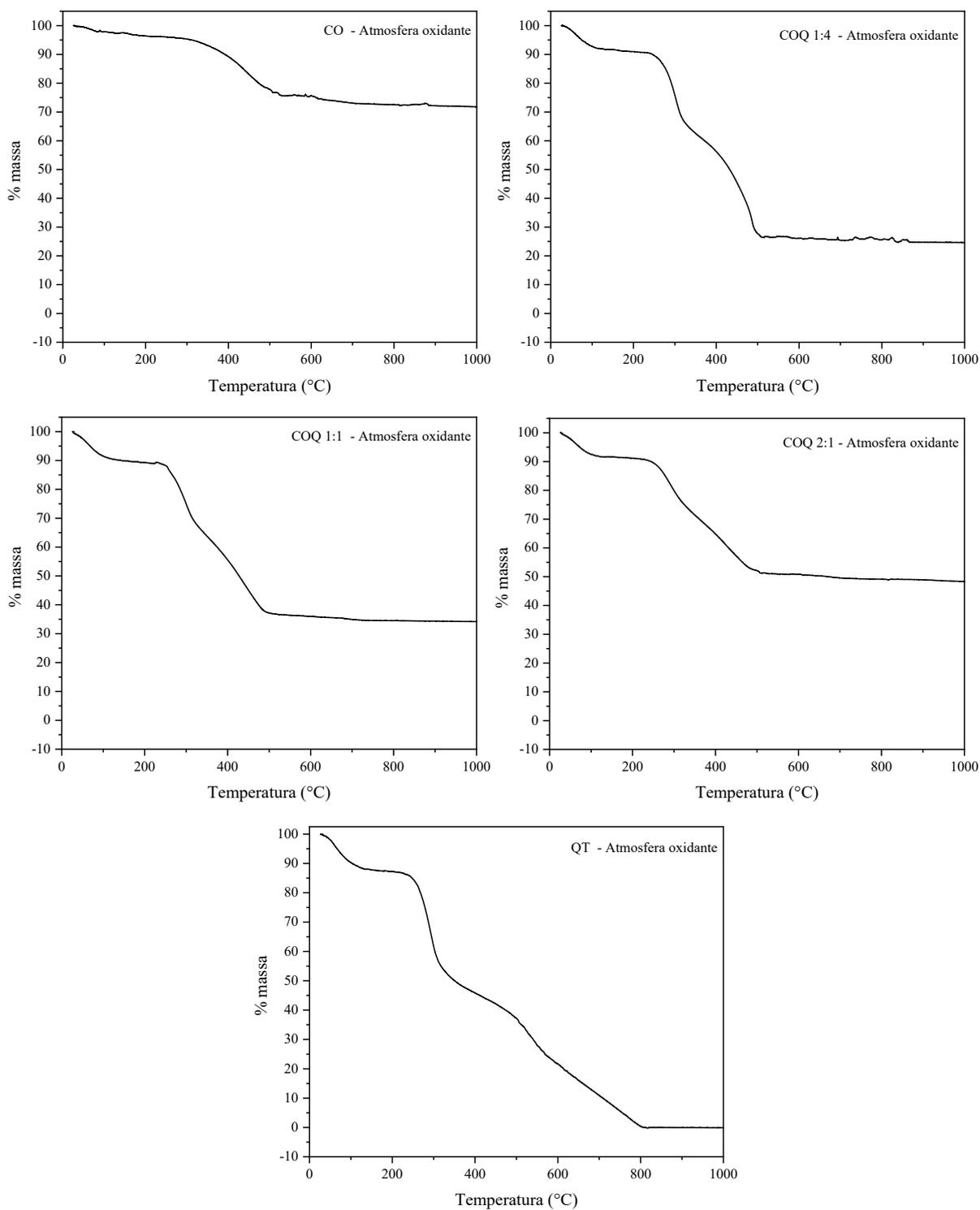
- variability of soil trace elements in an agricultural area in a semiarid region of the Irecê Plateau, Bahia, Brazil. *Geoderma Regional*, 24, e00351. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.geodrs.2020.e00351>
- Nascimento, R. F. d., Lima, A. C. A. d., Vidal, C. B., Melo, D. d. Q., & Raulino, G. S. C. (2014). *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais* (I. Universitária, Ed.). NBR 10004 (2004). Resíduos Sólidos – Classificação. In. Associação Brasileira De Normas Técnicas.
- Negm, N. A., Hefni, H. H. H., Abd-Elaal, A. A. A., Badr, E. A., & Abou Kana, M. T. H. (2020). Advancement on modification of chitosan biopolymer and its potential applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 152, 681-702. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.196>
- Ngah, W. S. W., Ab Ghani, S., & Kamari, A. (2005). Adsorption behaviour of Fe(II) and Fe(III) ions in aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads. *Bioresource Technology*, 96(4), 443-450. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.05.022>
- Pal, P., Pal, A., Nakashima, K., & Yadav, B. K. (2021). Applications of chitosan in environmental remediation: A review. *Chemosphere*, 266, 128934. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128934>
- Pap, S., Kirk, C., Bremner, B., Turk Sekulic, M., Shearer, L., Gibb, S. W., & Taggart, M. A. (2020). Low-cost chitosan-calcite adsorbent development for potential phosphate removal and recovery from wastewater effluent. *Water Research*, 173, 115573. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115573>
- Patel, S., Han, J., Qiu, W., & Gao, W. (2015). Synthesis and characterisation of mesoporous bone char obtained by pyrolysis of animal bones, for environmental application. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(4, Part A), 2368-2377. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.07.031>
- Piccirillo, C., Moreira, I. S., Novais, R. M., Fernandes, A. J. S., Pullar, R. C., & Castro, P. M. L. (2017). Biphasic apatite-carbon materials derived from pyrolysed fish bones for effective adsorption of persistent pollutants and heavy metals. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(5), 4884-4894. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.09.010>
- Prasad, S., Yadav, K. K., Kumar, S., Gupta, N., Cabral-Pinto, M. M. S., Rezanía, S., Radwan, N., & Alam, J. (2021). Chromium contamination and effect on environmental health and its remediation: A sustainable approaches. *Journal of Environmental Management*, 285, 112174. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112174>
- Priyadarshini, S., & Brar, J. K. (2020). Biofortification of chromium in fenugreek seeds. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 61, 126521. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2020.126521>
- Puente, C., Sánchez-Domínguez, M., Brosseau, C. L., & López, I. (2021). Silver-chitosan and gold-chitosan substrates for surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS): Effect of nanoparticle morphology on SERS performance. *Materials Chemistry and Physics*, 260, 124107. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124107>
- Qambrani, N. A., Rahman, M. M., Won, S., Shim, S., & Ra, C. (2017). Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 79, 255-273. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.057>
- Rabelo, M. H. S., Silva, E. K., & Peres, A. d. P. (2014). Análise de Modos e Efeitos de Falha na avaliação dos impactos ambientais provenientes do abate animal. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, 19, 79-86.

- Rajapaksha, A. U., Alam, M. S., Chen, N., Alessi, D. S., Igalavithana, A. D., Tsang, D. C. W., & Ok, Y. S. (2018). Removal of hexavalent chromium in aqueous solutions using biochar: Chemical and spectroscopic investigations. *Science of The Total Environment*, 625, 1567-1573. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.195>
- Rajapaksha, A. U., Chen, S. S., Tsang, D. C. W., Zhang, M., Vithanage, M., Mandal, S., Gao, B., Bolan, N. S., & Ok, Y. S. (2016). Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: Potential and implication of biochar modification. *Chemosphere*, 148, 276-291. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.043>
- Rath, N. C., Huff, G. R., Huff, W. E., & Balog, J. M. (2000). Factors Regulating Bone Maturity and Strength in Poultry. *Poultry science*, 79, 1024-1032. <https://doi.org/10.1093/ps/79.7.1024>
- Redlich, O., & Peterson, D. L. (1959). A Useful Adsorption Isotherm. *The Journal of Physical Chemistry*, 63(6), 1024-1024. <https://doi.org/10.1021/j150576a611>
- Rodríguez-Seijo, A., Vega, F. A., & Arenas-Lago, D. (2020). Assessment of iron-based and calcium-phosphate nanomaterials for immobilisation of potentially toxic elements in soils from a shooting range berm. *Journal of Environmental Management*, 267, 110640. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110640>
- Rojas-Mayorga, C. K., Silvestre-Albero, J., Aguayo-Villarreal, I. A., Mendoza-Castillo, D. I., & Bonilla-Petriciolet, A. (2015). A new synthesis route for bone chars using CO₂ atmosphere and their application as fluoride adsorbents [Article]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 209, 38-44. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.09.002>
- Ruthven, D. M. (1984). *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley and Sons, Inc.
- Sabater González, M. (2019). Skeletal Cartilage and Bone Formation, Composition, and Function in Small Mammals, Birds, and Reptiles. *Veterinary Clinics of North America: Exotic Animal Practice*, 22(2), 123-134. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cvex.2019.01.001>
- Saes, B. M., & Bisht, A. (2020). Iron ore peripheries in the extractive boom: A comparison between mining conflicts in India and Brazil. *The Extractive Industries and Society*, 7(4), 1567-1578. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.exis.2020.09.010>
- Salama, A. (2021). Recent progress in preparation and applications of chitosan/calcium phosphate composite materials. *International Journal of Biological Macromolecules*, 178, 240-252. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.02.143>
- Shahid, M., Shamshad, S., Rafiq, M., Khalid, S., Bibi, I., Niazi, N. K., Dumat, C., & Rashid, M. I. (2017). Chromium speciation, bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system: A review. *Chemosphere*, 178, 513-533. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.074>
- Sips, R. (1948). On the Structure of a Catalyst Surface. *The Journal of Chemical Physics*, 16(5), 490-495. <https://doi.org/10.1063/1.1746922>
- Soliman, N. K., & Moustafa, A. F. (2020). Industrial solid waste for heavy metals adsorption features and challenges; a review. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(5), 10235-10253. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.07.045>
- Soltani, R., Safari, M., Maleki, A., Rezaee, R., Teymouri, P., Hashemi, S., Ghanbari, R., & Zandsalimi, Y. (2018). Preparation of Chitosan/Bone Char/Fe₃O₄ Nanocomposite for Adsorption of Hexavalent Chromium in Aquatic Environments. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 43, 5799-5808.
- Tang, L., Shen, Z., Duan, X., Wang, Z., Wu, Y., Shao, X., Song, X., Hu, S., & Li, Z. (2019). Evaluating the potential of charred bone as P hotspot assisted by phosphate-

- solubilizing bacteria. *Science of The Total Environment*, 696, 133965. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133965>
- Teixeira, L., Brasileiro, J., Jr, M., Cordeiro, P., Rocha, S., & Costa, A. (2006). Determinação espectrofotométrica simultânea de cobre e ferro em álcool etílico combustível com reagentes derivados da ferroína. *Quimica Nova - QUIM NOVA*, 29. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000400020>
- Tomyn, S., Shylin, S. I., Bykov, D., Ksenofontov, V., Gumienna-Kontecka, E., Bon, V., & Fritsky, I. O. (2017). Indefinitely stable iron(IV) cage complexes formed in water by air oxidation [10.1038/ncomms14099]. *Nat. Commun.*, 8, 14099. <https://doi.org/10.1038/ncomms14099>
- Trakoolwannachai, V., Kheolamai, P., & Ummartyotin, S. (2019). Development of hydroxyapatite from eggshell waste and a chitosan-based composite: In vitro behavior of human osteoblast-like cell (Saos-2) cultures. *International Journal of Biological Macromolecules*, 134, 557-564. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.05.004>
- Upadhyay, U., Sreedhar, I., Singh, S. A., Patel, C. M., & Anitha, K. L. (2021). Recent advances in heavy metal removal by chitosan based adsorbents. *Carbohydrate Polymers*, 251, 117000. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117000>
- van Hoesel, A., Reidsma, F. H., van Os, B. J. H., Megens, L., & Braadbaart, F. (2019). Combusted bone: Physical and chemical changes of bone during laboratory simulated heating under oxidising conditions and their relevance for the study of ancient fire use. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 28, 102033. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2019.102033>
- Varun, T., Senani, S., Jayapal, N., Chikkerur, J., Roy, S., Tekulapally, V., Gautam, M., & Kumar, N. (2017). Extraction of chitosan and its oligomers from shrimp shell waste, their characterization and antimicrobial effect. *Veterinary World*, 10, 170-175. <https://doi.org/10.14202/vetworld.2017.170-175>
- Vo, P. T., Nguyen, H. T., Trinh, H. T., Nguyen, V. M., Le, A.-T., Huy, T. Q., & Nguyen, T. T. (2021). The nitrogen slow-release fertilizer based on urea incorporating chitosan and poly(vinyl alcohol) blend. *Environmental Technology & Innovation*, 101528. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101528>
- Wang, M., Liu, Y., Yao, Y., Han, L., & Liu, X. (2020). Comparative evaluation of bone chars derived from bovine parts: Physicochemical properties and copper sorption behavior. *Science of The Total Environment*, 700, 134470. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134470>
- Weißpflog, J., Boldt, R., Kohn, B., Scheler, U., Jehnichen, D., Tyrpekl, V., & Schwarz, S. (2020). Investigation of mechanisms for simultaneous adsorption of iron and sulfate ions onto chitosan with formation of orthorhombic structures. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 592, 124575. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124575>
- Weißpflog, J., Vehlow, D., Müller, M., Kohn, B., Scheler, U., Boye, S., & Schwarz, S. (2021). Characterization of chitosan with different degree of deacetylation and equal viscosity in dissolved and solid state – Insights by various complimentary methods. *International Journal of Biological Macromolecules*, 171, 242-261. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.01.010>
- Whyte, H. E., Loubar, K., Awad, S., & Tazerout, M. (2015). Pyrolytic oil production by catalytic pyrolysis of refuse-derived fuels: Investigation of low cost catalysts. *Fuel Processing Technology*, 140, 32-38. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.08.022>

- Wu, B., Amelung, W., Xing, Y., Bol, R., & Berns, A. E. (2019). Iron cycling and isotope fractionation in terrestrial ecosystems. *Earth-Science Reviews*, 190, 323-352. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2018.12.012>
- Wu, L., Mendoza-Garcia, A., Li, Q., & Sun, S. (2016). Organic Phase Syntheses of Magnetic Nanoparticles and Their Applications. *Chemical Reviews*, 116(18), 10473-10512. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00687>
- Xiao, F., Cheng, J., Cao, W., Yang, C., Chen, J., & Luo, Z. (2019). Removal of heavy metals from aqueous solution using chitosan-combined magnetic biochars. *Journal of Colloid and Interface Science*, 540, 579-584. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.01.068>
- Xiao, W., Jiang, X., Liu, X., Zhou, W., Garba, Z. N., Lawan, I., Wang, L., & Yuan, Z. (2020). Adsorption of organic dyes from wastewater by metal-doped porous carbon materials. *Journal of Cleaner Production*, 124773. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124773>
- Xiao, X., Chen, B., Chen, Z., Zhu, L., & Schnoor, J. L. (2018). Insight into Multiple and Multilevel Structures of Biochars and Their Potential Environmental Applications: A Critical Review. *Environmental science & technology*, 52(9), 5027-5047. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b06487>
- Yaashikaa, P. R., Kumar, P. S., Varjani, S., & Saravanan, A. (2020). A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy. *Biotechnology Reports*, 28, e00570. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.btre.2020.e00570>
- Yu, Y., Xu, Z., Xu, X., Zhao, L., Qiu, H., & Cao, X. (2021). Synergistic role of bulk carbon and iron minerals inherent in the sludge-derived biochar for As(V) immobilization. *Chemical Engineering Journal*, 417, 129183. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129183>
- Zhou, X., Zeng, Z., Zeng, G., Lai, C., Xiao, R., Liu, S., Huang, D., Qin, L., Liu, X., Li, B., Yi, H., Fu, Y., Li, L., & Wang, Z. (2020). Persulfate activation by swine bone char-derived hierarchical porous carbon: Multiple mechanism system for organic pollutant degradation in aqueous media. *Chemical Engineering Journal*, 383, 123091. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123091>
- Çeçen, F., & Aktas, Ö. (2012). *Activated carbon for water and wastewater treatment : integration of adsorption and biological treatment*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

9. APÊNDICE A – Termogramas dos materiais sintetizados (TG) em atmosfera oxidante.



Fonte: Da autora (2021).

10. APÊNDICE B – Avaliação estatística e ranqueamento do ajuste dos modelos cinéticos e isotérmicos aos dados experimentais na adsorção de Cr(VI).

Tabela 15 – Avaliação estatística e ranqueamento do ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais na adsorção de Cr(VI)

COQ 1:4						
Modelo	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5	AICc
Pseudo-segunda ordem	1	1	1	1	1	-24,290
Pseudo-primeira ordem	1	1	1	1	1	-24,235
COQ 1:1						
Modelo	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5	AICc
Pseudo-primeira ordem	1	1	1	1	1	-36,361
Pseudo-primeira ordem	1	1	1	1	1	-34,512
COQ 2:1						
Modelo	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5	AICc
Pseudo-primeira ordem	1	1	1	1	1	-22,854
Pseudo-primeira ordem	1	1	1	1	1	-18,920

Legenda: Para os testes, 0 indica que o modelo falhou no teste; 1 indica que o modelo foi considerado estatisticamente satisfatório (95% de confiança).

Fonte: Da autora (2021).

Tabela 16 – Avaliação estatística e ranqueamento do ajuste dos modelos isotérmicos aos dados experimentais na adsorção de Cr(VI)

COQ 1:4						
Modelo	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5	AICc
Langmuir	1	1	1	1	1	24,314
Sips	1	1	1	1	1	26,431
Redlich-Perterson	1	1	1	1	1	28,514
Freundlich	1	1	1	1	1	33,536
COQ 1:1						
Modelo	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5	AICc
Langmuir	1	1	1	1	1	16,550
Redlich-Perterson	1	1	1	0	1	20,182
Sips	1	1	1	1	1	20,743
Freundlich	1	1	1	1	1	28,081
COQ 2:1						
Modelo	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5	AICc
Sips	1	1	1	1	1	7,076
Redlich-Perterson	1	1	1	1	1	11,035
Langmuir	1	1	1	1	1	11,851
Freundlich	1	1	1	1	1	24,310

Legenda: Para os testes, 0 indica que o modelo falhou no teste; 1 indica que o modelo foi considerado estatisticamente satisfatório (95% de confiança).

Fonte: Da autora (2021).

11. APÊNDICE C – Avaliação estatística e ranqueamento do ajuste dos modelos cinéticos e isotérmicos aos dados experimentais na adsorção de Fe(II).

Tabela 17 – Avaliação estatística e ranqueamento do ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais na adsorção de Fe(II).

CO						
Modelo	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5	AICc
Pseudo-segunda ordem	1	1	1	1	1	0,834
Pseudo-primeira ordem	1	1	1	1	1	11,915
COQ 1:4						
Modelo	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5	AICc
Pseudo-segunda ordem	1	1	1	1	1	-9,790
Pseudo-primeira ordem	0	1	1	1	1	1,644
COQ 1:1						
Modelo	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5	AICc
Pseudo-segunda ordem	1	1	1	1	1	2,258
Pseudo-primeira ordem	1	1	1	1	1	4,843
COQ 2:1						
Modelo	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5	AICc
Pseudo-segunda ordem	1	1	1	1	1	-2,680
Pseudo-primeira ordem	1	1	1	1	1	1,372

Legenda: Para os testes, 0 indica que o modelo falhou no teste; 1 indica que o modelo foi considerado estatisticamente satisfatório (95% de confiança).

Fonte: Da autora (2021).

Tabela 18 – Avaliação estatística e ranqueamento do ajuste dos modelos isotérmicos aos dados experimentais na adsorção de Fe(II).

CO						
Modelo	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5	AICc
Langmuir	1	1	1	1	1	32,420
Sips	1	1	1	1	1	32,248
Redlich-Perterson	1	1	1	1	1	36,024
Freundlich	1	1	1	1	1	50,903
COQ 1:4						
Modelo	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5	AICc
Freundlich	1	1	1	1	1	32,896
Redlich-Perterson	1	1	1	0	1	37,096
Langmuir	1	1	1	1	1	40,333
Sips	0	1	1	0	0	56,227
COQ 1:1						
Modelo	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5	AICc
Freundlich	1	1	1	1	1	13,430
Sips	1	1	1	0	1	14,010
Redlich-Perterson	1	1	1	1	1	14,044
Langmuir	1	1	0	1	1	15,105
COQ 2:1						
Modelo	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5	AICc
Langmuir	1	1	1	1	1	6,818
Sips	1	1	1	1	1	9,213
Redlich-Perterson	1	1	1	1	1	9,521
Freundlich	1	1	1	1	1	14,063

Legenda: Para os testes, 0 indica que o modelo falhou no teste; 1 indica que o modelo foi considerado estatisticamente satisfatório (95% de confiança).

Fonte: Da autora (2021).