

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL

ELLEN JESSICA MONTEIRO PEREIRA

REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE SOLUÇÃO AQUOSA USANDO BIOCHAR E
BIOMASSA SECA DE PLANTA AQUÁTICA

VOLTA REDONDA

2020

ELLEN JESSICA MONTEIRO PEREIRA

REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE SOLUÇÃO AQUOSA USANDO BIOCHAR E
BIOMASSA SECA DE PLANTA AQUÁTICA

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental
da Universidade Federal Fluminense,
como requisito parcial à obtenção do título
de Mestre em Tecnologia Ambiental

Orientadora: Profa. D.Sc. Fabiana Soares dos Santos

Co-Orientador: Prof. D.Sc. Gilmar Clemente Silva

Volta Redonda, RJ
2020

P436

Pereira, Ellen Jessica Monteiro, - ,

Remoção de metais pesados de solução aquosa usando biochar e biomassa seca de planta aquática / Ellen Jessica Monteiro Pereira.
– Volta Redonda, RJ: 2020.

97 f. : il. color.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Fabiana Soares dos Santos.

Co-orientadores: Prof^o. Dr^o. Gilmar Clemente Silva.

Bibliotecária responsável: Roberta Campos - CRB7/6067

ELLEN JESSICA MONTEIRO PEREIRA

**REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE SOLUÇÃO AQUOSA USANDO
BIOCHAR E BIOMASSA SECA DE PLANTA AQUÁTICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Tecnologia Ambiental.

Aprovada em 04 de fevereiro de 2020.

BANCA EXAMINADORA

Fabiana Soares dos Santos

Profa. Dra. Fabiana Soares dos Santos – UFF
Orientadora

Mendelssolm Kister de Pietre

Prof. Dr. Mendelssolm Kister de Pietre - UFF

Ana Carolina Dornelas Rodrigues Rocha

Profa. Dra. Ana Carolina Dornelas Rodrigues Rocha - UniFOA

Volta Redonda

2020

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela vida e a possibilidade de empreender esse caminho evolutivo, por propiciar tantas oportunidades de estudos e por colocar em meu caminho pessoas amigas e preciosas;

À MINHA FAMÍLIA, especialmente ao meu marido pelo incentivo e paciência comigo e à minha filha, que mesmo sendo tão pequena possuir tamanha compreensão quando não pude dar muita atenção. Ao meu irmão e parentes que, mesmo estando a alguns quilômetros de distância, se mantiveram incansáveis em suas manifestações de apoio e carinho.

À MINHA MÃE, minha avó e meu avô que sempre me apoiaram e incentivaram em tudo na vida.

AOS AMIGOS de Mestrado que compartilharam comigo esses momentos de aprendizado. Rimos, choramos e nos ajudamos mutuamente.

À MINHA ORIENTADORA, um agradecimento carinhoso por todos os momentos de paciência, compreensão e competência.

Aos demais funcionários da Universidade Federal Fluminense, principalmente os técnicos do laboratório, que de alguma forma contribuíram par realização deste trabalho.

RESUMO

O lançamento de efluentes não tratados contendo metais pesados, em corpos hídricos, tem se tornado um grande problema ambiental, pois os metais pesados são extremamente tóxicos e podem causar sérios danos à saúde da população. Diversas tecnologias ao longo dos anos foram desenvolvidas para remover metais pesados de soluções aquosas, porém em sua maioria são caras, pouco eficientes e as vezes geram resíduos secundários. O biochar, que consiste na degradação da biomassa através da pirólise, caracterizado pelo aquecimento da biomassa a temperaturas relativamente baixas ($< 700\text{ }^{\circ}\text{C}$), na ausência de oxigênio, surge como uma alternativa a essas tecnologias. O presente estudo objetivou analisar o potencial do biochar e da biomassa seca de *Pistia stratiotes* na remoção de Cd e Cu de soluções aquosas. Análises de caracterização morfológicas e elementares do biochar foram realizadas para entender melhor a característica do biochar. Foram testadas as concentrações 5, 10, 20, 40 e 80 mg.L^{-1} e alguns parâmetros foram analisados com intuito de verificar o potencial adsorvente destes materiais como tempo de contato, concentração inicial de Cu e Cd e massa do adsorvente, e para o biochar foi analisado, também, o efeito da temperatura de pirólise para 400 $^{\circ}\text{C}$, 500 $^{\circ}\text{C}$ e 600 $^{\circ}\text{C}$. Com a otimização de alguns parâmetros, o biochar de 500 $^{\circ}\text{C}$ foi escolhido para teste de lavagem ácida. O estudo demonstrou que a remoção dos metais foi mais eficiente para concentrações mais baixas (5, 10 e 20 mg.L^{-1}) para biomassa seca e para o biochar. Nos testes comparando a temperatura de pirólise, foi verificado que o biochar de 500 $^{\circ}\text{C}$ e 600 $^{\circ}\text{C}$ removeu com maior eficiência os íons metálicos das soluções, o qual a taxa de remoção foi acima de 90%, e em alguns casos chegaram a quase 100%. Dentre os modelos cinéticos estudados, o modelo pseudo segunda ordem foi o que melhor se ajustou. A isoterma de adsorção de Freundlich descreveu o processo de adsorção satisfatoriamente em todos os casos. A lavagem ácida do biochar reduziu a sua capacidade de adsorção, o que pode estar diretamente relacionado ao aumento de cargas positivas nos locais de adsorção, além da redução das cinzas no material, considerado um importante componente no processo de sorção. Na comparação entre o biochar e a biomassa seca constatou-se que o primeiro possui maior poder de remoção de Cd e Cu de solução aquosa, podendo se tornar um adsorvente promissor para remediações ambientais.

Palavras-chave: Biossorção. Remediação. *Pistia stratiotes*. Alface d' água. Temperatura de pirólise.

ABSTRACT

The pollutants found in industrial effluents as heavy metals affect the ecosystem and has become a serious environmental problem due to high toxicity and damages to human health. Several technologies over the years have been developed to remove heavy metals from water solutions, but most are expensive, inefficient and sometimes produce secondary waste. Biochar, is the degradation of biomass through pyrolysis, characterized by heating the biomass to relatively low temperatures ($<700\text{ }^{\circ}\text{C}$) in the absence of oxygen, emerging as an alternative to these technologies. The present study aimed to evaluate the potential of biochar and dry matter of aquatic plants to remove Cd and Cu from aqueous solutions by adsorption. Morphological and elementary characterization analyzes of the biochar were performed to better understand the characteristic of the biochar. Concentrations 5, 10, 20, 40 and 80 mg.L^{-1} were tested and some parameters were investigated in order to analyze the adsorbent potential of these materials such as contact time, initial concentration of Cu e Cd and adsorbent mass and for biochar the effect of pyrolysis temperature was also verified for 400°C , 500°C e 600°C . With the optimization of some parameters, the $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ biochar was chosen for acid wash test. The study showed that the removal of metals was more efficient at low concentrations. In the tests comparing the pyrolysis temperature it was verified that biochar of 500°C and $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ removed more efficiently metal ions of the solutions, which the rate was above 90%, and in some cases they have reached almost 100%. The adsorption kinetics followed a pseudo second order model. The Freundlich adsorption isotherm described adsorption process satisfactorily. The acidic washing of the biochar reduced its capacity for adsorption, which may be directly related to the increase of positive charges in adsorption sites, and also reduced the ash which is considered an important factor in adsorption process. In comparison between biochar and the dry biomass it was found that the first had a higher removal capacity of Cd and Cu in aqueous solution than the second, and may become a promising adsorbent for environmental remediation.

Keywords: Biosorption. Remediation. *Pistia stratiotes*. Water Lettuce. Pyrolysis temperature

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- *Pistia stratiotes* (Alface d'água), p.22

Figura 2- Mecanismo de adsorção de poluentes inorgânicos na superfície do biochar, p.27

Figura 3- Tipos de isothermas, p.31

Figura 4: Isotherma de adsorção física, p.33

Figura 5: Microscopia eletrônica de varredura do biochar das planta aquática *Pistia Stratiotes* e EDS: (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 600°C, (d) 500°C-Cd 10, (e) 500°C-Cd 80, (f) 500°C-Cu 10 e (g) 500°C-Cu 80, p.42

Figura 6- Isothermas de adsorção e dessorção de N₂ à 77K para os biochars 400 °C, 500 °C e 600 °C, p.47

Figura 7- Curva de distribuição do tamanho dos poros, p.48

Figura 8: Porcentagem máxima de adsorção de Cd II nas concentrações de 10 e 80 mg.L⁻¹ contendo diferentes massas do adsorvente, p.49

Figura 9: Porcentagem máxima de adsorção de Cu II nas concentrações de 10 e 80 mg.L⁻¹ contendo diferentes massas do adsorvente, p.50

Figura 10- Porcentagem máxima de adsorção de Cd II nas concentrações de 10 e 80 mg.L⁻¹ contendo diferentes massas do biochar produzidos a 400, 500 e 600 °C, p.52

Figura 11- Efeito da dosagem do adsorvente para os diferentes tipos de biochars na remoção de cobre nas concentrações de 10 e 80 mg.L⁻¹, p.54

Figura 12- Cinética não linear Pseudo primeira ordem (a) e Pseudo segunda ordem (b) da adsorção de cádmio pela biomassa seca da planta *Pistia stratiotes*, p.55

Figura 13- Isotherma de adsorção de cádmio em relação a biomassa seca, p.58

Figura 14- Cinética não linear Pseudo primeira ordem (a) e Pseudo segunda ordem (b) da adsorção de cobre pela biomassa seca da planta *Pistia stratiotes*, p.60

Figura 15- Isotherma de adsorção de cobre em relação a biomassa seca, p.61

Figura 16- Cinética não linear Pseudo primeira ordem e Pseudo segunda ordem da adsorção de cádmio pelo biochar da planta *Pistia stratiotes* na temperaturas de pirólise de 400°C, 500°C e 600° C, p.64

Figura 17- Isotherma de adsorção de cádmio em relação a biochar 400° C (a), 500° C (b) e 600° C (c), p.67

Figura 18- Cinética não linear Pseudo primeira ordem e Pseudo segunda ordem da adsorção de cobre pelo biochar da planta *Pistia Startiotes* na temperaturas de pirólise de 400°C, 500°C e 600° C, p.72

Figura 19: Isoterma de adsorção de cobre em relação ao biochar 400° C (a), 500° C (b) e 600° C (c), p.75

Figura 20: Diagrama de especiação do cádmio em solução aquosa a T= 25° C, para as concentrações de 5 mg.L⁻¹, 10 mg.L⁻¹ e 20 mg.L⁻¹, p.80

Figura 21: Diagrama de especiação do cádmio em solução aquosa a T= 25° C, para as concentrações de 40 mg.L⁻¹ e 80 mg.L⁻¹, p.80

Figura 22: Diagrama de especiação do cobre em solução aquosa a T=25°C, para as concentrações de 5 mg.L⁻¹, 10 mg.L⁻¹, p.81

Figura 23: Diagrama de especiação do cobre em solução aquosa a T=25°C, para as concentrações de 20 mg.L⁻¹, 40 mg.L⁻¹ e 80 mg.L⁻¹, p.82

Figura 24- Cinética não linear Pseudo primeira ordem e Pseudo segunda ordem da adsorção de cádmio e cobre pelo biochar da planta *Pistia Startiotes* na temperaturas de pirólise de 400°C, 500°C e 600° C, p.85

Figura 25- Isoterma de adsorção do cádmio (a) e para o cobre (b), p.87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Padrões de lançamento de efluentes, p.19

Tabela 2- Rendimento, pH, composição elementar C, H e N e teor de cinzas dos biochars produzido a partir de biomassa seca de *Pistia stratiotes* em diferentes temperaturas de pirólise, p.39

Tabela 3- Análise elementar por EDS em (%)biochars produzidos a 400, 500 e 600 °C a partir da planta aquática *Pistia stratiotes*, p.45

Tabela 4- Parâmetros obtidos pela análise da estrutura porosa dos biochars, p.46

Tabela 5- Parâmetros dos modelos cinéticos não lineares da adsorção de cádmio pela biomassa seca, p.57

Tabela 6- Efeito da concentração inicial na adsorção de Cd (II) usando biomassa seca de *Pistia stratiotes*, p.57

Tabela 7- Parâmetros dos modelos de isoterma de adsorção para biomassa seca em relação ao cádmio, p.58

Tabela 8- Efeito da concentração inicial na adsorção de Cu (II) sobre a biomassa seca de *Pistia stratiotes*, p.59

Tabela 9- Parâmetros dos modelos cinéticos não lineares da adsorção de cobre pela biomassa seca, p.61

Tabela 10- Parâmetros dos modelos de isoterma de adsorção para o cobre, p.62

Tabela 11- Efeito da concentração inicial na adsorção de Cd (II) sobre o biochar de *Pistia stratiotes*, p.63

Tabela 12- Parâmetros dos modelos cinéticos não lineares da adsorção de cádmio pelo biochar, p.66

Tabela 13- Parâmetros dos modelos de isoterma de adsorção para o biochar de 400° C em relação ao cádmio, p.69

Tabela 14- Efeito da concentração inicial na adsorção de Cu (II) sobre o biochar de *Pistia stratiotes*, p.71

Tabela 15- Parâmetros dos modelos cinéticos não lineares da adsorção de cobre pela biochar, p.74

Tabela 16: Parâmetros dos modelos de isoterma de adsorção para o biochar de 400° C, 500 °C e 600 °C em relação ao cobre, p.77

Tabela 17- Concentração de cátions trocáveis (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) liberados no processo de sorção de Cd e Cu nas concentrações de 10 e 80 mg.L^{-1} em biochar de *Pistia stratiotes* produzido a 500 °C, p.79

Tabela 18- Eficiência de adsorção em relação ao biochar 500° C com pH de 6,2, p.83

Tabela 19- pH ao longo do tempo em relação ao biochar de 500° C lavado, p.84 84

Tabela 20- Parâmetros dos modelos cinéticos não lineares da adsorção de cádmio pelo biochar de 500° C lavado, p.86

Tabela 21- Parâmetros dos modelos de isoterma de adsorção para o biochar de 500° C lavado em relação ao cádmio e ao cobre, p.88

SIGLAS

CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
EDS	Energia dispersiva de Raio- X
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura

SUMÁRIO

- 1 INTRODUÇÃO, p.15
- 2 OBJETIVO, p.18
 - 2.1 OBJETIVO GERAL, p.18
 - 2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO, p.18
- 3 REVISÃO DA LITERATURA, p.19
 - 3.1 METAIS PESADOS, p.19
 - 3.1.1 Cádmio, p.20
 - 3.1.2 Cobre, p.21
 - 3.2 PLANTA ÁQUATICA, p.21
 - 3.3 BIOSSORÇÃO, p.23
 - 3.4 BIOCHAR, p.24
 - 3.4.1 Propriedades do biochar, p.26
 - 3.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO, p.29
 - 3.6 ISOTERMA DE ADSORÇÃO, p.30
 - 3.6.1 Isoterma de Langmuir, p.32
 - 3.6.2 Isoterma de Freundlich, p.32
- 4 MATERIAIS E MÉTODOS, p.35
 - 4.1 PREPARO DA BIOMASSA SECA E DO BIOCHAR, p.35
 - 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO BIOCHAR, p.35
 - 4.3 TESTES DE ADSORÇÃO, p.36
 - 4.3.1 Efeito do tempo de contato e da concentração inicial do contaminante, p.37
 - 4.3.2 Avaliação da contribuição da troca iônica no processo de remoção de cádmio e cobre de solução aquosa, p.38
 - 4.3.3 Efeito da lavagem ácida no biochar, p.38
 - 4.3.4 Efeito da massa do adsorvente, p.36
- 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES, p.39
 - 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO BIOCHAR, p.39
 - 5.1.1 Composição e propriedades, p.39
 - 5.1.2 Morfologia, p.41
 - 5.1.3 Análise textural, p.45
 - 5.2 EFEITO DA MASSA DO ADSORVENTE, p.48
 - 5.2.1 Biomassa seca, p.48
 - 5.2.2 Biochar, p.51

- 5.3 EFEITO DO TEMPO DE CONTATO E DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE CÁDMIO USANDO BIOMASSA SECA COMO ADSORVENTE, p.55
- 5.4 EFEITO DO TEMPO DE CONTATO E DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE COBRE USANDO BIOMASSA SECA DO ADSORVENTE, p.59
- 5.5 EFEITO DO TEMPO DE CONTATO E DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE CÁDMIO USANDO BIOCHAR COMO ADSORVENTE, p.62
- 5.6 EFEITO DO TEMPO DE CONTATO E DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE COBRE USANDO BIOCHAR COMO ADSORVENTE, p.70
- 5.7 AVALIAÇÃO DA CONTRIBUIÇÃO DA TROCA IÔNICA NO PROCESSO DE REMOÇÃO DE CÁDMIO E COBRE DE SOLUÇÃO AQUOSA, p.78
- 5.8 TESTE DE LAVAGEM ÁCIDA, p.79
- 6 CONCLUSÃO, p.89
- 7 REFERÊNCIAS, p.90

1 INTRODUÇÃO

A poluição ambiental tem se tornado um grande problema que afeta a sociedade como um todo. O aumento significativo da industrialização e o crescimento populacional desordenado têm piorado cada vez mais os problemas ambientais. A escassez de água vem se tornando muito grave no mundo, e tem sido agravado pela poluição de corpos hídricos devido a despejo de efluentes contaminados e sem tratamento. Estima-se que cerca de 40% das pessoas são afetadas por falta de água, mais de 2 bilhões de pessoas utilizam água contaminada para consumo e 4,5 bilhões não têm acesso a serviços sanitários. O lançamento de efluentes não tratados em meio aquáticos tem piorado a qualidade da água, tornando-se um grave problema ambiental e gerando um sério desequilíbrio nos ecossistemas (VON SPERLING, 2005).

Muitos destes efluentes possuem uma alta carga de metais pesados que, mesmo alguns sendo essenciais para permitir o funcionamento normal de algumas rotas metabólicas, em excesso são altamente tóxicos e podem reduzir a capacidade auto depurativa das águas devido à toxicidade que eles exercem sobre os micro-organismo. Além disso, são bioacumulativos o que promove a contaminação de toda a cadeia alimentar e podem causar graves doenças aos seres humanos (AGUIAR et al., 2002).

Atualmente existem diversos métodos químicos e biológicos de remoção dos metais pesados presentes em efluentes. Ao longo dos anos a tecnologia de remediação vem evoluindo em busca de um método alternativo de baixo custo e mais eficiente, com foco em pesquisas ambientalmente amigáveis para remoção de metais pesados de efluentes (ADENIYI; IGHALO, 2019). Os métodos convencionais de remoção como precipitação química, extração de solvente, e filtração e membrana geralmente, não são economicamente viáveis e geram uma grande quantidade de resíduos secundários. Por outro lado, agentes biológicos, como plantas, micro-organismo, etc., oferecem maneiras simples e ecológicas de remediação.

Nos últimos anos, numerosas pesquisas tem reportado a utilização de diversas biomassas como adsorventes, entre os quais resíduos agrícolas, escamas de peixes, cascas de caranguejo, quitina, sementes, cascas de ovos, cascas de frutas, algas, fungos, cepas bacterianas, plantas aquáticas, dentre outros (LORENZ; LAL, 2014).

A biomassa não viva de espécies de plantas aquáticas tem sido amplamente estudada na remediação de efluentes, e alguns destes estudos demonstraram eficiência na utilização destas,

na remoção de íons metálicos de efluentes. A utilização de plantas aquáticas se justifica pelo fato de ser uma biomassa natural renovável que se prolifera de forma abundante nas zonas litorâneas do mundo, e, por esse motivo tem atraído à atenção de muitos pesquisadores como materiais a serem testados e usados como novos adsorventes para remover os íons metálicos. Dentre as várias vantagens na aplicação destas plantas podemos citar a sua ampla disponibilidade, baixo custo e alta capacidade de adsorção de metal através de sua biomassa seca (FENG et al., 2017).

Um método relativamente novo e que se tornou foco em estudos é a utilização de biochar para remediação de águas e efluentes contaminados com metais pesados. O biochar consiste no produto obtido por pirólise de biomassa, ou seja, decomposição térmica de matéria orgânica sob ausência de oxigênio (O₂), a temperaturas relativamente baixas (< 700 °C) (MOHAN D. et al., 2014a). O biochar torna-se uma alternativa às técnicas comumente utilizadas, pois demonstra grande potencial de remoção de íons metálicos além de requerer menos investimento que outras técnicas (CHEN; CHEN; LV, 2011). Bordoloi et al. (2017) constataram que o biochar proveniente da biomassa da microalga *Scenedesmusdimorphus* é um adsorvente efetivo na remoção de cobalto (II) em solução aquosa. Devido ao alto teor de nutrientes e a capacidade de troca iônica, os biochars provenientes de biomassas podem ser usado de diversas formas como no melhoramento do solo para fins agrícolas ou como adsorventes para remover poluentes orgânicos ou inorgânicos de águas contaminadas (YU et al., 2017).

O biochar está sendo cada vez mais reconhecido como um material multifuncional e vem sendo explorado para diversas aplicações, uma importante função do biochar é que ele pode aumentar a fertilidade e a resiliência das terras cultivadas, além de remediar os solos contaminados (BEESLEY et al., 2011). Também pode ser utilizado como sequestrador de carbono, pois ao estabilizar o carbono que já foi capturado pelas plantas da atmosfera em uma forma semelhante ao carvão, ele pode impedir que o carbono se degradasse e retorne ao ar (OLDFIELD et al., 2018). E pode ser utilizado como adsorvente de íons metálicos presentes em soluções aquosas devido a sua estrutura, podendo ser empregado diversos tipos de biomassa para a produção deste (CUI et al., 2016).

A proposta deste estudo visou estudar a remediação de águas contaminadas com metais pesados Cd e Cu, como um modo de avaliar uma opção às tecnologias tradicionais de remediação, assim, o interesse do tema proposto parte da necessidade de tecnologias mais eficientes e mais rentáveis. Como relevância acadêmica deve-se considerar que o estudo busca obter mais informações sobre o comportamento da biomassa seca e do biochar de

plantas aquáticas na adsorção de metais pesados, visto que é um tema recente e possui uma quantidade relativamente baixa de estudos, e as plantas aquáticas por produzirem grande quantidade biomassa se tornam um adsorvente promissor.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o potencial do biochar e da biomassa seca de *Pistia stratiotes* na remoção de Cu e Cd de soluções aquosas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Comparar a eficiência de adsorção dos metais Cd e Cu pelo biochar e pela biomassa seca das plantas.
- Avaliar efeito de temperatura de pirólise e do pH do biochar na eficiência de adsorção de metais pesados.
- Determinar as cinéticas e isotermas de adsorção de metais pesados nos materiais estudados.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 METAIS PESADOS

O termo metal pesado é um conceito muito utilizado para definir um grupo de elementos tóxicos que apresentam densidade maior que 5 g.cm^{-3} e apresentam número atômico elevado (DUFFUS, 2002). Estes metais são substâncias de alta toxicidade, não biodegradáveis e são bio-acumuladores, tornando-se tóxicos aos organismos vivos, mesmo em concentrações muito baixas (LI et al., 2010).

Quando consideramos impactos ambientais existem três grandes preocupações: mercúrio, chumbo e cádmio, que possuem alta toxicidade. Enquanto os descartes de chumbo e mercúrio são mais pontuais, os de cádmio são maiores pois ele é muito tóxico e onipresente ou seja, está presente em todo mundo, sendo assim ele representa um grande risco potencial aos seres humanos e ao meio ambiente. Além dos critérios toxicológicos, o interesse em estudar determinado metal pode ser baseado na compreensão da adsorção em geral, como o cobre, que é um metal comum, mas se torna tóxico em concentrações acima de $100\text{-}500 \text{ mg.dia}^{-1}$ (VOLESKY, 2007).

Esses contaminantes podem ser encontrados na natureza de forma natural, como erosão e atividades vulcânicas e devido a atividades antropogênicas, como atividades industriais, combustão de combustíveis, agricultura (pesticidas e fertilizantes), dentre outras. Os corpos hídricos são os mais afetados pelos despejos de contaminantes devido a atividades antropogênicas e um dos maiores problemas para a conservação e manutenção dos rios é o grande volume de efluente contaminado por metais pesados descartados nestes (BURAKOV et al., 2018). No Brasil, a Resolução CONAMA Nº 430/2011 (BRASIL, 2011) estabelece os valores máximos permitidos de metais pesados, entre eles Cd e Cu, que podem estar presentes em efluentes. Na Tabela 1 estão apresentados os parâmetros para os metais utilizados neste estudo.

Tabela 1: Padrões de lançamento de efluentes.

Parâmetros inorgânicos	Valores máximos (mg L^{-1})
Cádmio total	0,2
Cobre dissolvido	1,0

Fonte: Resolução CONAMA Nº 430/2011 adaptado.

3.1.1 Cádmio

O cádmio é um metal dúctil e maleável, no estado sólido apresenta característico branco azulado, possui número atômico 48 e peso molecular de 112,41. É um metal de transição divalente com propriedades químicas semelhantes ao zinco, e é usualmente encontrado como um mineral em combinação com outros elementos (HOOSER, 2018).

É um metal pesado tóxico e carcinogênico de ampla aplicação industrial, sendo utilizado na produção de baterias, pigmentos, indústrias automobilística, telecomunicações, chapas de ferro e aço, dentre outras. Pode entrar no ambiente a partir de fundição e refino de zinco, combustão de carvão, resíduos de minas, produção de ferro e aço e do uso de fosfato de rocha e lodo de esgoto como fertilizantes (POO et al., 2018).

Em meio aquático natural seu estado mais comum é Cd^{+2} . Os cátions metálicos divalentes tendem a ser hidratados em soluções aquosas, os quais são dependentes de Ph, e em solução aquosa, eles compartilham mecanismos de sorção semelhantes como troca de cátions, complexação de superfície, precipitação e interações eletrostáticas. Para uma adsorção eficiente, deve-se atentar ao pH (LI, Zhenze, et al., 2010).

Recentemente muitos adsorventes têm sido estudados para remover o cádmio de soluções aquosas incluindo carvão ativado, material orgânico, biomassa de plantas e micro-organismo, dentre outros (CUI et al., 2016). O cádmio tem pouca tendência a ser hidrolisado a pH <8,0 mas a pH > 11,0 todo o Cd existe como hidróxi-complexo (LI, Hongbo, et al., 2017).

Ao utilizar biochar da planta *Canna indica* na adsorção de Cd^{+2} o pH é considerado um fator importante na sorção a partir de soluções aquosas, pois afeta tanto a especiação de Cd quanto a protonação / desprotonação de grupos funcionais nos biochars. Nenhuma sorção de Cd^{2+} ocorreu em pH baixo (pH = 2), independente das propriedades do biochar, enquanto a quantidade de sorção de Cd^{2+} nos biochars aumentou com o aumento do pH inicial e se estabilizou quando o pH inicial excedeu 5,0 (CUI et al., 2016).

Modificações no biochar afetam a adsorção, quando se utiliza de biochar magnético (biochar enriquecido com partículas de óxido de ferro), adsorção de Cd aumenta consideravelmente. Pois primeiro a adsorção ocorre nas superfícies do biochar e com o aumento tempo, o Cd difunde-se gradualmente nos poros de carbono, reagindo ainda nos sítios ativos internos do carbono, onde o processo de adsorção é relativamente lento (SON et al., 2018).

3.1.2 Cobre

O cobre é o quinto elemento mais abundante na crosta terrestre, possui número atômico 29 e peso molecular 63,55. É um metal sólido avermelhado e utilizado em indústrias metalúrgicas, eletroquímica, mineração e encontrado na composição de pesticidas agrícolas e pode ocorrer na corrosão de tubulações por águas ácidas (ZHU; WANG; CHEN, 2009)

É um mineral considerado essencial para os seres vivos, participa da respiração celular, defesa dos radicais livres, quando em baixa concentração, possui ótimos benefícios como ajudar a regular a quantidade ferro no organismo. Porém em altas concentrações, pode causar danos à saúde, estando este ligado a doenças neurológicas, e pode causar irritação e corrosão das mucosas, danos capilares generalizados, além de problemas hepáticos (AGUIAR, 2002).

A adsorção de Cu^{2+} utilizando como adsorventes materiais naturais como zeólitas e argilas e biomassa de plantas estão em uso porque eles possuem a capacidade de troca iônica e reduzem as concentrações iniciais de íons metálicos de forma eficiente, além de e estarem amplamente disponíveis e serem ambientalmente seguros (KRSTIC. V, 2018). Gupta, Gupta e Kharat (2018) demonstraram que a utilização de biomassa de cana de açúcar como adsorvente de efluentes sintéticos e de águas residuárias de indústrias é comparável ao do carvão ativado na remoção de íons de cobre, o qual a taxa de remoção do carvão ativado foi de 83,45% e da biomassa da cana de açúcar 81,40%.

Goh et al. (2019) ao testarem biochar de resíduo de óleo de palma demonstra que o desempenho da adsorção de Cu^{2+} em pH alcalino é mais favorável, e que em pH mais alto a remoção de cobre pode não ocorrer somente por adsorção. A precipitação de Cu^{2+} pode ser desencadeada a partir de pH 6, e o processo de remoção pode ser devido a precipitação nessa faixa de pH pois a solubilidade do Cu^{2+} diminui.

3.2 PLANTA ÁQUATICA

Macrófitas aquáticas independente da espécie são amplamente recomendadas no tratamento de águas residuais devido a alta tolerância à poluição e a capacidade de absorção de contaminantes variados como os metais pesados, atuando como filtro biológicos e enriquecendo sua estrutura celular com metal que absorvem da água poluída (SARASWAT; RAI, 2010). O acúmulo de metais nessas plantas envolvem os componentes intracelulares de

captação através de um processo dependente da energia de superfície do corpo (adsorção). Geralmente, dois mecanismos são responsáveis pela sobrevivência de plantas em locais contaminados por metais pesados: sua capacidade de diminuir a absorção de metal, induzindo a mudança de pH ao redor das raízes e sua capacidade de acumular e translocar o metal para o corpo da planta (VERMA; GUPTA, 2005).

Pistia stratiotes, popularmente conhecida como alface d'água devido ao seu aspecto semelhante ao da hortaliça, é uma planta aquática perene flutuante que vive em água doce e pertencente à família Araceae (Figura 1). Originária do continente Sul-Americano, esta planta possui uma alta capacidade reprodutiva, principalmente em águas ricas em matéria orgânica, podendo torna-se uma planta daninha (ODJEGBA; FASIDI, 2004).

Figura 1- *Pistia stratiotes* (Alface d'água).



Fonte: Agrolink

O manejo dessa planta gera grande preocupação devido a sua alta capacidade de reprodução, pois pode ameaçar a biodiversidade local, causar a eutrofização, bloquear os cursos d' água, além de ser foco de reprodução de mosquitos. Estudos tem discutido uma finalidade para essa biomassa, que pode ser utilizada como agente fitorremediador na biossorção de metais, se processadas podem gerar biogás passível de ser transformado em metanol e também pode ser utilizada para a síntese de materiais derivados de celulose (DHIR, 2013).

Pistia stratiotes é um biomaterial efetivo de baixo custo e sustentável para remoção de contaminantes e demonstra capacidade de remoção de metais pesados, podendo ser utilizado tanto a sua biomassa viva como a não viva. O uso de biomassa não viva demonstra algumas vantagens sobre a utilização de biomassa viva como por exemplo, a redução de efeitos tóxicos de concentrações altas de metais pesados nas plantas, menor facilidade de alcançar a saturação de adsorção e possibilidade de uso repetido do material através de ciclos de adsorção-dessorção (MIRETZKY; SARALEGUI e CIRELLI, 2006).

3.3 BIOSORÇÃO

O processo de adsorção consiste em uma operação o qual o soluto de uma solução, denominado adsorvato, é migrado para a superfície do adsorvente, que é o material que possui a capacidade de reter uma ou mais espécies de moléculas ou íons presentes na solução. Este método é considerado, atualmente, como o mais econômico, eficiente e seletivo para remoção de metais pesados de efluentes contaminados, devido a sua capacidade de remover poluentes mesmo a baixas concentrações e pela disponibilidade variada de materiais que possam ser utilizados como adsorvente (VARDHAN; KUMAR; PANDA, 2019).

Existem dois tipos principais de adsorção, a física e a química, a primeira ocorre devido a ligação fraca de Van der Waals e a segunda ocorre quando as moléculas do adsorvato e do adsorvente estão ligadas por ligações químicas. A qualidade da adsorção depende de vários fatores, dentre eles, a capacidade de adsorção, que depende das características da superfície adsorvente e como estas interagem com os poluentes a serem adsorvidos. Por exemplo, carga superficial, área de superfície e grupos funcionais podem produzir diferentes níveis de atividade com diferentes poluentes (FIYADH et al., 2019).

O processo de adsorção que envolve a ligação de íons de uma solução aquosa a uma biomassa não viva é definido como biossorção. O mecanismo baseia-se na sorção de íons metálicos de solução aquosa para grupos funcionais químicos presentes na superfície da parede celular da biomassa.

A biossorção é a combinação de mecanismos químicos e físicos, incluindo: troca iônica, microprecipitação por complexação, processos redox. Por esta razão, igualmente importante é investigar a contribuição de cada mecanismo, bem como estudar o desempenho: cinética e equilíbrio do processo (CHOJNACKA; MIKULEWICZ, 2019).

A utilização de biomassa de plantas e micro-organismo tem sido um método eficiente, sustentável e de baixo custo para remoção de poluentes tóxicos de águas residuais e efluentes

industriais. Isto ocorre devido a essas biomassas serem compostas por lignina, celulose e outras proteínas que fornecem sítios ativos, como carboxil ($-\text{COO}$), para ligação de íons metálicos (SARASWAT; RAI, 2010). O uso da biomassa de plantas aquáticas como bioissorvente tem sido amplamente aplicada, devido às propriedades de suas paredes celulares onde a atração e a complexação eletrostática faz com que se tenha eficiência na remoção de metais pesados divalentes como Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} de soluções aquosas (A DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003).

A biomassa seca de plantas aquáticas usada na bioissorção consiste no produto obtido após a carbonização da biomassa em temperaturas relativamente baixas, que variam de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ a aproximadamente 100°C . A obtenção de massa seca é um procedimento comumente feito em condições controladas de laboratório. O tempo e a temperatura de aquecimento dependem de cada material, o qual a biomassa é desidratada até que seu peso se mantenha constante.

Miretzky, Saralegui e Cirelli (2006) estudaram a capacidade de adsorção de metais utilizando biomassa seca de três tipos de macrófitas diferentes, *Spirodela intermedia*, *Lemna minor* e *Pistia stratiotes*, e constataram que soluções metálicas individuais de Cd^{2+} e Zn^{2+} (10 mg.L^{-1}) apresentaram remoção de 95,66 e 80,40 %, respectivamente. Mishra e Tripathi (2008) fizeram um experimento semelhante e obtiveram resultados que confirmaram a capacidade de adsorção da *Pistia stratiotes*. Verificou-se que as eficiências de remoção de Cd^{2+} e Zn^{2+} aumentaram inicialmente com o aumento do tempo e das concentrações. Ao analisar três concentrações diferentes observou-se que a maior porcentagem de remoção foi em $1,0\text{ mg.L}^{-1}$ por *E. crassipes* (92,0%) seguida por *Pistia stratiotes* (91,0%) para a remoção Zn. Em $2,0\text{ mg.L}^{-1}$ apresentou remoção de 95,0% para *E. crassipes* e *Pistia stratiotes*.

3.4 BIOCHAR

O biochar é o produto rico em carbono originado de biomassa carbonizada por pirólise, sendo que os vários níveis de carbonização irão produzir uma infinita variedade de biochar que pode ser utilizado desde como combustíveis a adsorventes (IBI, 2018). Resíduos agrícolas são comumente utilizados em sua produção (CHEN; CHEN; LV, 2011).

Embora seja um termo recente, indícios demonstram que as técnicas do biochar já eram utilizadas desde alguns séculos atrás. Em 1800 já havia observações de evidências sobre o efeito da poeira de carvão no aumento do crescimento da vegetação (LEHMANN, 2015). Na China, a biomassa de resíduos era misturada e coberta com o solo, e logo após era incendiado, queimando por vários dias até que uma terra negra fosse produzida a qual

contava-se que melhorava o vigor das plantas. No Japão, pesquisas sobre o biochar intensificaram significativamente no início dos anos 80 (LEHMANN, 2015). No Brasil, a terra preta da Amazônia, que foi objeto de estudos devido a sua fertilidade, era produto de biomassa aquecida pelos ameríndios e aplicada nos solos o qual melhorava a sua qualidade (MAIA; MADARI; NOVOTNY, 2011).

O termo biochar foi introduzido com o propósito de distinguir o termo de carvão ativado proveniente de combustível fóssil do carvão ativado proveniente de biomassa (BAPAT et al, 1999). Cada vez mais reconhecido como um material multifuncional o biochar tem sido utilizado para diversas aplicações agrícolas e ambientais. A sua utilização no solo pode melhorar a fertilidade deste para a produção agrícola e ajudar no crescimento de micro-organismo benéfico à produção. Devido a sua capacidade de armazenamento de carbono, este também contribui para a redução de gases do efeito estufa na atmosfera. Além disso, o biochar demonstrou ser um adsorvente de alta eficiência e de baixo custo para remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos (AWAD et al., 2018).

O biochar pode provir de matérias primas diferentes como cascas de madeira, serragens, restos de árvores, resíduos de cultura, esterco, lodo entre outros (LORENZ; LAL, 2014). Moore et al. (2018) demonstraram que o biochar de estrume de galinha e de casca de aveia é altamente eficiente na imobilização de Cu em solos contaminados por metais. Vu et al. (2017) ao utilizar biochar modificado feito de espiga de milho conseguiu aumentar significativamente a adsorção de amônia e constatou que essa aplicação pode ser utilizada em tratamento de águas residuais. Um dos principais métodos que vem sendo estudado empregando o biochar é adsorção de metais pesados presentes em solos e águas. Foi constatado que o biochar demonstra uma grande capacidade de adsorção de metais pesados devido a sua estrutura aromática, sua área superficial e a capacidade de troca catiônica (LEHMANN, 2015).

Roberts et al. (2015) relatam que algas podem ser uma grande fonte de biomassa para produção de biochar e concluíram que estas demonstram eficiência em remediação de águas contaminadas. Mohan D. et al. (2007) compararam a capacidade de diferentes tipos de biochar em adsorver íons metálicos da água. Esse autor utilizou biomassa de madeira de pinho e obteve capacidade de adsorção de $4,13 \text{ mg.g}^{-1}$ de Pb^{2+} e de madeira de carvalho que obteve capacidade de adsorção de $1,20 \text{ mg.g}^{-1}$ de Pb^{2+} .

O biochar contém quantidades significativas de oxigênio (~ 6-10% em peso) que permanece em sua estrutura, dependendo do perfil de tempo versus temperatura a que a biomassa foi exposta durante a pirólise. Isso significa que a água e os poluentes dissolvidos

podem penetrar abaixo das superfícies dos poros e alcançar grandes porções do volume sólido do biochar. Ao contrário dos carvões ativados produzidos a altas temperaturas, os biochars formados pela pirólise rápida incham quando submersos em água e absorvem pesos significativos de água em suas estruturas sólidas. Isso permite que mais do que apenas os grupos oxigenados da superfície (e da superfície dos poros) entrem em contato e interajam com os íons metálicos. Portanto, mesmo que tais interações não sejam fortes, elas serão mais eficazes em adsorver esses cátions do que se estivessem apenas nas superfícies (MOHAN D. et al, 2014b).

3.4.1 Propriedades do biochar

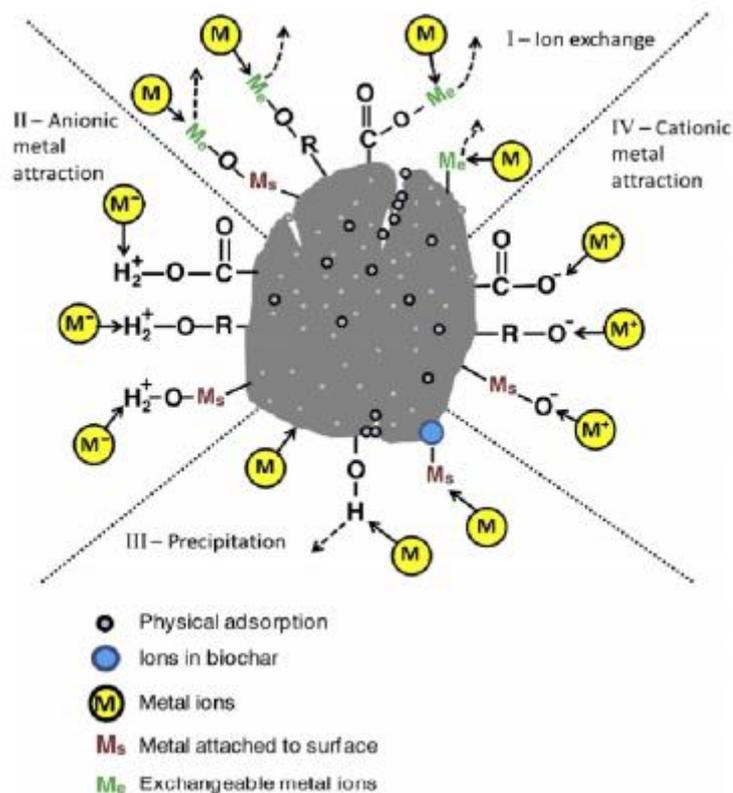
O biochar é um material poroso rico em carbono, em estruturas aromáticas e em grupos funcionais contendo oxigênio e também contém compostos inorgânicos, como minerais de carbonato e aluminossilicato (YU et al., 2017).

A superfície do biochar é heterogênea devido às frações carbonizadas e não carbonizadas coexistentes, nas quais ocorrem diferentes mecanismos de sorção. Três vias de sorção são possíveis dependendo das forças intermoleculares que caracterizam a interação da fase sorbato-imóvel. São eles: quimiossorção, fisiorção e troca iônica. Três rotas principais são possíveis para adsorção. São eles: a rota física, pela qual o adsorvido se assenta na superfície do adsorvente; a rota de precipitação da superfície com as camadas do adsorbato sendo formadas no adsorvente; e a via de enchimento de poros, que inclui a condensação do adsorvido nos poros do adsorvente (MASEBINU ET al., 2019). O processo de adsorção é facilitado por ligações de hidrogênio, atração eletrostática, troca iônica e efeito hidrofóbico.

Os fenômenos de adsorção encontrados para poluentes inorgânicos são mostrados na Figura. 2. A sorção de poluentes no biochar por enchimento de poros é uma função do volume total de microporos e mesoporos (MANYÀ, 2012). Mecanismos de sorção de metais pesados pelo biochar podem ser investigados usando diferentes métodos, incluindo isotermas de adsorção e modelos cinéticos, estudos de dessorção e análises, incluindo DRX, FTIR e MEV. A sorção pode abranger a atração eletrostática e complexação na superfície biochar (como R – COOH, –COOMe, –ROH e –ROMe, em que Me representa os átomos de metal) bem como co-precipitação ou precipitação superficial. Os grupos carboxil (R – COOH) e hidroxil alcoólico ou fenólico (R – OH) são geralmente reconhecidos como os principais grupos que contribuem para a ligação entre metais pesados e superfície sorvente (NARTEY; ZHAO,

2014). Contaminantes solúveis em água podem ser precipitados em superfícies de biocarvão alcalino. A atração eletrostática pode ser facilitada devido à troca de metais com metais alcalinos, como K^+ e Na^+ , disponíveis na superfície do biochar. As superfícies de biochar são geralmente carregadas negativamente, devido à dissociação de grupos funcionais contendo oxigênio, o que poderia facilitar a atração eletrostática de compostos orgânicos carregados positivamente. No entanto, como a temperatura pirolítica excede $450\text{ }^\circ\text{C}$, o biochar se torna menos polar e mais aromático devido à perda dos grupos funcionais contendo oxigênio e hidrogênio (DANG et al., 2009).

Figura 2- Mecanismo de adsorção de poluentes inorgânicos na superfície do biochar.



Fonte: MASEBINU et al., 2019.

O pH afeta o processo de sorção do biochar, influenciando a especiação de íons metálicos, carga e grau de ionização. Aumentando o pH do meio aquoso, os grupos fenólico e carboxílico presentes liberam seus prótons e obtêm uma carga negativa; enquanto em valores baixos de pH, grupos funcionais básicos, como amina, retiram um próton e obtêm uma carga positiva. Isso implica que o comportamento de adsorção de um adsorvente também é uma função do pH do meio. Mudanças no pH do meio podem ter um impacto significativo na

capacidade do biochar de adsorver certos compostos, devido à redução das forças eletrostáticas entre os íons adsorvente e adsorvido (MANYÀ, 2012).

Os fatores que influenciam o desempenho do biochar durante adsorção são numerosos, desde as características do material adsorvente as características do adsorvido. As características isotérmicas de adsorção do biochar determinam suas propriedades, como estrutura morfológica e reatividade e são dependentes da condição pirolítica.

3.4.1.1 Influência da temperatura de pirólise

A pirólise, na última década, se desenvolveu como o método termoquímico promissor para produzir energia a partir da biomassa. A pirólise é um processo no qual é feita a degradação térmica do constituinte químico da biomassa, mantendo a atmosfera da reação inerte para obter a energia. A pirólise da biomassa resulta em três produtos biochar, bio-óleo e gás (TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016).

Apesar do tipo de matéria prima possuir um papel importante nas características do biochar resultante, a temperatura de pirólise exerce influência significativa. Esta afeta as propriedades do biochar e o seu rendimento, com o aumento da temperatura há perda de materiais voláteis e alteração da estrutura do biochar, o que geralmente acarreta na elevação da capacidade de adsorção (MASEBINU ET al., 2019). O aumento da temperatura na pirólise afeta o rendimento do biochar de maneira negativa, pois este permite o craqueamento térmico de materiais pesados de hidrocarbonetos, levando ao aumento de líquidos e gases e diminui o rendimento do biochar. O aumento da temperatura de pirólise de 300 para 700 ° C causou uma redução de 10% no rendimento do biochar de alcachofra segundo Wei et al. (2019). Nas temperaturas altas, o biochar formado durante a reação de pirólise primária sofre as reações secundárias e aumenta os produtos líquidos e gasosos, além disso, a energia fornecida à biomassa pode exceder a energia de ligações ocorrendo a liberação dos componentes voláteis da biomassa.

A pirólise a altas temperaturas é propícia à conversão da matéria-prima (por exemplo, celulose, hemicelulose e lignina), diminuindo os grupos funcionais alquil oxigenados e insaturados e aumentando as estruturas aromáticas do biochar resultante (AWAD et al., 2018). Estas alterações nas propriedades moleculares afetam a capacidade de sorção de metais pesados do biochar. Além disso, a temperatura tem influência na área da superfície e na

distribuição do tamanho dos poros (ambas as propriedades geralmente relacionadas a propriedades adsorptivas específicas) dos biochars (MANYÀ, 2012).

À medida que a temperatura de pico da pirólise aumenta, os biochars produzidos exibem uma maior área de superfície (e um maior volume de microporos) e um menor conteúdo de oxigênio (menor relação O / C). Considerando que a razão O / C de um determinado biochar é um indicador potencial de hidrofobicidade e polaridade, um aumento da temperatura do pico de pirólise provavelmente causa uma diminuição nos grupos de superfície polares e, conseqüentemente, uma redução da afinidade do biochar para moléculas de água. Como consequência do aumento da área superficial dos poros e da diminuição da afinidade da água, espera-se que a capacidade de sorção dos biochars aumente com a temperatura de pirólise. Conforme observado por Cibati et al. (2017) o aumento da temperatura de pirólise de 350°C para 600°C, aumentou a capacidade de adsorção de Zn^{2+} de 5,8 mg.g⁻¹(biochar 350 °C) para 8 mg.g⁻¹ (biochar 600°C) de e atribuíram isto a modificação da estrutura porosa com o aumento da temperatura.

3.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os modelos cinéticos servem para obter informações sobre a taxa de remoção de metais pesados em um determinado sistema sorvente/solução. O desenvolvimento de modelos cinéticos de adsorção considera a dependência do tempo de contato e agitação (NEUZATZ GUILHEN,2018). Diversos modelos cinéticos de adsorção foram desenvolvidos para descrever a cinética de adsorção em fase líquida (ABDELWAHAB et al., 2014). Os modelos denominados de “pseudo-n ordem”, são os que a ordem da reação são baseadas na capacidade adsorção do adsorvente. Os de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem são os mais utilizados no estudo da cinética de adsorção.

O modelo pseudo-primeira ordem, proposto por LAGERGREN, 1998, assume que a taxa de remoção do adsorbato é diretamente proporcional à diferença de concentração de saturação e o número de sítios adsorventes. Por ser de primeira ordem , caracteriza a adsorção pela ocupação de um sítio ativo do adsorvente, e pode ser expresso da forma não linear descrito na Eq . (1) e na forma linearizada, descrito na Eq. (2).

$$q_t = (q_e - e^{-k_1 t}) \quad \text{Eq. (1)}$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{Eq. (2)}$$

Em que K_1 é a constante de velocidade de primeira ordem (min^{-1}), q_t (mg.g^{-1}) quantidade do soluto adsorvido no instante t (min) e q_e (mg.g^{-1}) quantidade do soluto adsorvido no equilíbrio.

O modelo pseudo-segunda ordem depende da quantidade adsorvida na superfície do adsorvente e a quantidade adsorvida no estado de equilíbrio. Este modelo caracteriza a reação em dois sítios ativos do adsorvente e pode ser apresentado na forma não linear, Eq.3, ou na forma linear, Eq.4.

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad \text{Eq. (3)}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2 t} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Eq. (4)}$$

Em que K_2 é a constante de velocidade de segunda ordem (min^{-1}), q_t (mg.g^{-1}) quantidade do soluto adsorvido no instante t (min) e q_e (mg.g^{-1}) quantidade do soluto adsorvido no equilíbrio.

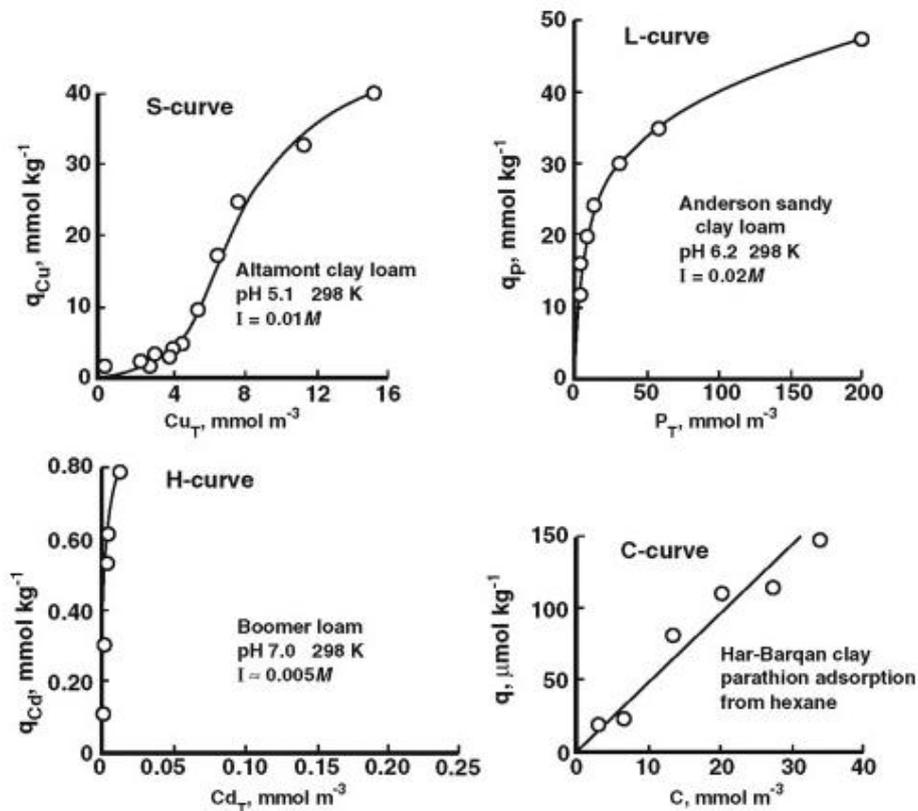
3.6 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

A isoterma de adsorção descreve a relação entre a atividade ou a concentração de equilíbrio do adsorvente e a quantidade adsorvida na superfície em temperatura constante (SPARKS, 2003).

A adsorção pode ser descrita por quatro tipos gerais de isotermas (S, L, H e C), mostrados na Figura 2. A isoterma do tipo S, a inclinação aumenta inicialmente com a concentração adsorvente, mas eventualmente diminui e se torna zero à medida que os locais adsorventes vazios são preenchidos. Esse tipo de isoterma indica que, em baixas concentrações, a superfície apresenta uma baixa afinidade pelo adsorvente, o que aumenta em concentrações mais altas (NEUSATZ GUILHEN, 2018). A isoterma em forma de L (Langmuir) é caracterizada por uma inclinação decrescente à medida que a concentração aumenta, uma vez que os locais de adsorção vazios diminuem à medida que o adsorvente fica preenchido. Esse comportamento de adsorção pode ser explicado pela alta afinidade do adsorvente pelo adsorvente em baixas concentrações, que diminui à medida que a

concentração aumenta (BLEAM, 2017). A isoterma do tipo H (alta afinidade) é indicativa de fortes interações adsorvente-adsorbente, como complexos da esfera interna. As isotermas do tipo C são indicativas de um mecanismo de particionamento pelo qual íons ou moléculas adsorventes são distribuídos ou particionados entre a fase interfacial e a fase de solução a granel sem qualquer ligação específica entre o adsorvente e o adsorbato (SPARKS, 2003).

Figura 3- Tipos de isotermas.



Fonte : SPARKS, 2003

Deve-se perceber que as isotermas de adsorção são puramente descrições de dados macroscópicos e não provam definitivamente um mecanismo de reação. Os mecanismos devem ser recolhidos a partir de investigações moleculares, por exemplo, o uso de técnicas espectroscópicas. Assim, a conformidade dos dados experimentais de adsorção com uma isoterma específica não indica que essa é uma descrição exclusiva dos dados experimentais e que apenas a adsorção está operacional. Assim, não se pode diferenciar entre adsorção e precipitação usando uma isoterma de adsorção, pois dependendo das condições experimentais, a precipitação e a adsorção podem ocorrer simultaneamente. Para descrever as isotermas de adsorção, as equações de Langmuir e Freundlich são as mais utilizadas (SPARKS, 2003)..

3.6.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir descreve que a adsorção ocorre formando monocamadas e um número limitado de locais de adsorção pode ser ocupado pelo adsorbato. É geralmente aplicável à superfície homogênea (GOH et al., 2019). A isoterma de Langmuir pode ser descrita pela forma não linearizada, conforme apresentado na Equação (5), o qual q_e (mg.g^{-1}) é a quantidade de adsorbato em massa do adsorvente, q_m (mg.g^{-1}) é a quantidade máxima de adsorbato em unidade de massa do adsorvente e K_L (L.mg^{-1}) representa constante de Langmuir.

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{Eq.(5)}$$

Com base na análise adicional da equação de Langmuir, as principais características do modelo de Langmuir podem ser descritos através do fator adimensional R_L , que é expresso conforme a Equação (6), o qual C_0 (mg.L^{-1}) é a concentração inicial da solução e K_L (L.mg^{-1}) é a constante de Langmuir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Eq. (6)}$$

O valor de R_L indica se as isotermas são irreversíveis ($R_L = 0$), favoráveis ($0 < R_L < 1$), linear ($R_L = 1$) ou desfavorável ($R_L > 1$) (HAMI et al., 2019).

3.6.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich assume uma superfície de adsorção heterogênea e locais de adsorção com energias diferentes. É usado para explicar a adsorção multicamada (PARK et al., 2019). O processo de adsorção pode ser indicado pela forma não linear apresentada na Equação (7), o qual q_e (mg.g^{-1}) é quantidade de adsorbato em massa de adsorvente, K_F (L.mg^{-1}) é a constante de Freundlich, C_e é a concentração do adsorbato no equilíbrio e n é a intensidade da adsorção.

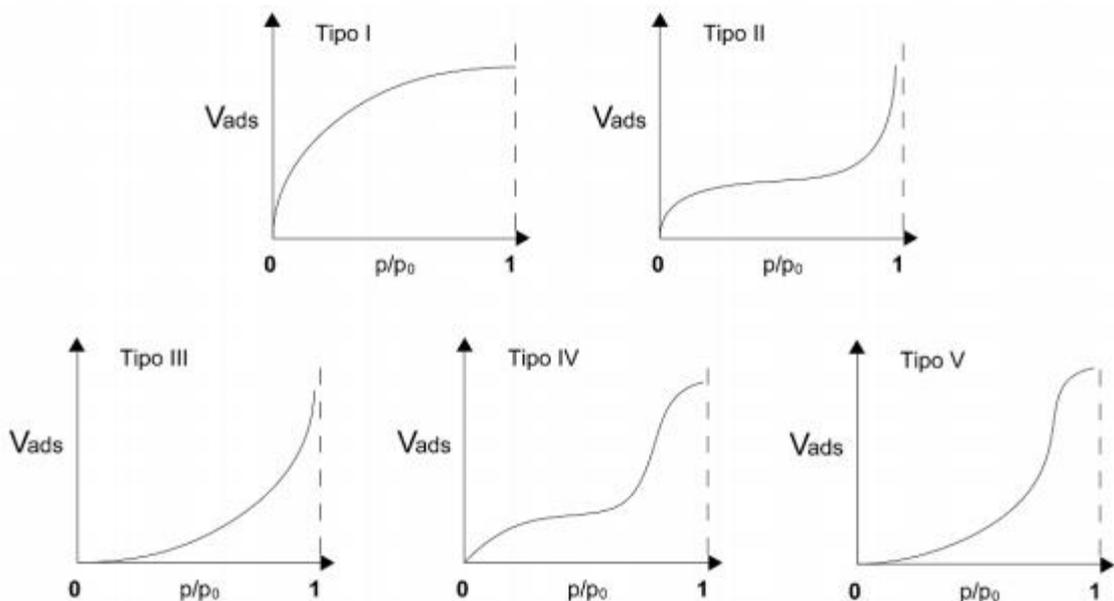
$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq. (7)}$$

O fator $1/n$ indica a favorabilidade do processo de adsorção, quando $1/n < 0,5$ significa que o adsorbato é facilmente adsorvido; quando $1/n > 2$ representa o adsorbato dificilmente é adsorvido (CHEN et al., 2019).

3.6.3 Isoterma de adsorção física

É uma técnica que consiste em uma teoria simples de adsorção multicamada camada, e que leva este nome em homenagem a seus inventores, Brunauer, Emmett e Teller e é uma extensão da teoria de Langmuir. Na análise da área de superfície BET, o nitrogênio é geralmente usado devido à sua disponibilidade em alta pureza e sua forte interação com a maioria dos sólidos. A análise por adsorção de N_2 associa a quantidade de gás adsorvido à temperatura constante com a pressão de adsorção, estes servem para determinar a capacidade de adsorção de um determinado material através de modelos específicos e permite a caracterização da porosidade e da área superficial (NORDHOLM et al., 2019). Os dados coletados são exibidos na forma de uma isoterma BET, que plota a quantidade de gás adsorvido em função da pressão relativa. Existem cinco tipos de isotermas de adsorção possíveis, na Figura 2 estão apresentados os tipos de isoterma de adsorção física.

Figura 4: Isoterma de adsorção física.



Fonte : NEUSATZ GUILHEN, 2018.

O tipo I está relacionado à energia de adsorção da primeira monocamada e varia de sólido para sólido, é característico de materiais microporosos, aqueles com diâmetros de poros inferiores a 2 nm. O tipo II é a isoterma mais comum e a região mais plana no meio representa a formação de uma monocamada. Uma isoterma do tipo II é obtida, em pressões mais baixas, os microporos se enchem de nitrogênio gasoso, o ponto de inflexão demonstra que existe a formação de monocamada e o começo da formação de multicamadas, que ocorre a pressão média, nas pressões mais altas ocorre condensação capilar, que significa que ocorreu o preenchimento dos poros. O tipo III demonstra a formação de multicamada, porém nenhuma monocamada é formada pois não há ponto de inflexão e sendo assim o modelo BET não é aplicável. No tipo IV nas regiões de menor pressão, há formação de uma monocamada seguida de uma formação de multicamadas, e é característico de materiais mesoporosos, que são materiais com diâmetros de poros entre 2 - 50 nm. O tipo V é muito semelhante à isoterma do tipo IV e porém não é aplicável ao modelo BET (NEUSATZ GUILHEN, 2018).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais contidos nesse trabalho foram realizados no Laboratório de Solos da Universidade Federal Fluminense (UFF), situada na cidade de Volta Redonda, Rio de Janeiro. Os métodos empregados na preparação dos materiais e ensaios de remoção de metais pesados de solução aquosa estão descritos a seguir.

4.1 PREPARO DA BIOMASSA SECA E DO BIOCHAR

Plantas da macrófita aquática alface d'água (*Pistia stratiotes*) foram coletadas no Lago do Instituto de Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ). Em seguida, essas plantas foram lavadas em água corrente e, posteriormente, em água deionizada, sendo levadas à estufa de circulação forçada de ar a 65°C até atingirem peso constante. Essas plantas foram trituradas em moinho com peneira de 2 mm de malha, para aumento da superfície específica e consequente aumento da área exposta à solução contaminada por metais pesados. Essa biomassa seca foi utilizada nos experimentos de sorção e preparação do biochar.

O biochar foi preparado a partir da pirólise da biomassa seca triturada da planta *Pistia stratiotes*. Esse material foi colocado em tubo de vidro e mantido em forno mufla sob condições limitadas de O₂, mantendo um fluxo de N₂ de 200 mL·min⁻¹. O experimento foi conduzido com uma rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até atingir a temperatura final desejada, permanecendo nesta temperatura por um período de 60 minutos. Visando testar o efeito da temperatura de pirólise na eficiência de adsorção foram produzidos biochar nas temperaturas de 400°C, 500°C e 600°C.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO BIOCHAR

O rendimento de produção de biochar foi calculado como a razão entre as massas de biochar e da biomassa seca das plantas de alface d'água. O pH do biochar foi determinado pela adição de água deionizada na proporção de 1:20 (p:v), sendo a suspensão agitada por 1h e seguido de 5 minutos de repouso antes da análise (Zhang et al., 2015).

As porcentagens de nitrogênio, carbono e hidrogênio do biochar foram analisados pelo medidor Elemental CHNOS Vario Macro Cube. As propriedades morfológicas foram determinadas por microscopia eletrônica de varredura, as imagens foram obtidas pelo

equipamento Carl Zeiss, modelo EVO MA10. Para estas análises as amostras do biochar foram dispostas em uma fita de carbono para dar adesão e após foram metalizadas com ouro durante 1 hora, para depois, serem analisadas.

A análise de superfície das amostras foi realizada por fisissorção de N₂ utilizando um equipamento Micromeritics (ASAP 2020). Com as isotermas de adsorção e dessorção, a área superficial (S_{BET}) foi determinada pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET), o volume de microporos (V_{micro}) e a área de microporos (S_{micro}) foram determinados pelo método t-plot, e o tamanho médio dos poros (I_{BET}) foi obtido pelo método de Barrett, Joyner e Halenda (BJH).

O teor de cinzas dos biochars foi estimado, por sua vez, como a proporção de massa seca remanescente após aquecimento no forno mufla a 750 °C pelo tempo de 6 h (CHANG et al., 2019). O cálculo para obtenção do teor de cinzas seguiu a equação (7) abaixo:

$$Cinzas\% = \frac{massa_{resíduo-pós-750^{\circ}C}}{massa_{inicial}} \times 100 \quad \text{Eq. (8)}$$

4.3 TESTES DE ADSORÇÃO

Foram preparadas solução estoque de 500 mg.L⁻¹ para cada metal, separadamente, utilizando o sal nitrato correspondente (CuNO₃. 3H₂O e CdNO₃. H₂O).

Nos testes de adsorção a biomassa seca e o biochar foram dispostos em ‘saches’ de tecido de poliéster e após foram inseridos na solução contaminada pelo metal.

4.3.1 EFEITO DA MASSA DO ADSORVENTE

Após os resultados do teste com biomassa seca e avaliação das concentrações com maiores taxas de adsorção, foram escolhidas as concentrações de 10 e 80 mg.L⁻¹ para realização deste teste.

Neste teste variou-se a massa (g) de biomassa seca e biochar utilizando as concentrações de 10 e 80 mg.L⁻¹ de solução de Cu e Cd, separadamente.

Para a biomassa seca foram estudadas as massas de 0,15; 0,25; 0,5; 1,0; 2,0 gramas e para o biochar as massa de 0,15 e 0,25 gramas com temperatura de pirólise de 400°C, 500 °C e 600 °C.

As condições experimentais foram as mesmas do experimento anterior, sendo a temperatura mantida em 25°C e pH natural de cada solução metálica (5,07 para o cobre e 5,44 para cádmio). Essas misturas foram mantidas sob agitação, utilizando um agitador rotativo, na velocidade de 200 rpm e alíquotas foram coletadas nos intervalos de tempo de 5, 10, 30, 60, 120, 360, 720, 1440, 2880, 4320, 5040 e 5760 minutos a fim de se determinar a quantidade de massa ideal para a melhor adsorção do metal.

4.3.2 EFEITO DO TEMPO DE CONTATO E DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DO CONTAMINANTE

Neste teste variou-se o tempo que a solução contaminada ficou sob agitação com o material adsorvente, a uma temperatura ambiente de 25°C e pH natural de cada solução metálica (5,07 para o cobre e 5,44 para cádmio).

Para o teste com a biomassa seca foram utilizados as concentrações de 5, 10, 20, 40 e 80 mg.L⁻¹ de Cd e Cu, separadamente, com adição de 0,5 gramas desta, e para o biochar foram testadas as mesmas concentrações com massa de 0,15 gramas para biochars de 400°C, 500°C e 600°C em cada erlenmeyer, com volume de 100 mL da solução contaminada a ser estudada.

Essas misturas foram mantidas sob agitação, utilizando um agitador rotativo, na velocidade de 200 rpm. Alíquotas foram coletadas em intervalos de tempo pré-estabelecidos de 5, 10, 30, 60, 120, 360, 720, 1440, 2880, 4320, 5040 e 5760 minutos e as concentrações de Cd e Cu foram analisadas em espectrofotometria de absorção atômica utilizando um equipamento Varian SpectrAA 55B. As concentrações de equilíbrio e a taxa percentual de remoção R% do metal em solução, foram calculadas pela expressão Eq. (5):

$$R\% = \frac{(C_o - C_e) * 100}{C_o} \quad \text{Eq. (9)}$$

A quantidade de metal adsorvido Q_t , pela biomassa seca e pelo biochar, foi calculada de acordo com a expressão da Eq. (6):

$$Q_t = \frac{(C_o - C_e) * V}{m} \quad \text{Eq. (10)}$$

Onde, C_o e C_e são as concentrações inicial e final do metal em solução mg.L⁻¹, respectivamente, m é a massa do adsorvente em gramas e V é o volume da solução do metal

em litros. Logo após foi avaliado se a concentração inicial afetava ou não no teste de adsorção.

Todos os experimentos foram conduzidos a uma temperatura de aproximadamente 25 °C e foram utilizadas três repetições para cada tratamento.

4.3.3 AVALIAÇÃO DA CONTRIBUIÇÃO DA TROCA IÔNICA NO PROCESSO DE REMOÇÃO DE CÁDMIO E COBRE DE SOLUÇÃO AQUOSA

Para avaliar a contribuição da troca iônica no processo de remoção de Cd e Cu de solução aquosa, foram realizados experimentos com adição de 0,15g de biochar de *Pistia stratiotes* produzido a 500°C, em solução aquosa contendo 10 e 80 mg.L⁻¹ de Cd e Cu, separadamente, além de água deionizada pura como controle. Essas soluções foram mantidas sob agitação, utilizando um agitador rotativo, na velocidade de 200 rpm e coletadas amostras aos 360 minutos de contato, que foi o tempo que o biochar atinge o equilíbrio. Após a filtração, as concentrações de K⁺, Ca²⁺ e Na⁺ foram determinadas utilizando um cromatógrafo de íons da marca Metrohm, modelo 940 Professional IC Vario, utilizando uma coluna C4 e, como eluente, uma solução contendo 0,7 mM de ácido dipicolínico e 1,7 mM de ácido nítrico. As concentrações de Mg²⁺ foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica. As concentrações líquidas desses cátions trocáveis foram calculadas subtraindo sua quantidade no controle (água deionizada pura). As porcentagens correspondentes foram obtidas somando-se os cátions e reduzindo da capacidade remoção em cada uma das concentrações testadas.

4.3.4 EFEITO DA LAVAGEM ÁCIDA NO BIOCHAR

Visando avaliar o efeito do pH e das cinzas no processo de sorção de Cd e Cu, amostras de biochar produzido a 500 °C foram lavadas com solução ácida (HNO₃ 0,1 mol.L⁻¹), visando atingir pH de aproximadamente 6,0. Para isso, 0,5g de biochar foi misturado em 100 mL de solução contendo 75 mL de HNO₃ 0,1 mol.L⁻¹. Essa mistura foi agitada em agitador horizontal a 200 rpm por 8 horas e posteriormente o biochar foi lavado com água deionizada.

Após a produção deste material, os testes de adsorção seguiram a metodologia descrita no item 4.3.1.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO BIOCHAR

5.1.1 COMPOSIÇÃO E PROPRIEDADES

Os resultados da caracterização do biochar da planta aquática quanto ao rendimento, pH, composição elementar C, H e N e teor de cinzas estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2- Rendimento, pH, composição elementar C, H e N e teor de cinzas dos biochars produzido a partir de biomassa seca de *Pistia stratiotes* em diferentes temperaturas de pirólise.

Biochar	Rendimento %	pH	C%	H%	N%	Teor de cinzas %
400°C	46,59	8,94	37,32	2,99	2,93	40,84
500°C	39,25	9,36	40,02	1,68	2,57	45,53
600°C	35,66	9,81	41,16	1,24	2,46	47,56

Observa-se, que o rendimento do biochar diminuiu com o aumento da temperatura de pirólise, sendo de 46,59% para o de 400 °C, 39,25% para o de 500°C e de 35,66 % para o de 600°C. Este fato é devido à perda de matéria volátil e gases não condensáveis e reações iniciais de desidratação (UCHIMIYA; CHANG; KLASSON, 2011). Nota-se que o pH aumentou com a temperatura de pirólise, o que pode ter sido causado pela liberação de sais alcalinos que foram produzidos durante a pirólise da matéria-prima. Esses resultados estão de acordo com outros trabalhos que avaliaram o efeito da temperatura de pirólise no pH do biochar produzido (ZHANG et al., 2015; GAI et al., 2014).

O teor de carbono encontrado também aumentou conforme o aumento da temperatura de pirólise, o qual foi de 37,32% para o biochar de 400 °C, 40,02% para o de 500°C e 41,16 % para o de 600°C, como demonstrado na Tabela 2. O teor de hidrogênio e nitrogênio reduziu conforme o aumento da temperatura de 400°C para 600°C devido à volatilização que ocorre com o aumento da temperatura (PARK et al., 2019). As diminuições dos teores de H e N após a carbonização podem ser atribuídas à quebra de ligação e à polimerização. A carbonização leva à perda de componentes facilmente decompostos, resultando em uma diminuição de elementos como H e N (LEE; PARK; CHUNG et al., 2019). Essas observações sugerem que a

formação de biocarvão envolve desidratação e desidrogenação da matéria-prima lignocelulósica acompanhada de condensação carbonácea. Geralmente, a carbonização da matéria-prima aumenta o conteúdo de carbono no biochar como resultado da desidratação progressiva dos grupos hidroxila durante a transformação dos componentes orgânicos em carbono aromático policíclico (MASEBINU et al., 2019).

O teor de cinzas também foi influenciado pela temperatura de pirólise (Tabela 2), sendo que, com a elevação da temperatura, a porcentagem de cinzas para o biochar aumentou. Esse aumento no teor de cinzas no biochar é referente às reações que acontecem durante o processo de pirólise, o qual a decomposição térmica leva a perda de material volátil e acúmulo de componentes inorgânicos (MCBEATH; WURSTER; BIRD, 2015).

Segundo Enders et al. (2012), alto teor de cinzas é geralmente indesejável porque as composições minerais inorgânicas nas partículas de biocarvão podem bloquear os poros internos, limitando assim a acessibilidade a esses locais de sorção. Os diferentes tipos de matérias primas demonstram várias respostas de acordo com a temperatura de pirólise e segundo Li, Simeng et al. (2019) os maiores teores de cinzas foram encontrados nos grupos de biochar de biossólidos e dejetos de animais, enquanto as menores proporções foram observadas no grupo de biochar de matéria-prima herbácea, as porcentagens encontradas variaram de 0,3% a 92% de teor de cinzas. Os mesmo autores observaram que, para remover o teor de cinzas e expor mais locais de sorção, o biochar produzido a partir da pirólise geralmente precisa ser lavado com ácido fraco ou água deionizada.

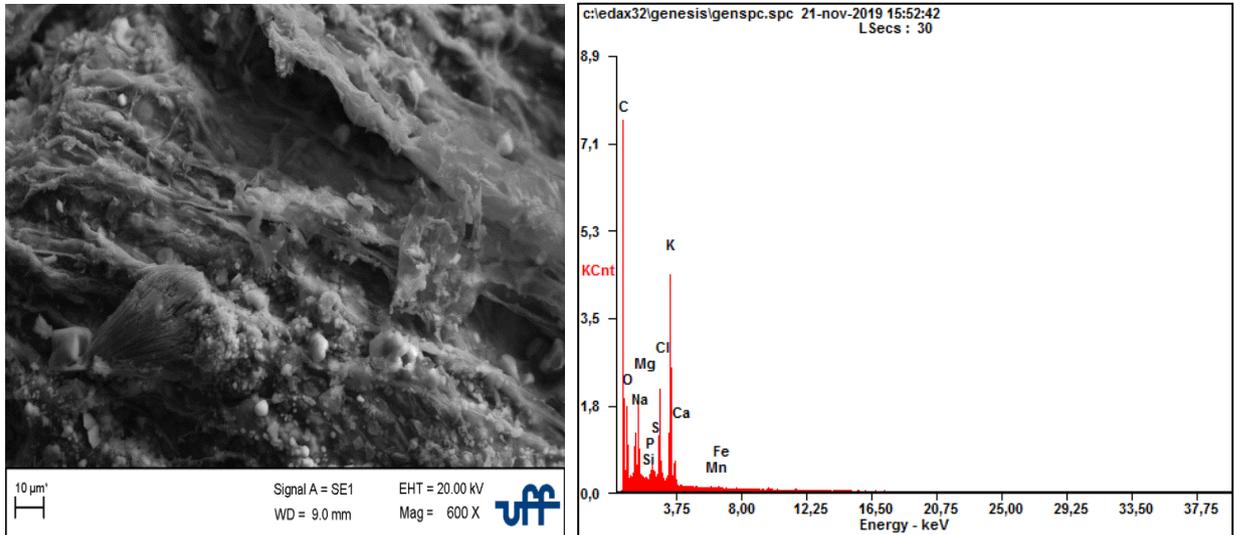
Por outro lado, existem trabalhos que associam diretamente a capacidade de sorção ao teor de cinzas presentes no biochar (GAI et al., 2014; Zhang et al., 2015), afirmando que as cinzas podem melhorar substancialmente a capacidade de adsorção de cátions.

Os dados obtidos em relação ao teor de cinzas corroboram com outros autores (MCBEATH et al., 2015; ENDERS et al., 2012) que observaram um aumento no teor de cinzas com a elevação da temperatura de pirólise para vários tipos de resíduos agrícolas. Zhang et al. (2015) ao fazerem a caracterização do biochar da macrófita aquática *Eichornia crassipes* obtiveram resultados semelhantes em relação ao teor de cinzas. Em sua pesquisa foram testados biochars de 250 °C, 350 °C, 450 °C e 550 °C e a porcentagem de cinzas para estes biochars foram de 22,65%, 34,76%, 39,07% e 43,04% respectivamente.

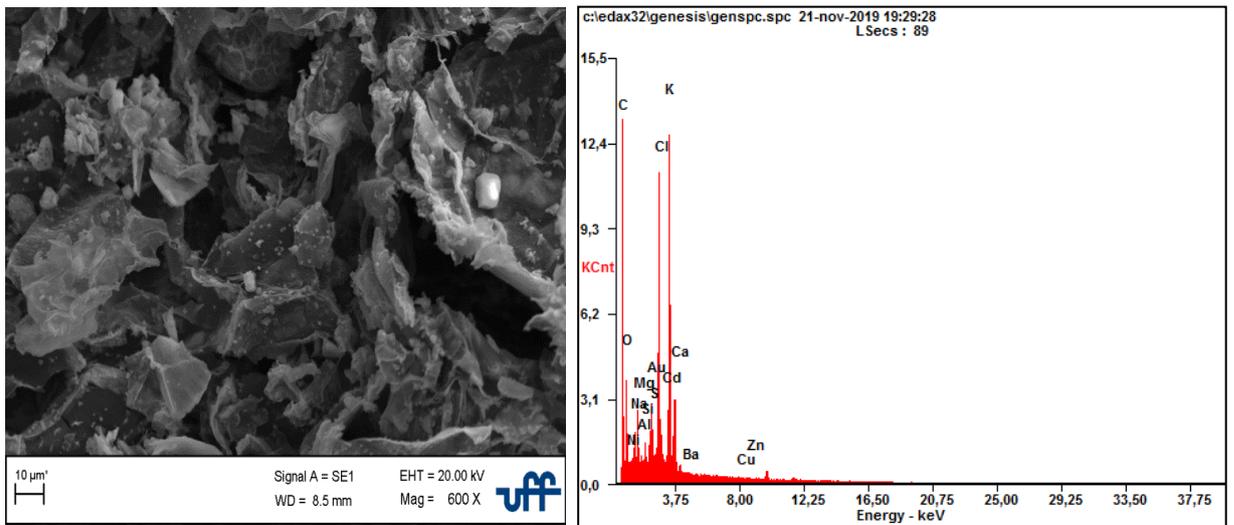
5.1.2 MORFOLOGIA

A Figura 5 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura (MEV) e as análises qualitativas dos elementos presentes nas estruturas feitas através do Sistema Dispersivo de Energia (EDS) dos biochars de 400°C, 500°C, 600° e dos biochars de 500 °C pós-adsorção de soluções contaminadas com íons metálicos de cobre e cádmio nas concentrações de 10 mg.L⁻¹ e 80 mg.L⁻¹ . Verifica-se na análise morfológica que esses sólidos possuem características estruturais semelhantes, pois provém do mesmo precursor que é a planta aquática *Pistia stratiotes*. As imagens indicam que esta macrófita apresenta estruturas irregulares e rugosas (VIEIRA et al., 2019), observando-se que conforme aumenta a temperatura de pirólise, há decomposição de sua estrutura inicial. As imagens revelaram pequenas mudanças após adsorção dos íons metálicos, Figuras 5d, 5e, 5f e 5g, o que poderia ser indicar os metas adsorvidos nas estruturas do biochar.

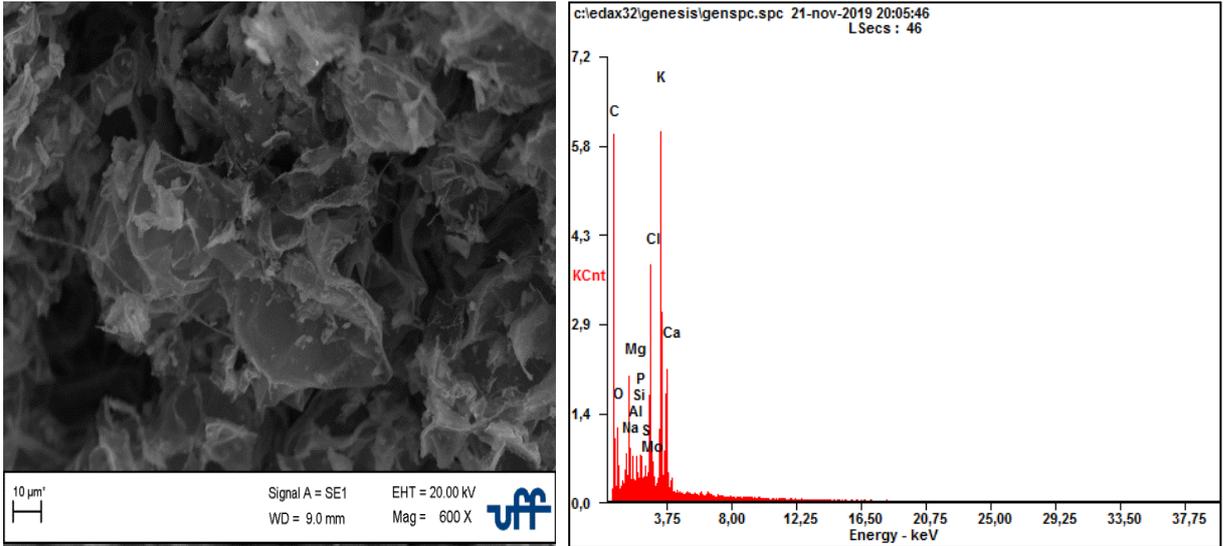
Figura 5: Microscopia eletrônica de varredura do biochar da planta aquática *Pistia stratiotes* e EDS: (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 600°C, (d) 500°C-Cd 10, (e) 500°C-Cd 80, (f) 500°C-Cu 10 e (g) 500°C-Cu 80.



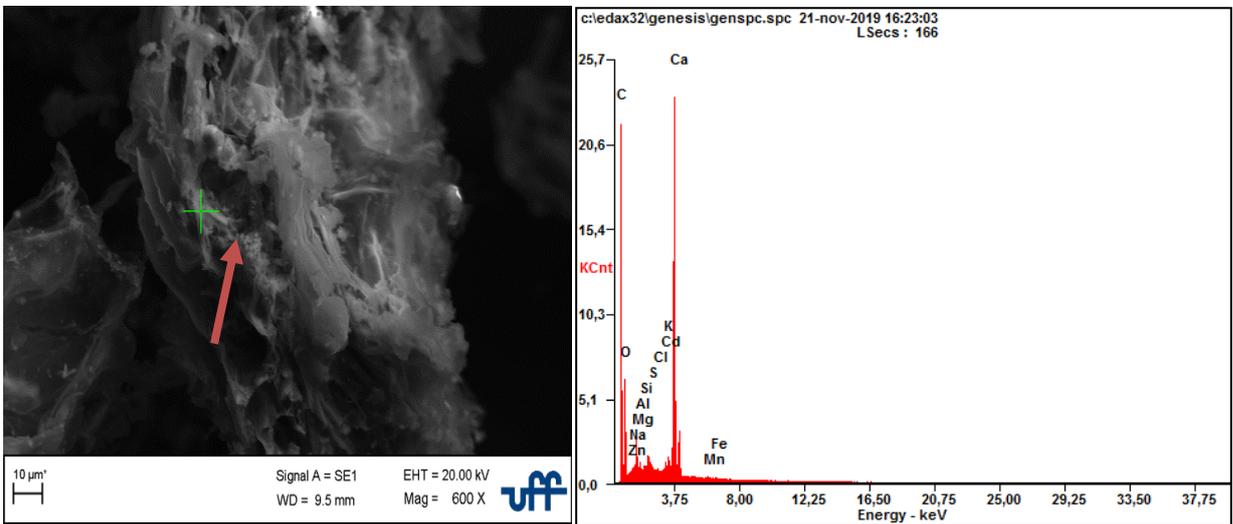
(a)



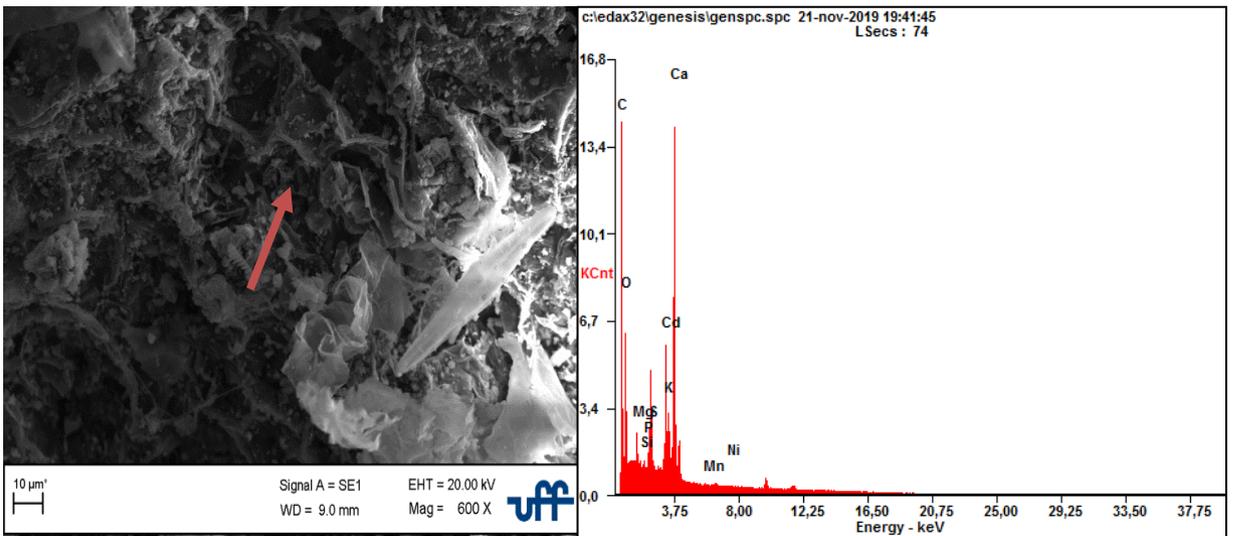
(b)



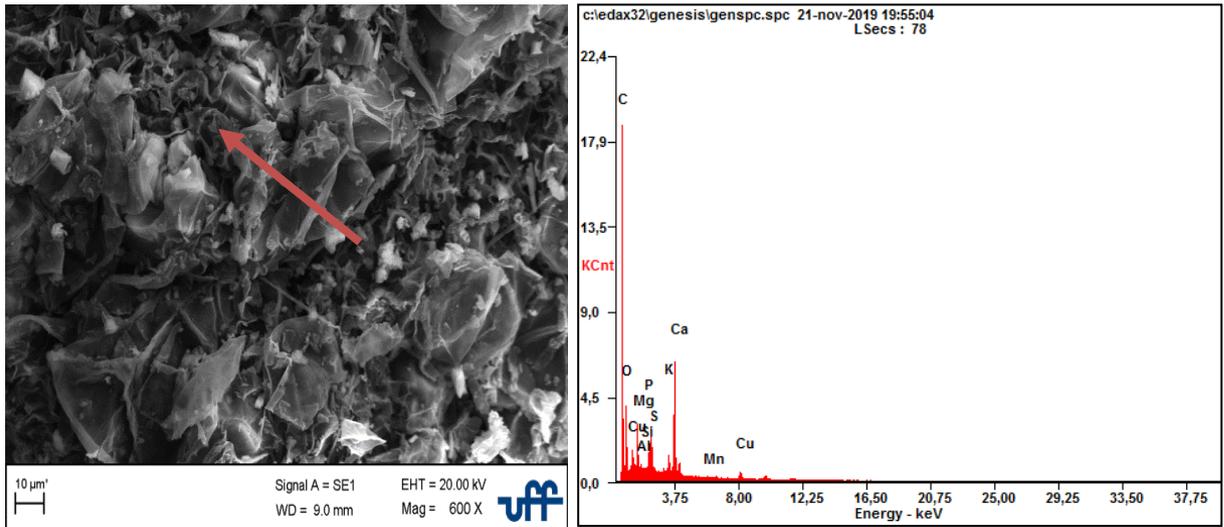
(c)



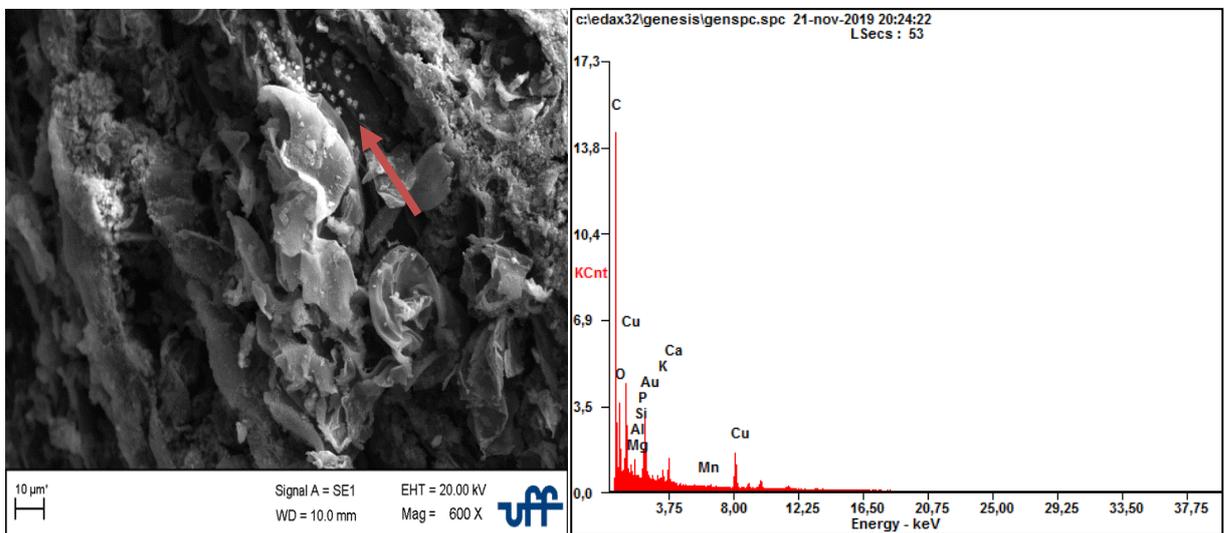
(d)



(e)



(f)



(g)

Na Tabela 3 os resultados demonstram que a composição é essencialmente carbono (C) e oxigênio (O), seguido com a presença expressiva de metais alcalinos como (Ca, Na, K e Mg), que são comumente encontrados em biochars de diferentes biomassas. O C está principalmente localizado nas paredes celulares da biomassa e ligado a ácidos orgânicos.

Tabela 3- Análise elementar por EDS em (%)biochars produzidos a 400, 500 e 600 °C a partir da planta aquática *Pistia stratiotes*.

Elementos %(wt)	400°C	500°C	600°C
C	65,10	57,38	59,41
O	14,97	12,17	9,77
K	10,2	10,81	12,52
Mg	2,73	1,14	2,56
Na	2,41	0,47	1,01
Ca	0,14	2,81	5,06
P	0,25	-	0,92
S	0,21	0,15	-
Mn	0,25	-	-
Fe	0,15	-	-

5.1.3 ANÁLISE TEXTURAL

As análises das propriedades estruturais do biochar que inclui determinação da área superficial, extensão de microporosidades e distribuição do tamanho dos poros estão apresentadas abaixo na Tabela 4. A área superficial (S_{BET}) e o volume de poros aumentaram com o aumento da temperatura de pirólise, isto ocorre devido a eliminação de matérias voláteis das superfícies externas do biochar, como grupos OH, CO alifático e éster CO, além da formação de canais na estrutura do biochar (LEE; PARK; CHUNG, 2019 e LI, QIANG et al., 2014). Goh et al.(2019) produziram biochars em temperaturas entre 200° C e 600°C e afirmaram que a liberação de material volátil durante a pirólise permite a formação de estrutura porosa que aumenta a área superficial. Valores semelhantes em relação a área superficial, área de microporos e volume de microporos foram encontrados por Li, Qiang et al. (2014) na produção de biochar de *Eichornia crassipes* produzidos em temperatura próximas ao do presente trabalho (300 e 500 °C), sendo que esses valores aumentaram significativamente ($175,4568 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) no biochar produzido a 700 °C. No entanto, esta maior área superficial e volume de microporos não contribuíram para o aumento da capacidade de adsorção deste material, qual foi associado principalmente a grupos funcionais contendo oxigênio via reações de esterificação. Pariyar et al. (2020) observaram o aumento no volume

de poros e de microporos com o aumento da temperatura de pirólise (350 °C para 650 °C) para diferentes tipos de biochar (casca de arroz, serragem, resíduos de comida e lamas de fibra de papel) e concluíram que a matéria prima do biochar influencia no tamanho da área superficial e no volume de poros.

Tabela 4- Parâmetros obtidos pela análise da estrutura porosa dos biochars.

Parâmetros Biochar	S_{BET}	V_P	I_{BET}	I_{BET}	V_{micro}
	($m^2 g^{-1}$)	($cm^3 g^{-1}$)	(Å)	(nm)	($cm^3 g^{-1}$)
400° C	2,448	0,010006	54,3193619	5,431	0,001688
500° C	3,4448	0,014155	68,78880479	6,879	0,001803
600° C	4,1252	0,020112	72,66804772	7,267	0,002211

SBET: área superficial BET; VP: volume de poros; IBET: tamanho médio de poro; Smicro: área de microporos; Vmicro: volume de microporos.

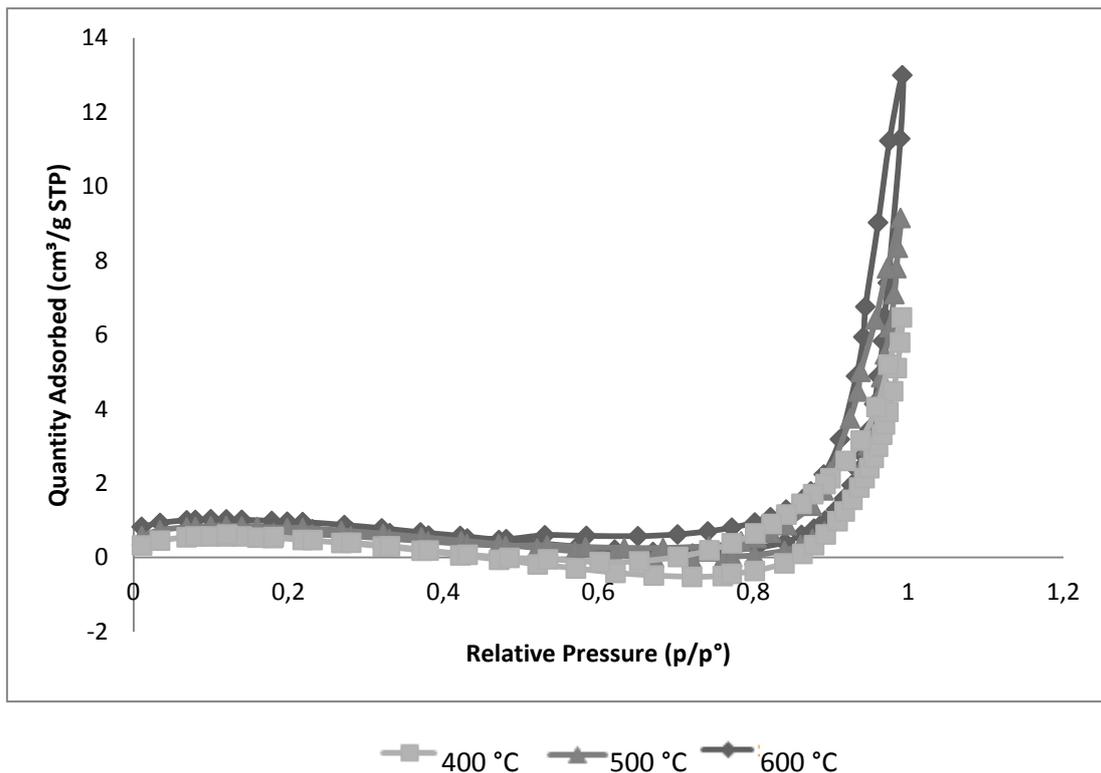
Segundo a IUPAC o volume dos poros pode ser classificado em 3 categorias, a de microporos quando o diâmetro é menor que 2 nm, a de mesoporos quando o diâmetro é entre 2 e 50 nm e a de macroporos quando o diâmetro é maior que 50 nm. De acordo com a classificação, os biochars estudados apresentam tamanho médio de poros classificados como mesoporos com diâmetros de 5,431; 6,879 e 7,267 nm respectivamente para os biochars de 400° C, 500° C e 600° C.

A adsorção é governada e limitada pelo volume acessível de microporos, estes são responsáveis pela área superficial e pela alta capacidade de adsorção do biochar, enquanto os mesoporos são importantes para processos de adsorção líquido-sólido e os macroporos são importantes para aeração, hidrologia, movimento de raízes e estrutura do solo (MASEBINU, et al., 2019)

Na Figura 6 estão apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (N_2). Os gráficos demonstram que, segundo a classificação proposta pelo modelo BET (Figura 4), a isoterma que melhor representa as curvas encontradas é a do tipo II, essa isoterma é característica da adsorção em multicamadas, e pode ocorrer em sólidos não porosos ou sólidos macroporosos (NEUSATZ GUILHEN, 2018). Na Figura 6 há uma pequena queda na adsorção que pode ter ocorrido devido a interferências no equipamento, a formação da monocamada ocorre quando a pressão relativa é baixa, o ponto de inflexão indica que a primeira camada se completou, com o aumento da pressão relativa, há a formação de

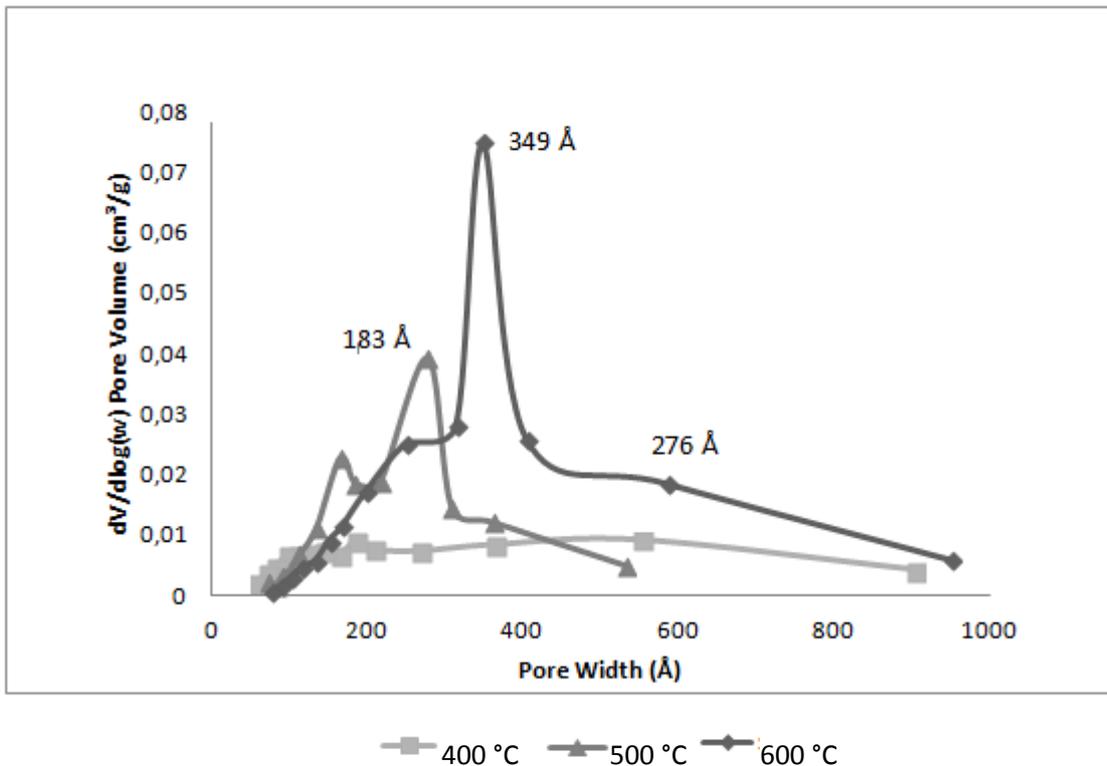
multicamadas, o qual a espessura do adsorbato aumenta até atingir a pressão de condensação (FERNANDES, 2005). Nota-se que quando $P/P_0 \sim 1$ o volume de gás adsorvido aumentou conforme o aumento da temperatura de pirólise, e isto está relacionado à capacidade máxima de adsorção total do gás pelo sólido, demonstrando maior porosidade do biochar 600° C.

Figura 6- Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ à 77K para os biochars 400 °C, 500 °C e 600 °C .



A Figura 7 apresenta os gráficos da distribuição do tamanho de poros para os biochars obtidos nas diferentes temperaturas. Observa-se que para o biochar de 400° C há predominância de tamanho médio de poros característicos de material mesoporoso e alguns poros com diâmetro acima de 50 nm característico de macroporos. Para o biochar 500° C ocorreu predominância de mesoporos e quase nenhuma incidência de macroporos e para o biochar 600° C obteve tamanho médio dos poros característicos de materiais mesoporosos e com ocorrência de alguns macroporos.

Figura 7- Curva de distribuição do tamanho dos poros



O biochar da planta aquática apresentou área superficial (BET) e volume de poros baixo quando comparada com outros materiais, como o biochar de madeira que apresentou área superficial de 198 ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) (ZHANG et al., 2019) o que demonstra que a sorção dos íons metálicos envolvem outros mecanismo e pode está sendo influenciada por outros parâmetros como as cinzas.

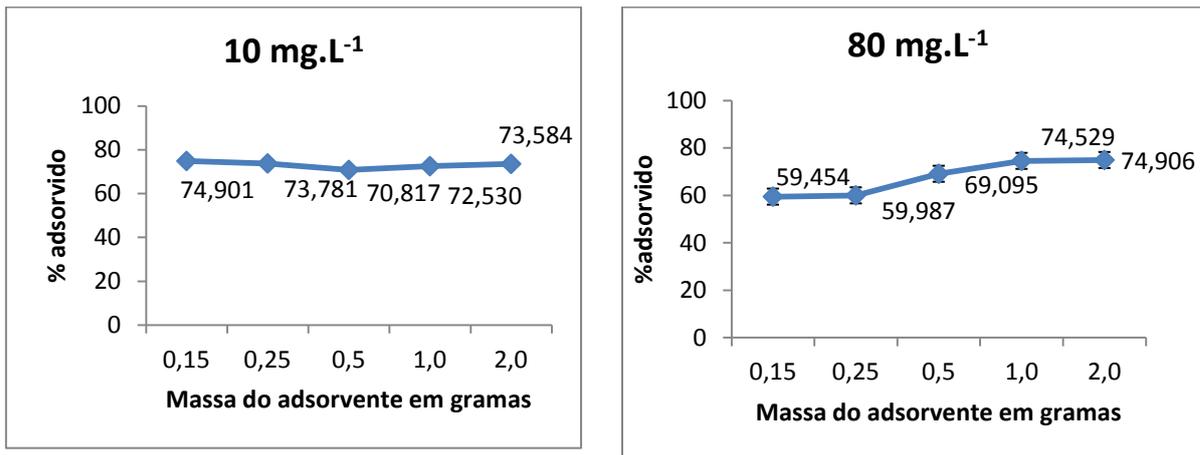
5.2 EFEITO DA MASSA DO ADSORVENTE

5.2.1 Biomassa seca

A massa do adsorvente utilizado é um fator que pode influenciar na adsorção. Na análise do efeito da quantidade de biomassa seca utilizada na adsorção de Cd para a concentração de $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, observa-se que, não houve diferença significativa entre as porcentagens adsorvidas nas diferentes biomassa estudadas (Figura 8), com uma ligeira redução nas porcentagens máximas adsorvidas com o aumento da massa usada. Isso pode ser explicado, pelo fato que, com aumento da dosagem de biomassa seca, o número de sítios

disponíveis para bioadsorção podem permanecer insaturados durante o processo, pois o equilíbrio é alcançado entre os íons, os sítios de adsorção e aqueles que permanecem não adsorvidos na solução (HADIANI et al., 2018).

Figura 8: Porcentagem máxima de adsorção de Cd II nas concentrações de 10 e 80 mg.L⁻¹ contendo diferentes massas do adsorvente.



Barra de erros referente a média de 3 pontos.

Os resultados corroboram com a pesquisa de Dubey e Shiwani (2011) que estudou a adsorção pela biomassa seca da planta *Portulaca oleracea* e obtiveram resultados em que o aumento da biomassa resultou em uma menor eficiência de remoção dos metais devido a exaustão de íons metálicos nos meios de bioadsorção ou da interação entre as ligações destes. Garg et al. (2004) também obtiveram resultado semelhante ao testar a adsorção de Cr(VI) utilizando serragem como adsorvente, e atribui isto como sendo consequência da agregação parcial de bioadsorvente, o que resulta em diminuição da área superficial efetiva para a bioadsorção.

Para a concentração de 80 mg.L⁻¹, observa-se que o aumento da dose de adsorvente aumentou a porcentagem de adsorção de Cd, evidenciando que mais locais de adsorção ficaram disponíveis (GOH et al., 2019) fazendo com que adsorção fosse maior nas massas de 1,0 e 2,0 gramas da biomassa seca.

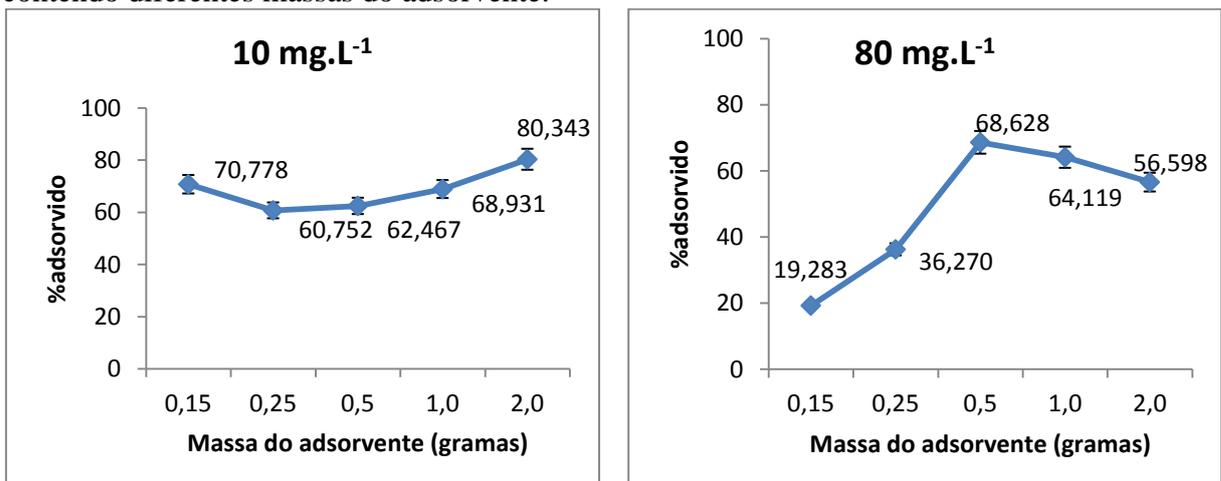
A concentração da solução aquosa é um fator que influencia na adsorção, explicando assim a diferença de resultados entre a concentração de 10 e 80 mg.L⁻¹. Gutha et al. (2011) que utilizou a biomassa seca da semente de *Caesalpinia bonducella* na adsorção de Ni(II) obteve resultado semelhante em que houve um aumento do percentual de bioadsorção com

aumento na dose de bioissorvente, atribuindo à mesma explicação da disponibilidade de mais locais de sorção presentes na superfície do bioissorvente.

Nota-se também que na Figura 8, que um aumento adicional na concentração de bioissorvente de 1,0 g para 2,0 g não levou a uma melhora significativa no rendimento de bioissorção, obtendo porcentagem de 74,529% e 74,906% respectivamente. Embora a massa de 2,0 gramas tenha apresentado maior porcentagem de adsorção, não foi um aumento expressivo, assim, podemos considerar a massa de 1,0 gramas sendo a de melhor eficiência de em relação ao custo benefício. Naiya et al. (2009) que estudou remoção por adsorção de soluções aquosas de íons Zn (II) e Cd (II) utilizando pó de serra e casca de nim como bioissorvente com as concentrações de 10 mg.L^{-1} e 25 mg.L^{-1} variando as dosagens de 2,5 a 30 g/L, relatou que o aumento na massa do adsorvente, aumentou a remoção de Zn (II) e Cd (II) da solução aquosa, e que após dose de 10 g/L a eficiência de remoção não aumentou significativamente.

Para o cobre, a quantidade ótima de biomassa seca para a concentração de 10 mg.L^{-1} foi obtida com 2,0 gramas do bioissorvente, com 80,343 % de remoção dos íons de Cu (II) (Figura 9), observando que a eficiência de adsorção aumenta conforme há o aumento da massa do adsorvente devido, provavelmente, à disponibilidade de área de superfície mais ampla e à maior disponibilidade de sítios de ligação (JAIN; MALIK; YADAV, 2016).

Figura 9: Porcentagem máxima de adsorção de Cu II nas concentrações de 10 e 80 mg.L^{-1} contendo diferentes massas do adsorvente.



Barra de erros referente a média de 3 pontos.

Peng et al. (2018) obteve resultados semelhantes ao testar a adsorção de vários metais, dentre eles o cobre, com casca de milho painço, o qual a eficiência aumentou de forma

significativa de acordo com o aumento da massa do adsorvente. Esses resultados podem ser explicados pelo fato de que, para a bioadsorção ótima, locais extras devem estar disponíveis para a reação, assim, aumentando as dosagens de biomassa, o número de sítios disponíveis para bioadsorção aumenta.

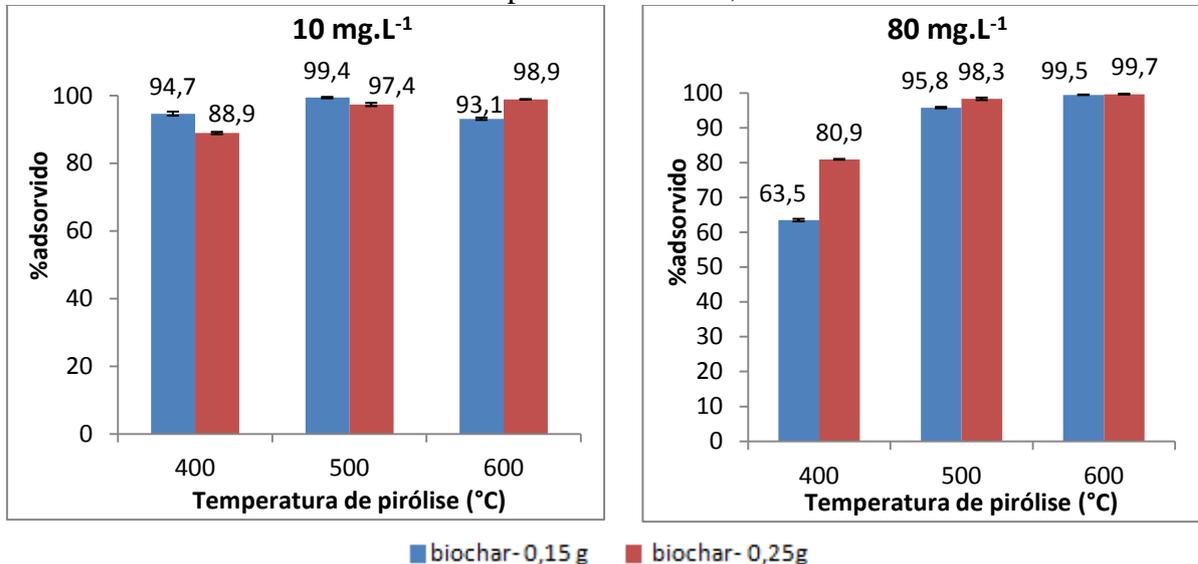
Para a concentração de 80 mg.L^{-1} de cobre (Figura 9), foi possível observar que até 0,5 gramas de biomassa seca a eficiência de adsorção aumentou. O aumento da massa utilizada acima de 0,5 grama fez com que o percentual de remoção diminuísse, o que pode ser atribuído a sobreposição dos locais de adsorção como resultado da aglomeração de partículas adsorventes (MENEGHEL, 2013), assim a massa ideal foi de 0,5 gramas. No entanto, a porcentagem de adsorção foi menor quando comparado a concentração de 10 mg.L^{-1} , devido ao fato do aumento da concentração tornarem os sítios de ligação saturados, diminuindo a eficiência de remoção.

5.2.2 Biochar

A otimização da quantidade de adsorvente a ser utilizado é uma etapa importante do processo de adsorção, e varia de adsorvente para adsorvente, de adsorbato para adsorbato e tem influencia da concentração inicial da solução (NEUSATZ GUILHEN, 2018).

As porcentagens de Cd adsorvidas por diferentes massas de biochar produzidos em diferentes temperaturas são apresentadas na Figura 10. Para a concentração de 10 mg.L^{-1} , observa-se que para os biochars produzidos a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ e $500 \text{ }^\circ\text{C}$, o aumento da dosagem não aumentou a eficiência de remoção, obtendo para a massa de 0,15 gramas porcentagem de 94,664% e 99,407%, enquanto que para 0,25 gramas de adsorvente obteve 88,933% e 97,365%, respectivamente para as duas temperaturas. Segundo Cibati et al., (2017), o aumento da massa pode causar agregação e insaturação dos sítios de sorção, explicando assim a menor eficiência em massas mais elevadas.

Figura 10- Porcentagem máxima de adsorção de Cd II nas concentrações de 10 e 80 mg.L⁻¹ contendo diferentes massas do biochar produzidos a 400, 500 e 600 °C.



Barra de erros referente a média de 3 pontos.

Para o biochar de 600°C o aumento da massa implicou em um aumento na remoção de íons de cádmio, devido provavelmente ao aumento dos locais de adsorção. Park et al. (2019) que produziu biochar a partir de resíduos de pinheiro, obteve resultados semelhantes, em que o aumento da dosagem aumentou a eficiência na remoção de Cd(II), o qual variou-se de 0,4 a 1,2 g/L, e atribuíram a isto o fato de que o aumento da dosagem promoveu um maior número de sítios ativos para adsorção de cádmio.

Para a concentração de 80 mg.L⁻¹, observa-se que, para o biochar produzido a 400 °C houve aumento na adsorção de Cd usando maior quantidade de massa (0,25g). Para os biochars produzidos a 500 e 600 °C, não houve diferença significativa entre eficiência de adsorção, mostrando que a massa de 0,15g é suficiente para reduzir a concentração de Cd em solução.

Comparando a temperatura de produção do biochar, observa-se que houve um aumento significativo nas concentrações de Cd adsorvidos pelos biochars produzidos a maiores temperaturas (500 e 600 °C). Em concentrações mais elevadas de Cd (80 mg.L⁻¹) os biochars produzidos a 500 e 600 °C apresentaram porcentagens semelhantes de Cd adsorvidas enfatizando o efeito da temperatura de produção do biochar no aumento da capacidade de adsorção de íons. Nota-se que o biochar produzido a 400°C foi o que apresentou menor eficiência comparada aos outros que atingiram remoção acima de 90%, que pode ser

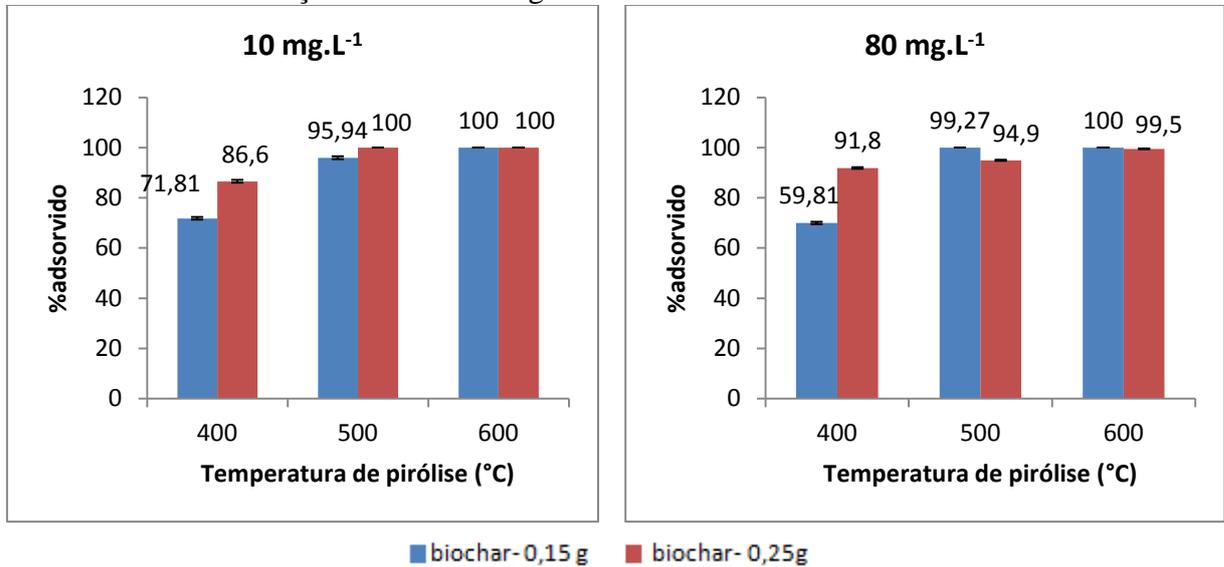
relacionado a maior quantidade de hidrogênio, ao menor o teor de carbono e ao fato do tamanho dos poros serem menores em relação aos outros biochars (CIBATI et al., 2017).

Chen, Zhou e Lv (2008) avaliaram a composição biochar de agulhas de pinheiro através da espectroscopia de infravermelho, e constatou que com o aumento da temperatura pirolítica, o teor de carbono aumenta, enquanto os teores de oxigênio e hidrogênio diminuíram, aumentando o poder de adsorção. Chun et al., 2004 obtiveram resultados semelhantes ao analisar o biochar de resíduos de plantações na temperaturas de 300 °C, 500 °C e 700 °C e observou que a altas temperaturas o resíduos são quase completamente carbonizados e exibem uma área superficial relativamente alta, pouco carbono orgânico, baixo teor de oxigênio e baixa quantidade de grupos superficiais polares. Em contraste, os biochars obtidos a baixas temperaturas são apenas parcialmente carbonizados e mostram as propriedades da superfície oposta em cada um dos aspectos citados anteriormente. Li et al. (2015), que produziu o biochar da planta aquática aguapé, a temperatura de 200 a 700 °C, obteve resultados o qual a capacidade de adsorção de Cu(II) aumentou com o aumento da temperatura de pirólise, obtendo melhor eficiência com o biochar de 700 °C.

Poo et al. (2018) obtiveram resultado semelhante ao testar biochar da macro alga *Saccharina japonica* na remoção de metais pesados, o qual a eficiência de remoção aumentou conforme a temperatura de pirólise aumentou, e alcançou remoção de mais de 98 % na adsorção de Cu(II), Cd(II) e Zn(II) com o biochar de 600°C.

Em relação ao Cu (Figura 11), observa-se que na concentração de 10 mg.L⁻¹ o biochar produzido a 400°C apresentou maior eficiência de remoção com a massa de 0,25 gramas. Para os biochars de 500°C e 600 °C houve remoção de aproximadamente 100% tanto para o de 0,15 gramas quanto para o de 0,25 gramas, demonstrando que a massa de 0,15 gramas foi suficiente para reduzir a concentração de Cu a níveis abaixo dos limites máximos permitidos pela Resolução CONAMA N° 430/2011 (BRASIL, 2011) que é de 1,0 mg.L⁻¹.

Figura 11- Efeito da dosagem do adsorvente para os diferentes tipos de biochars na remoção de cobre nas concentrações de 10 e 80 mg.L⁻¹ .



Barra de erros referente a média de 3 pontos.

Para a concentração de 80 mg.L⁻¹(Figura 11), observa-se que para o biochar produzido a 400°C, o incremento da massa do adsorvente fez com que a eficiência de remoção elevasse de forma considerável a porcentagem de Cu adsorvida, aumentado de 59,81% para 91,85%. Para o biochar de 500 °C o acréscimo da dose não elevou a eficiência de adsorção, existindo um limite para que a eficiência atinja a saturação e que se torna ineficaz o aumento da dose. Para o de 600°C não houve variação expressiva entre as massas utilizadas, ocorrendo um pequeno decréscimo na remoção de aproximadamente 100% para a massa de 0,15 gramas para 94,9% para a massa de 0,25 gramas.

Comparando a temperatura de produção do biochar, observa-se que, assim como ocorreu com o Cd, houve um aumento significativo nas concentrações de Cu adsorvidas pelos biochars produzidos a maiores temperaturas (500 e 600°C), ratificando o efeito da temperatura de produção do biochar no aumento da capacidade de adsorção pelo material.

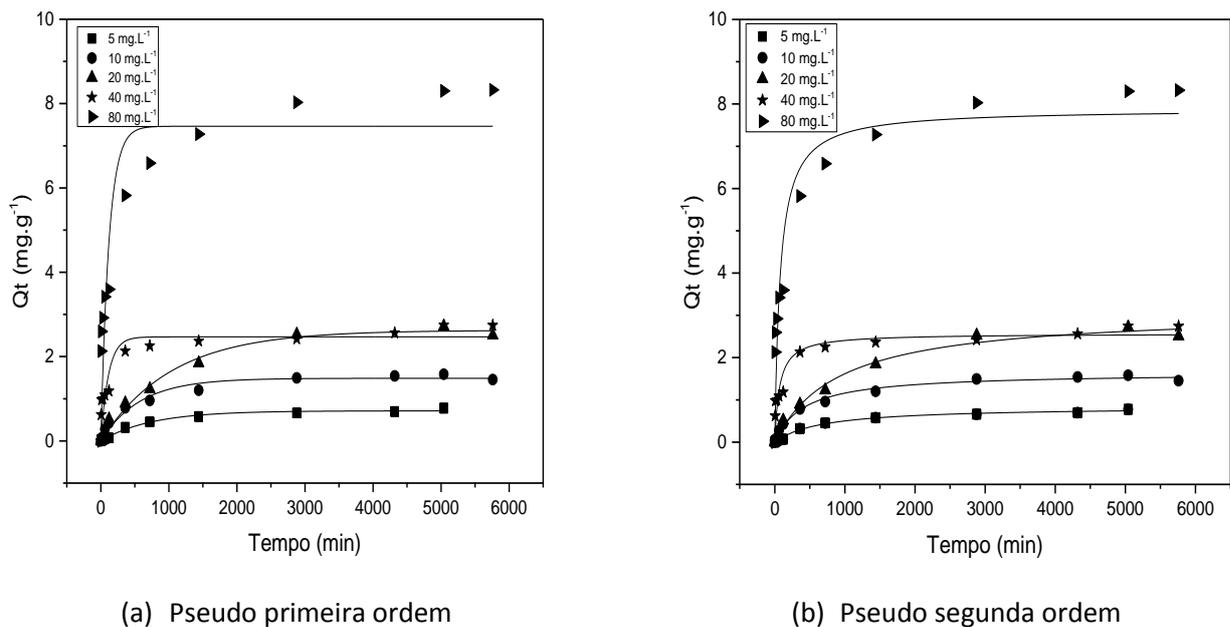
Park et al. (2019) ao testar biochar de resíduos de pinheiro nas temperaturas de 300°C, 400°C, 500°C e 600°C obteve melhor resultado com o de 500°C, e atribuíram isto ao fato de que a adsorção de metais pesados pelo biochar é influenciada pela troca de cátions, pela liberação de fosfato e carbonato, pela distribuição de grupos funcionais, tais como grupos C=C, hidroxila e carboxila, e pela área superficial específica.

5.3 EFEITO DO TEMPO DE CONTATO E DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE CÁDMIO USANDO BIOMASSA SECA COMO ADSORVENTE

O efeito do tempo de contato avaliou o tempo necessário para que a sorção atingisse o equilíbrio e as características cinéticas da adsorção pela biomassa seca em relação ao cádmio estão apresentadas na Figura 8. Para avaliação dessas características foram aplicados os modelos pseudo primeira ordem e o pseudo segunda ordem. As constantes de taxa (k_1 e k_2) e os valores obtidos de “ q_e ” e calculados de “ q_1 ” e “ q_2 ”, incluindo o coeficiente de correlação (R^2) derivado dos modelos, são mostrados na Tabela 5.

A adsorção de cádmio pela biomassa seca ocorreu de forma lenta (Figura 12). Observa-se que o sistema atingiu o equilíbrio entre os tempos de 720 e 1440 minutos, dependendo da concentração de Cd estudada. A maior parte da adsorção acontece nos primeiros minutos, isso ocorre devido ao fato de existir sítios ativos livres no início do processo que com o passar do tempo começam a diminuir contribuindo para a redução da velocidade de adsorção, além de ocorrer forças repulsivas das moléculas já adsorvidas inicialmente (PÊSSOA, 2017).

Figura 12- Cinética não linear Pseudo primeira ordem (a) e Pseudo segunda ordem (b) da adsorção de cádmio pela biomassa seca da planta *Pistia stratiotes*.



Os resultados obtidos indicam que os sítios de troca se tornaram saturados após serem ocupados, fazendo com que o Cd ocupasse sítios menos específicos de conforme o tempo de agitação. Estes resultados são semelhantes aos encontrados por Pillai et al. (2013), que descrevem a biossorção de íons metálicos na superfície do adsorvente dependente da disponibilidade de íons metálicos ao redor do microambiente do mesmo e da interação eletrostática entre eles nos sítios de sorção e ainda justifica a menor eficiência a altas concentrações devido a dificuldade de ocupação de sítios de ligações remanescentes devido à força repulsiva entre as moléculas de soluto da fase sólida e na fase de transição.

O mecanismo de remoção do metal da solução é dependente de sua concentração inicial (ANIRUDHAN; FERNANDEZ; MULLASSERY, 2012). Em baixas concentrações, os metais são adsorvidos por locais específicos, enquanto que com o aumento da concentração de metais, os locais específicos são saturados e os locais de troca são ocupados. Com o aumento da concentração, há um aumento na quantidade de íons metálicos adsorvidos devido ao aumento da força motriz destes em direção aos sítios ativos no adsorvente. O passo inicial envolve o transporte de massa de íons metálicos da solução para a superfície do adsorvente. O segundo passo, mais lento, envolve a difusão intraparticular em micro e mesoporos na superfície adsorvente.

A comparação entre os modelos se dá pelo coeficiente de correlação R^2 e pela comparação das capacidades de adsorção no equilíbrio (q_e) e experimental (Tabela 5). Observa-se que o modelo pseudo segunda ordem é o que melhor se ajusta, pois foi o que obteve o R^2 mais próximo de 1 para todas as concentrações testadas. Os valores calculados q_1 e q_2 estão ambos próximos aos valores de $q_e(\text{exp})$, porém o de pseudo segunda ordem foi o que mais se aproximou. Isso sugere que a taxa de adsorção é dependente da quantidade de espécie química e que o processo de quimiossorção é favorecido por forças covalentes ou de valência e que o compartilhamento de elétrons pode ser a etapa limitante. Este modelo também caracteriza que a velocidade de reação é dependente da quantidade adsorvida no equilíbrio e de soluto na superfície do adsorvente (CIBATI et al., 2017). Resultado semelhante foi obtido por Dang et al. (2009) ao testar a adsorção de cádmio por palha de trigo em que se obteve o melhor ajuste cinético com modelo pseudo segunda ordem. Porém a palha de trigo demonstrou ter uma capacidade adsorviva maior que a biomassa seca da planta *Pistia stratiotes*, obtendo capacidade de adsorção no equilíbrio de $4,96 \text{ mg.g}^{-1}$ para a concentração de 50 mg.L^{-1} . Li, Qiang et al. (2014) obtiveram resultados semelhantes ao verificar o modelo cinético para adsorção de Cd por *Eirchonia Crassipes* o qual o modelo pseudo segunda ordem se ajustou melhor e obteve q_e de $1,6581 \text{ mg.g}^{-1}$ para a concentração de 20 mg.L^{-1} .

Tabela 5- Parâmetros dos modelos cinéticos não lineares da adsorção de cádmio pela biomassa seca.

C_0 mg.L ⁻¹	$q_e(\text{exp})$ mg.g ⁻¹	Pseudo 1ª Ordem			Pseudo 2ª ordem		
		$K_1(\text{min}^{-1})$	$q_1(\text{mg.g}^{-1})$	R^2	K_2	$q_2(\text{mg.g}^{-1})$	R^2
5	0,775	0,00134	0,71355	0,98822	0,00176	0,84017	0,9915
10	1,5813	0,00174	1,48549	0,97828	0,00146	1,64212	0,9916
20	2,7153	9,64072E-4	2,62265	0,98947	3,51841E-4	3,10034	0,9903
40	2,743	0,00889	2,46716	0,83857	0,00575	2,56781	0,89261
80	7,863	0,00837	7,46243	0,81623	0,00163	7,87865	0,90185

q_e = capacidade adsorptiva no equilíbrio; K_1 = constante de cinética de pseudo primeira ordem; K_2 = constante de cinética pseudo segunda ordem.

A Tabela 6 apresenta o efeito da concentração inicial de cádmio em relação as porcentagens de remoção de acordo com a concentração inicial.

Tabela 6- Efeito da concentração inicial na adsorção de Cd (II) usando biomassa seca de *Pistia stratiotes*.

C (mg L ⁻¹)	C_i (mg L ⁻¹) ± se	C_f (mg L ⁻¹) ± se	R(%) ± se
5	5,25±0,105	1,764±0,162	66,400±0,055
10	10,941±0,049	2,380±0,251	77,602±0,059
20	20,633±0,222	5,159±0,120	74,996±0,069
40	37,692±0,653	11,718±0,378	68,911±0,568
80	82,458±0,726	26,568±0,419	69,095±0,285

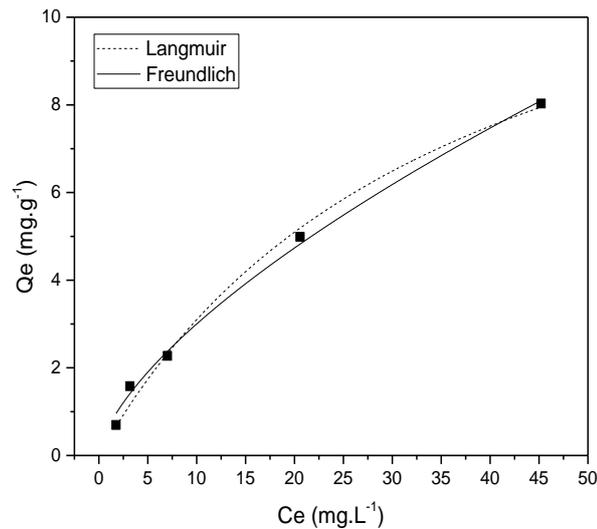
C_i : concentração inicial; C_f : concentração final; R(%): porcentagem máxima de adsorção de Cd; se: desvio padrão referente a média de 3 repetições

A porcentagem de remoção máxima de Cd foi obtida na concentração de 10 mg.L⁻¹ (Tabela 6). No entanto, apesar da taxa de remoção ter sido menor nas concentrações de 40 e 80 mg.L⁻¹, estas concentrações apresentaram maior capacidade adsorptiva (q) como apresentado na Tabela 5. Resultado semelhante foi encontrado por Gupta, Gupta e Kharat (2018), que atribuiu este resultado à saturação dos locais disponíveis para adsorção em concentrações mais altas, pois nestas o número inicial de íons comparados com os locais de adsorção seria maior, o que leva a uma menor eficiência de adsorção.

Apesar da elevada porcentagem de adsorção de cádmio presente na solução contaminada, esses valores não foram suficientes para reduzir a concentração em solução até os níveis máximos de Cd exigidos em efluente segundo a Resolução CONAMA Nº 430/2011 (BRASIL, 2011) que é de 0,2 mg L⁻¹.

No estudo do equilíbrio para o cádmio, as isotermas foram ajustadas para o tempo de 1440 minutos. A Figura 13 demonstra os gráficos das isotermas de cádmio para os modelos de Freundlich e Langmuir. Nota-se que a isoterma é convexa, o que demonstra que ela é favorável.

Figura 13- Isoterma de adsorção de cádmio em relação a biomassa seca.



Na Tabela 7 estão dispostos os parâmetros obtidos para cada um dos modelos estudados e sugere que os dois modelos se ajustaram bem, porém o modelo de Freundlich obteve o coeficiente de correlação um pouco maior ($R^2=0,994$), sugerindo que este se ajustou melhor e aponta que mais de um tipo de sítio ativo pode estar envolvido na adsorção de íons metálicos, pressupondo um modelo de adsorção em multicamadas (ANIRUDHAN; FERNANDEZ; MULLASSERY, 2012).

Tabela 7- Parâmetros dos modelos de isoterma de adsorção para biomassa seca em relação ao cádmio.

Cd⁺²		
Langmuir	q_m (mg.g ⁻¹)	14,30712
	K_L	0,02766
	R^2	0,99134
Freundlich	K_F	0,65997
	n	1,52024
	R^2	0,99477

q_m = capacidade adsorptiva máxima na monocamada; K_L = constante de Langmuir; K_F = constante de Freundlich; indicador de adsorção

5.4 EFEITO DO TEMPO DE CONTATO E DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE COBRE USANDO BIOMASSA SECA DO ADSORVENTE

A quantidade de íon Cu (II) adsorvido no equilíbrio reflete a capacidade máxima de adsorção do adsorvente sob uma condição particular (GUPTA; GUPTA; KHARAT, 2018). Assim como ocorreu para o Cd, nota-se que a concentração inicial de Cu influenciou também, na porcentagem de remoção (Tabela 8). Para as concentrações iniciais mais baixas houve uma porcentagem de remoção maior do que em concentrações mais altas. Gupta e Babu (2009), que testaram serragem como adsorvente, destaca-se que a diminuição na remoção percentual de íons metálicos pode ser explicada pelo fato de que todos os adsorventes possuem um número limitado de sítios ativos, que estes tendem a saturar acima de certa concentração. O aumento da capacidade de adsorção com o aumento da concentração pode ser devido à maior taxa de adsorção e à utilização de todos os sítios ativos disponíveis para a adsorção em maior concentração.

Tabela 8- Efeito da concentração inicial na adsorção de Cu (II) sobre a biomassa seca de *Pistia stratiotes*.

C (mg L⁻¹)	Ci (mg L⁻¹) ± se	Cf(mg L⁻¹) ± se	R(%) ± se
5	5,912 ± 0,163	1,827 ± 0,108	69,094 ± 0,109
10	10,612 ± 0,281	4,477 ± 0,436	62,467 ± 0,781
20	17,913 ± 0,276	6,419 ± 0,771	64,166 ± 0,045
40	33,048 ± 1,489	13,905 ± 0,550	57,925 ± 0,704
80	72,225 ± 0,057	22,619 ± 0524	68,628 ± 0,756

Ci: concentração inicial; Cf: concentração final; R(%): porcentagem máxima de adsorção de Cd; se: desvio padrão referente a média de 3 repetições

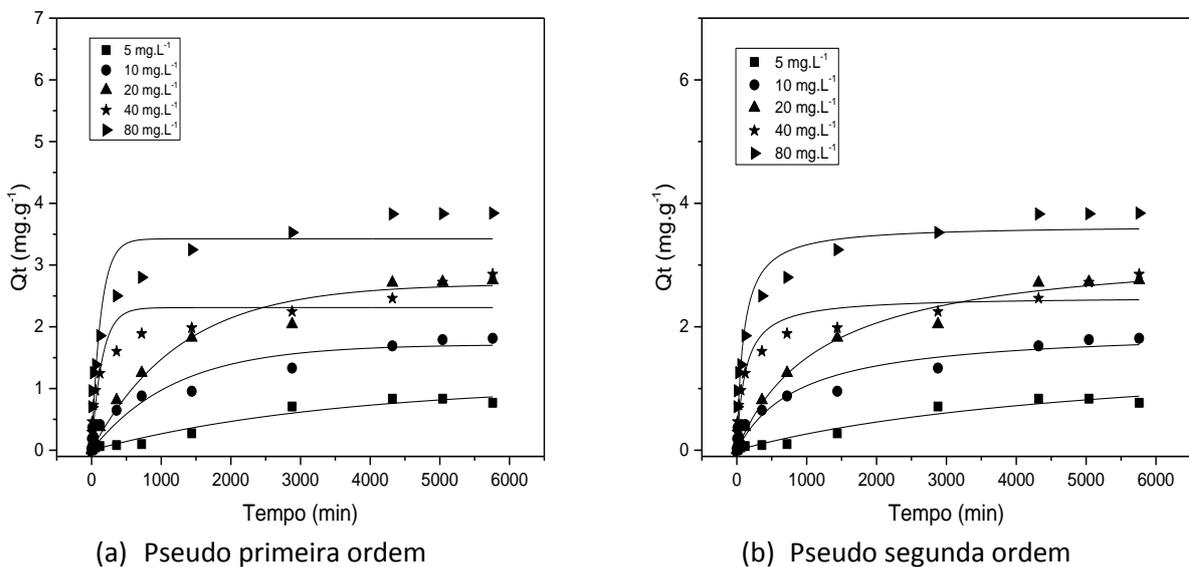
Ressalta-se que as porcentagens de remoção não foram suficientes para reduzir os teores de Cu em solução até os limites máximos estabelecidos pela Resolução CONAMA N° 430/2011 (BRASIL, 2011) de cobre em efluentes, que é de 1,0 mg L⁻¹.

Na Figura 10 estão apresentados os dados cinéticos para adsorção de cobre em relação a biomassa seca. Para avaliação das características de adsorção do Cu pela biomassa seca foram aplicados os modelos pseudo primeira ordem e o pseudo segunda ordem. As constantes

de taxa (k_1 e k_2) e os valores calculados de q , incluindo o coeficiente de correlação (R^2) derivado dos modelos, são mostrados na Tabela 9.

A adsorção de Cu atingiu um ponto de equilíbrio entre os tempos de 4320 e 5040 minutos, dependendo da concentração de Cu estudada (Figura 14). O tempo ótimo de adsorção depende de fatores como a cinética de adsorção, o tipo de biomassa, tamanho dos poros e superfície de contato (ADENIYI; IGHALO, 2019).

Figura 14- Cinética não linear Pseudo primeira ordem (a) e Pseudo segunda ordem (b) da adsorção de cobre pela biomassa seca da planta *Pistia stratiotes*.



Considerando o coeficiente R^2 , os resultados obtidos para o de pseudo primeira ordem e para o de pseudo segunda ordem ficaram relativamente próximos, mas o modelo que melhor se encaixou foi o pseudo segunda ordem para todas as concentrações, uma vez que o coeficiente de determinação foi o que mais se aproximou de 1 (Tabela 9). O modelo pseudo segunda ordem também representa os dados cinéticos melhor, pois os valores ajustados do parâmetro “ q_2 ” foi o que melhor se aproximou do $q(\text{exp})$ para todas as concentrações. Dang et al. (2009) observaram resultados semelhantes no estudo cinético, o qual o modelo pseudo segunda ordem foi o que melhor se ajustou para adsorção de Cu por biomassa seca de palha de trigo.

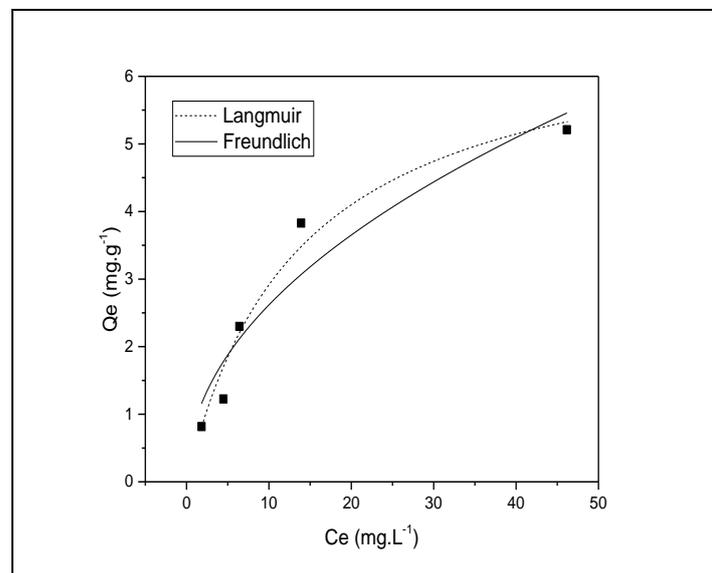
Tabela 9- Parâmetros dos modelos cinéticos não lineares da adsorção de cobre pela biomassa seca.

C_0 mg.L^{-1}	$q(\text{exp})$ mg.g^{-1}	Pseudo 1ª Ordem			Pseudo 2ª ordem		
		$K_1(\text{min}^{-1})$	$q_1(\text{mg.g}^{-1})$	R^2	K_2	$q_2(\text{mg.g}^{-1})$	R^2
5	0,8344	2,86192E-4	1,0705	0,96346	1,05763E-4	1,71531	0,96992
10	1,813	8,36943E-4	1,71386	0,88035	5,67763E-4	1,97494	0,90735
20	2,7531	7,89879E-4	2,69716	0,9842	2,49882E-4	3,30766	0,99143
40	2,464	0,00666	2,31067	0,87112	0,00339	2,48861	0,93129
80	3,6026	0,00761	3,42493	0,86729	0,00286	3,64595	0,9299

q_e = capacidade adsorptiva no equilíbrio; K_1 = constante de cinética de pseudo primeira ordem; K_2 = constante de cinética pseudo segunda ordem.

No estudo do equilíbrio para o cobre, as isotermas foram ajustadas para o tempo de 4320 minutos, que foi o tempo que se atingiu o equilíbrio. A Figura 15 demonstra os gráficos das isotermas de cobre para os modelos de Freundlich e Langmuir.

Figura 15- Isoterma de adsorção de cobre em relação a biomassa seca.



Na Tabela 10 estão dispostos os parâmetros obtidos para cada um dos modelos estudados e sugerem que o modelo cujos dados melhores se ajustaram para o cobre foi o de Langmuir ($R^2=0,96$) o que sugere que adsorção ocorreu em monocamada sem interação dos cátions durante a ocupação dos sítios ativos (ANIRUDHAN; FERNANDEZ; MULLASSERY, 2012). Resultados semelhantes foram obtidos por Dang et al. (2009) que em

seu estudo do equilíbrio utilizando biomassa seca de palha de trigo na adsorção de Cu obteve melhor ajuste com o modelo de adsorção de Langmuir. Em comparação quanto a capacidade de adsorção Dang et al. (2009) obtiveram $11,34 \text{ mg.g}^{-1}$, segundo eles a diferença de capacidade de adsorção em diferentes adsorventes se dá devido as características do material adsorvente, como diferentes grupos da parede celular, a superfície do adsorvente e o tamanho da partícula.

Tabela 10- Parâmetros dos modelos de isoterma de adsorção para o cobre.

		Cu⁺²
Langmuir	$q_m \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	6,91163
	K_L	0,07289
	R^2	0,96338
Freundlich	K_F	0,86608
	n	2,08182
	R^2	0,8914

q_m = capacidade adsorptiva máxima na monocamada; K_L = constante de Langmuir; K_F = constante de Freundlich; indicador de adsorção

5.5 EFEITO DO TEMPO DE CONTATO E DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE CÁDMIO USANDO BIOCHAR COMO ADSORVENTE

Comparando a temperatura de pirólise, observa-se que, o biochar de 400°C apresentou um menor potencial de remoção de íons de cádmio (Tabela 11). Nas concentrações de Cd mais baixas (5 e 10 mg.L^{-1}) as maiores porcentagens de remoção (R%) foram obtidas no biochar de 500°C , enquanto que nas maiores concentrações de Cd (20 , 40 e 80 mg L^{-1}) o biochar produzido a 600°C obteve as maiores porcentagens de remoção.

Park et al. (2019) ao testarem biochar de pinheiro nas temperaturas de 300°C , 400°C , 500°C e 600°C obtiveram melhor resultado com o de 600°C . Os autores atribuíram ao fato de que a adsorção de metais pesados pelo biochar é influenciada pela troca de cátions, pela liberação de fosfato e carbonato, pela distribuição de grupos funcionais, tais como grupos C=C, hidroxila e carboxila, e pela área superficial específica. Aumentar a temperatura de pirólise até 600°C aumenta a área superficial específica (Tabela 4), o número de grupos funcionais, como C (Tabela 1) e, conseqüentemente, a capacidade de troca catiônica, o que influencia na maior capacidade de sorção do biochar em temperaturas mais altas.

Tabela 11- Efeito da concentração inicial na adsorção de Cd (II) sobre o biochar de *Pistia stratiotes*.

5 mg.L ⁻¹			
Biochar(°C)	Ci (mg L ⁻¹) ± se	Cf (mg L ⁻¹) ± se	R(%) ± se
400		0,626 ± 0,02	85,979 ± 0,086
500	5,250 ± 0,105	0,054 ± 0,467	98,946 ± 0,0098
600		0,037 ± 0,001	98,322 ± 0,007
10 mg.L ⁻¹			
Biochar(°C)	Ci (mg L ⁻¹)	Cf (mg L ⁻¹)	R(%)
400		1,629 ± 0,267	94,67 ± 0,593
500	10,626 ± 0,165	0,063 ± 0,303	99,407 ± 0,208
600		0,728 ± 0,028	93,149 ± 0,349
20 mg.L ⁻¹			
Biochar(°C)	Ci (mg L ⁻¹) ± se	Cf (mg L ⁻¹) ± se	R(%) ± se
400		4,284 ± 0,017	73,34 ± 0,309
500	20,633 ± 0,222	0,950 ± 0,055	95,397 ± 0,032
600		0,620 ± 0,004	96,995 ± 0,037
40 mg.L ⁻¹			
Biochar(°C)	Ci (mg L ⁻¹) ± se	Cf (mg L ⁻¹) ± se	R(%) ± se
400		3,929 ± 0,086	90,226 ± 0,041
500	37,692 ± 0,653	3,276 ± 0,287	91,30 ± 0,165
600		0,746 ± 0,004	98,14 ± 0,0014
80 mg.L ⁻¹			
Biochar(°C)	Ci (mg L ⁻¹) ± se	Cf (mg L ⁻¹) ± se	R(%) ± se
400		31,401 ± 0,369	63,474 ± 0,358
500	85,968 ± 0,726	3,618 ± 0,378	95,791 ± 0,206
600		0,459 ± 0,018	99,466 ± 0,083

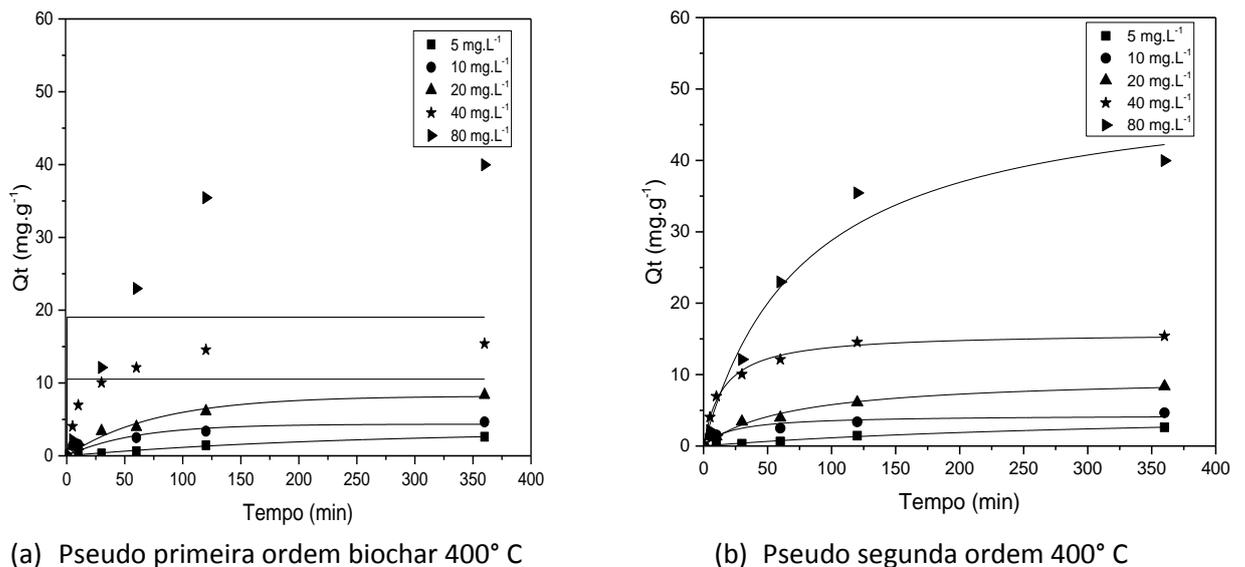
Ci: concentração inicial; Cf: concentração final; R(%): porcentagem máxima de remoção de Cd; se: desvio padrão

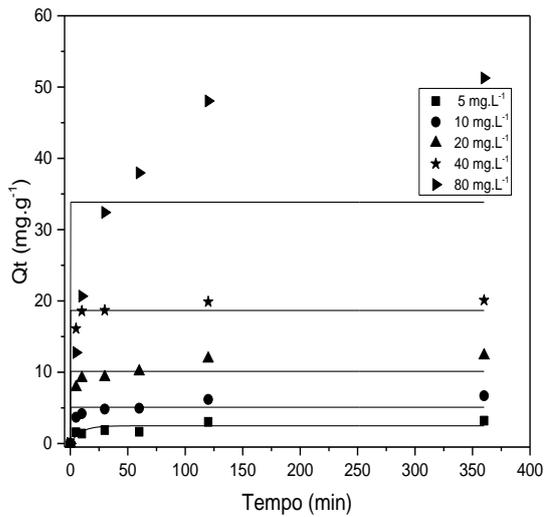
Os resultados obtidos demonstraram que o biochar da planta *Pistia Stratiotes* é bastante eficiente na remoção dos íons de cádmio e apresentou porcentagem de remoção superior ao da biomassa seca. Apesar da elevada porcentagem de remoção de cádmio presente na solução contaminada, apenas os biochars de 500 °C e 600 °C para a concentração de 5 mg.L⁻¹ e o biochar de 500 °C para concentração de 10 mg.L⁻¹ conseguiram remover os íons de cádmio dentro dos limites máximos determinados pela Resolução CONAMA N° 430/2011 (BRASIL, 2011), que é de 0,2 mg.L⁻¹, porém os resultados são bastantes promissores quando comparados a outros adsorventes, como a biomassa seca utilizada neste estudo.

Na figura 16, observa-se uma rápida sorção de Cd nos primeiros minutos de contato do biochar com a solução contaminada, atingindo o ponto de equilíbrio a partir de 120 minutos para as concentrações estudadas (5, 10, 20, 40 e 80 mg.L⁻¹). No tempo de contato inicial, havia maior disponibilidade de sítios de ligação, favorecendo, portanto, o contato entre o adsorvente e o adsorbato. Após este período inicial, a adsorção foi mais lenta e menor devido, provavelmente, ao reduzido número de locais de superfície, tornando-se estável (CHEN; CHEN; LV, 2011). Como resultado, tornou-se mais difícil para os metais restantes preencherem estes sítios ligantes. Park et al. (2019) que estudou adsorção de cádmio pelo biochar de pinheiro atribuiu a rápida adsorção no início da reação ao fato de existirem muitos sítios ativos do biochar que facilmente adsorvem o Cd (II), e o subsequente processo de adsorção lenta significa que os locais de adsorção ficam saturados.

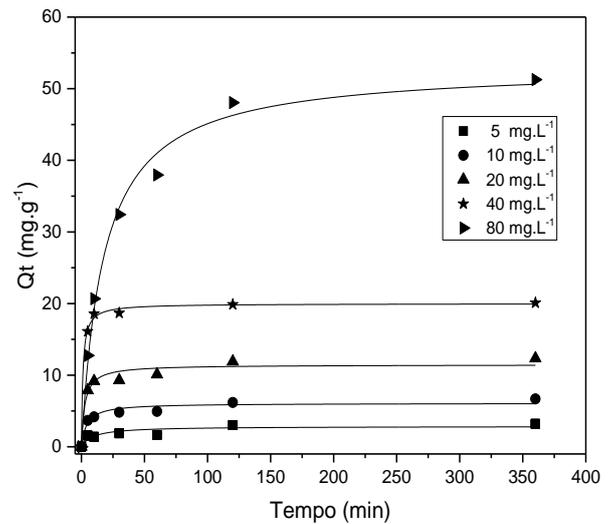
A remoção de Cd pelo biochar foi mais rápida e superior a adsorção pela biomassa seca. Segundo Chun et al. (2004) ao transformar a biomassa seca em biochar ocorre modificação da estrutura explicando assim, o aumento da eficiência e o tempo menor para atingir o equilíbrio.

Figura 16- Cinética não linear Pseudo primeira ordem e Pseudo segunda ordem da adsorção de cádmio pelo biochar da planta *Pistia stratiotes* na temperatura de pirólise de 400°C, 500°C e 600°C.

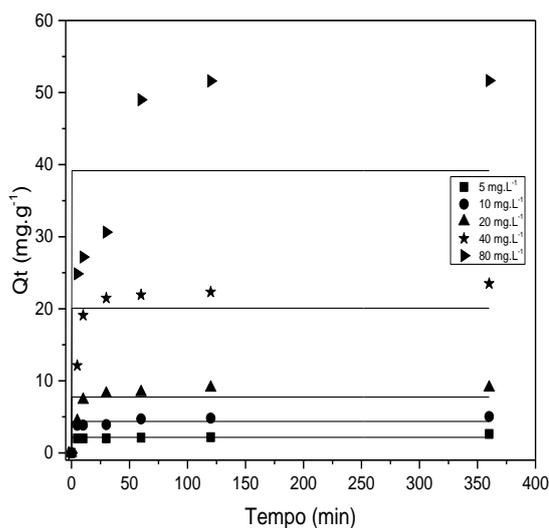




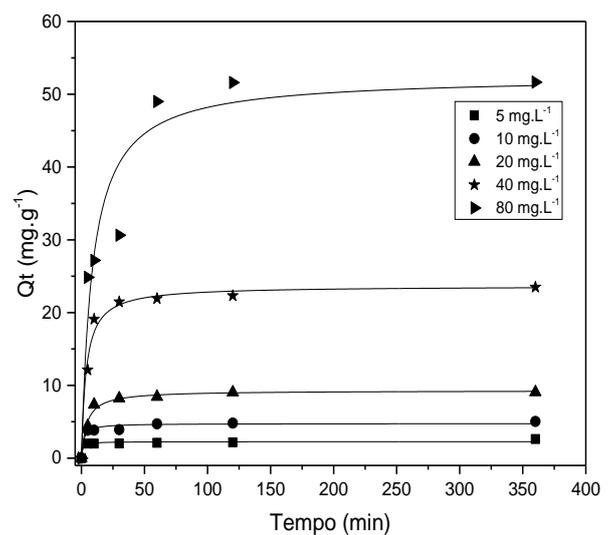
(c) Pseudo primeira ordem biochar 500° C



(d) Pseudo segunda ordem 500° C



(e) Pseudo primeira ordem biochar 600° C



(f) Pseudo segunda ordem 600° C

Para a adsorção de cádmio em relação ao biochar para as três temperaturas de pirólise, o modelo que melhor se encaixou foi de pseudo segunda ordem, pois foi o que obteve maior coeficiente de correlação R^2 (Tabela 12), o que indica que a remoção de cádmio pelos biochars é principalmente por sorção química (MOHAN D. et al., 2007). Este resultado condiz com outros estudos como o de Zhang et al. (2015) que utilizou o biochar de planta aquática *Eichornia crassipes* para a remoção de íons de cádmio de solução aquosa e obteve resultados semelhantes em que o modelo pseudo segunda ordem foi o que melhor se ajustou.

Ao analisar a Tabela 12, observa-se que a capacidade de adsorção aumenta conforme a concentração de Cd aumenta. Percebe-se que para o biochar de 400 °C q_1 foi o que melhor se aproximou do $q(\text{exp})$ nas concentrações 5 e 20 mg.L^{-1} , como o R^2 dos modelos pseudo

primeira e pseudo segunda foram muito próximos, pode-se afirmar que nestas concentrações os dois modelos cinéticos se ajustaram. Para as concentrações de 10, 40 mg.L⁻¹ e 80 0 q₂ foi o que melhor se ajustou, confirmando o modelo pseudo segunda ordem. Para os demais biochars “q₂” foi o que obteve o resultado mais semelhante ao de q(exp).

Tabela 12- Parâmetros dos modelos cinéticos não lineares da adsorção de cádmio pelo biochar.

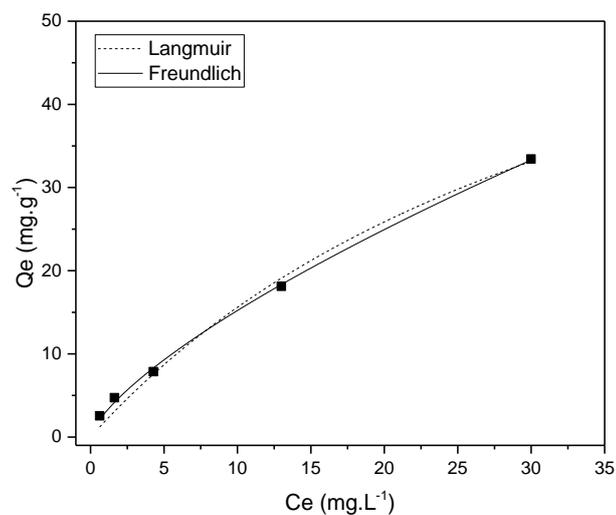
Biochar 400							
C₀ mg.L⁻¹	q(exp) mg.g⁻¹	Pseudo 1 ^a Ordem			Pseudo 2 ^a ordem		
		K₁	q₁	R²	K₂	q₂	R²
5	2,6113	0,00421	3,36913	0,98218	5,33882E- 4	5,24633	0,98536
10	4,6513	0,01704	4,34499	0,79291	0,01046	4,32513	0,88193
20	8,3606	0,01298	8,21195	0,95822	0,0015	9,74689	0,97525
40	15,40	21,26644	10,52317	0,39222	0,00421	15,86682	0,99247
80	39,96	23,90761	19,03537	0,023	2,47058E- 4	51,43757	0,96561
Biochar 500							
C₀ mg.L⁻¹	q(exp) mg.g⁻¹	Pseudo 1 ^a Ordem			Pseudo 2 ^a ordem		
		K₁	q₁	R²	K₂	q₂	R²
5	3,3617	0,02525	3,26935	0,76914	0,01705	3,31979	0,85779
10	6,8202	7,90441	5,77358	0,65331	0,02661	6,53789	0,94238
20	13,021	16,59284	11,24861	0,74658	0,02112	12,3907	0,94366
40	22,328	36,24931	20,06698	0,90479	0,02881	21,15188	0,97939
80	53,7	48,37508	41,96878	0,36545	9,67198E- 4	54,4065	0,99305
Biochar 600							
C₀ mg.L⁻¹	q(exp) mg.g⁻¹	Pseudo 1 ^a Ordem			Pseudo 2 ^a ordem		
		K₁	q₁	R²	K₂	q₂	R²
5	2,6207	1,87335E6	2,1555	0,91999	0,45849	2,2711	0,94599
10	5,051	10,23537	4,36778	0,89606	0,12575	4,75606	0,96049
20	9,066	19,61564	7,75789	0,72454	0,02583	9,28668	0,97923
40	22,91	50,1205	20,07922	0,75982	0,01145	23,65679	0,98266
80	51,6683	87,85798	39,1565	0,53566	0,00216	52,44229	0,91528

q_e = capacidade adsorptiva no equilíbrio; K₁= constante de cinética de pseudo primeira ordem; K₂= constante de cinética pseudo segunda ordem.

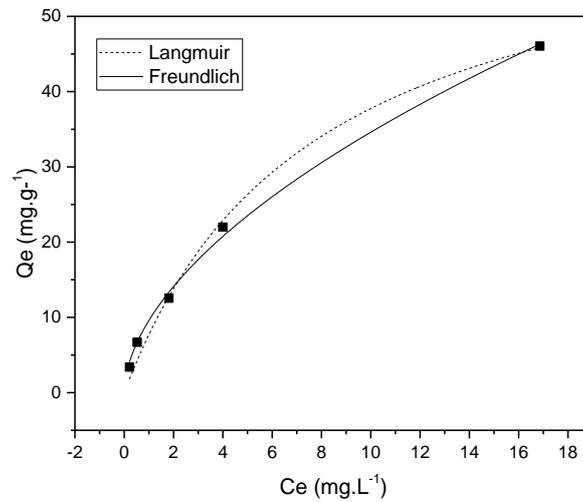
Além do mecanismo de adsorção, a alcalinidade dos biochars (Tabela 1) pode promover a remoção de Cd através da formação de precipitados de Cd. Zhang et al. (2015) estudando mecanismos de remoção de Cd em solução aquosa usando biochar alcalino, com pH variando entre 7,24 e 10,46, dependendo da temperatura de pirólise, observaram, em análise de DRX e XPS, precipitação de Cd como CdCO_3 , Cd_3P_2 e menos, $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ e K_4CdCl_6 ocorrendo na superfície do biochar. Zhou et al. (2018) observaram que a precipitação foi um dos mecanismos de remoção de íons de cádmio em solução aquosa utilizando o biochar de caule de tabaco. Ao fazer análise nos espectros FT-IR após a adsorção de Cd^{2+} , os picos atribuídos às bandas O-H, C = O / C-O e C = O indicaram a ocorrência de complexação da superfície, foram detectados picos que pertenciam a C-O / C = O nos grupos CO_3^{2-} nos biochars de 700 °C, sugerindo a formação de carbonatos de cádmio devido às reações de precipitação. Do mesmo modo, bandas indexadas de (CdCO_3) foram observadas nos espectros, confirmando a formação de precipitação com Cd^{2+} .

Na Figura 17 são observadas as curvas de adsorção para os biochars de 400° C, 500° C e 600° C em função da concentração de equilíbrio de metais pesados em solução. No estudo do equilíbrio para o biochar as isotermas foram ajustadas para o tempo de 360 minutos. Percebe-se que a afinidade, capacidade e forma de adsorção para o cádmio diferiram de forma considerável para os biochars produzidos a diferentes temperaturas de pirólise.

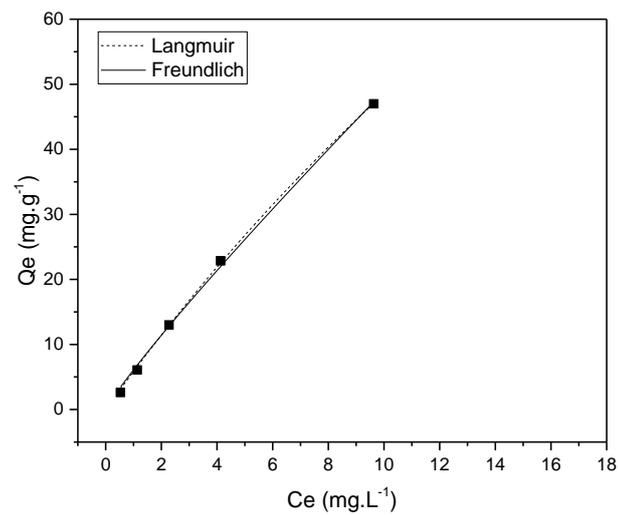
Figura 17- Isoterma de adsorção de cádmio em relação a biochar 400° C (a), 500° C (b) e 600° C (c).



(a)



(b)



(c)

Os resultados demonstram que o modelo de Freundlich se ajustou melhor indicando que adsorção ocorre em multicamadas com energia de adsorção diferentes. Para adsorção ser favorável o valor de n tem que ser ente 1 e 10, o que indica que existe afinidade do íon metálico estudado com a superfície do adsorvente. A Tabela 13 demonstra que os valores de n encontrados foram maior que 1 e menor que 10 indicando que adsorção foi favorável.

Tabela 13- Parâmetros dos modelos de isoterma de adsorção para o biochar de 400° C em relação ao cádmio.

Biochar 400		
		Cd ⁺²
Langmuir	q _m (mg.g ⁻¹)	65,708
	K _L	0,02596
	R ²	0,98835
Freundlich	K _F	2,94266
	n	1,40162
	R ²	0,9984
Biochar 500		
		Cd ⁺²
Langmuir	q _m (mg.g ⁻¹)	76,636
	K _L	0,1307
	R ²	0,9898
Freundlich	K _F	9,58619
	n	1,79372
	R ²	0,99692
Biochar 600		
		Cd ⁺²
Langmuir	q _m (mg.g ⁻¹)	258,534
	K _L	0,02311
	R ²	0,99527
Freundlich	K _F	6,09457
	n	1,1055
	R ²	0,99774

q_m= capacidade adsorptiva máxima na monocamada; K_L= constante de Langmuir; K_F= constante de Freundlich; indicador de adsorção

Com base na Tabela 13, nota-se que o modelo de adsorção de Freundlich para o cádmio obteve o maior coeficiente de correlação que o modelo de Langmuir para todos os biochars, o qual indica que adsorção ocorre em multicamadas em superfície heterogênea contendo um número finito de sítios ativos com interações mútuas. Resultado semelhante foi obtido por Kwak et al. (2019) que observou que o modelo de Freundlich melhor se ajustou em relação aos biochars estudados e observou que conforme ocorreu o aumento da temperatura de pirólise o q_m aumentou. As isotermas de 400°C e 500°C são favoráveis, o qual indica que a massa do adsorvato retida é alta para uma concentração baixa de equilíbrio e a de 600°C obteve um formato linear indicando que a massa do adsorvato retida por unidade do adsorvente é proporcional à concentração do equilíbrio (SPARKS, 2003). Percebe-se que a temperatura de pirólise afetou a capacidade máxima de adsorção (q_m) e influenciou nas

características estruturais, elementares e morfológicas como observado na caracterização do biochar (item 5.1) o que afetou consideravelmente a capacidade de adsorção máxima.

O elevado valor de q_m encontrado nos materiais, principalmente no biochar produzido a 600°C (Tabela 13), confirma a eficiência na remoção de Cd em solução.

5.6 EFEITO DO TEMPO DE CONTATO E DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE COBRE USANDO BIOCHAR COMO ADSORVENTE

Na Tabela 14 são apresentados os resultados com as respectivas concentrações iniciais, finais e porcentagem de remoção de Cu da solução contaminada. Assim como observado para o Cd, o biochar de 400°C apresentou um menor potencial de remoção de íons cobre da solução nutritiva. Observa-se que as maiores porcentagens de remoção de Cu foram observadas nos experimentos com biochar de 500 e 600 °C, com remoção de quase 100% do Cu presente na solução, atendendo ao limite máximo de Cu permitido em efluentes determinados pela Resolução CONAMA Nº 430/2011 (BRASIL, 2011), que é de 1,0 mg L⁻¹.

Tabela 14- Efeito da concentração inicial na adsorção de Cu (II) sobre o biochar de *Pistia stratiotes*.

5 mg.L ⁻¹			
Biochar(°C)	Ci (mg L ⁻¹)	Cf (mg L ⁻¹)	R(%)
400		0,945 ± 0,123	80,967 ± 0,123
500	4,965	0,045 ± 0,008	99,09 ± 0,124
600		n.s*	100
10 mg.L ⁻¹			
Biochar(°C)	Ci (mg L ⁻¹)	Cf (mg L ⁻¹)	R(%)
400		2,744 ± 0,067	71,813 ± 0,523
500	9,114	0,354 ± 0,0313	95,94 ± 0,577
600		n.s*	100
20 mg.L ⁻¹			
Biochar(°C)	Ci (mg L ⁻¹)	Cf (mg L ⁻¹)	R(%)
400		5,320 ± 0,139	70,56 ± 0,523
500	18,075	0,360 ± 0,009	98,068 ± 0,780
600		n.s*	100
40 mg.L ⁻¹			
Biochar(°C)	Ci (mg L ⁻¹)	Cf (mg L ⁻¹)	R(%)
400		16,195 ± 0,159	59,713 ± 0,165
500	40,200 ± 0,201	0,746 ± 0,003	98,106 ± 0,817
600		n.s*	100
80 mg.L ⁻¹			
Biochar(°C)	Ci (mg L ⁻¹)	Cf (mg L ⁻¹)	R(%)
400		32,206 ± 0,434	59,813 ± 0,523
500	80,140 ± 0,187	0,584 ± 0,001	99,271 ± 0,119
600		n.s*	100

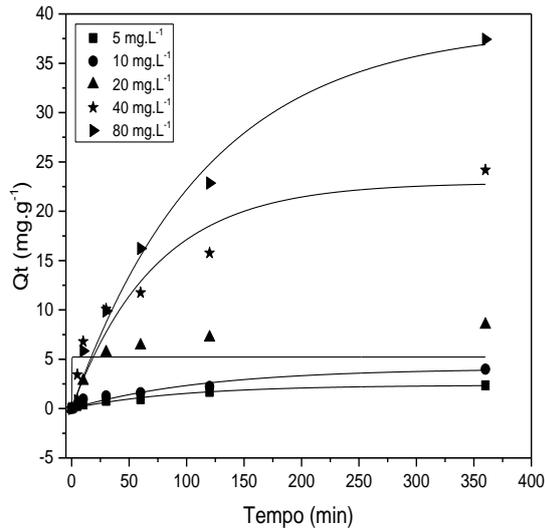
Ci: concentração inicial; Cf: concentração final; R(%): porcentagem máxima de adsorção de Cu; se : desvio padrão referente a média de três repetições.
n.s* : não significativo, os valores encontram-se abaixo de LQ que é de 0,0521 mg.L⁻¹

Os estudos cinéticos dos biochars em relação ao cobre estão apresentados na Figura 18 e exibem os gráficos obtidos para os modelos cinéticos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem. Os biochars de 500°C e 600°C apresentaram alta eficiência de remoção já nos trinta primeiros minutos de agitação. Estes atingiram o equilíbrio em menos de 30 minutos, para o biochar de 400 °C apresentou menor potencial de adsorção de cobre, atingindo o equilíbrio em 120 minutos.

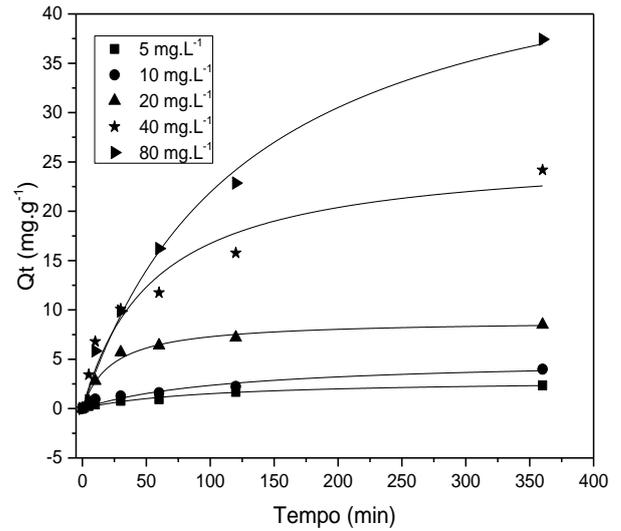
Zhou et al. (2018) estudando o desempenho do biochar de caule de tabaco produzido em diferentes temperaturas, observaram que o biochar de 300° C, exibiu a menor capacidade de remoção de Cu (II), e que conforme a temperatura de pirólise aumentou a eficiência foi

maior. Ele ainda obteve a maior capacidade de remoção com o biochar 600° C e o tempo de equilíbrio foram atingidos em 5 horas.

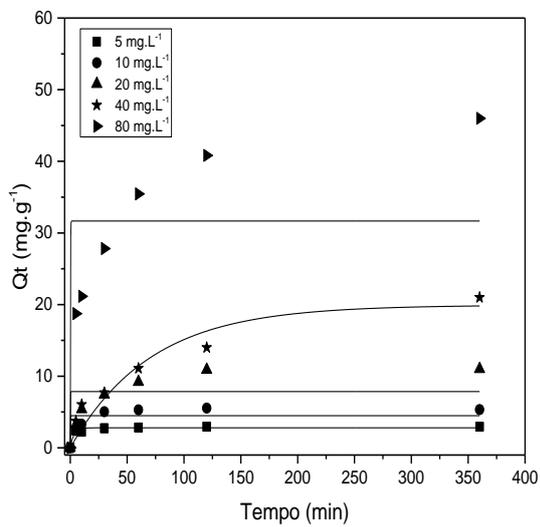
Figura 18- Cinética não linear Pseudo primeira ordem e Pseudo segunda ordem da adsorção de cobre pelo biochar da planta *Pistia stratiotes* na temperaturas de pirólise de 400°C, 500°C e 600° C.



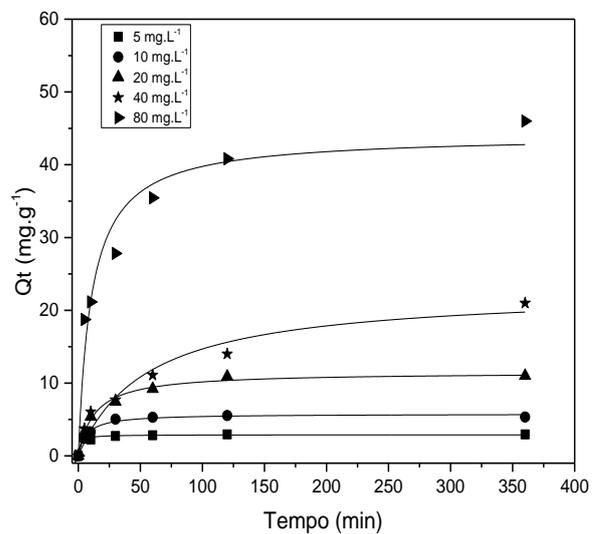
(a) Pseudo primeira ordem biochar 400° C



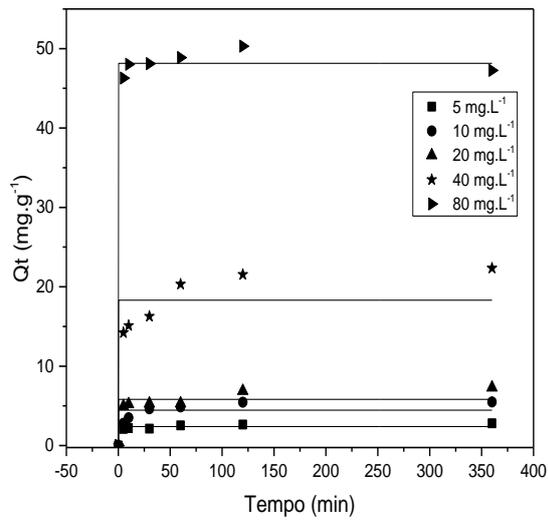
(b) Pseudo segunda ordem 400° C



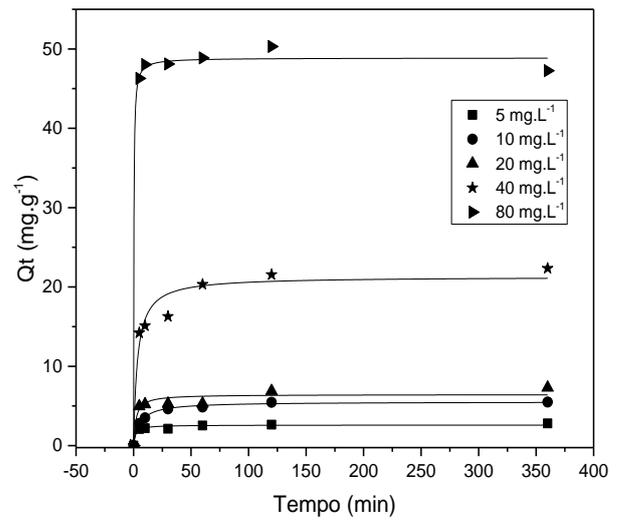
(c) Pseudo primeira ordem biochar 500° C



(d) Pseudo segunda ordem 500° C



(e) Pseudo primeira ordem biochar 600° C



(f) Pseudo segunda ordem 600° C

A cinética de adsorção foi investigada para melhor entender a dinâmica de adsorção do biochar em relação ao cobre. A Tabela 15 reúne os parâmetros obtidos para os modelos cinéticos empregados e os maiores coeficientes de correlação (R^2) encontrados foram obtido no modelo pseudo segunda ordem, foram confirmados pelos valores experimental e teórico de q_e que melhor se ajustou foi em relação ao modelo pseudo segunda ordem, constatando que a etapa limitante do processo é a quimiossorção.

Tabela 15- Parâmetros dos modelos cinéticos não lineares da adsorção de cobre pela biochar.

Biochar 400							
C₀ mg.L⁻¹	q(exp) mg.g⁻¹	Pseudo 1 ^a Ordem			Pseudo 2 ^a ordem		
		K ₁	q ₁	R ²	K ₂	q ₂	R ²
5	2,3466	0,01043	2,3805	0,97143	0,00352	2,9553	0,97806
10	3,994	0,00854	4,07127	0,92133	0,0017	5,07694	0,93935
20	8,5033	9,70974	5,22617	0,22789	0,00483	8,96312	0,97706
40	24,1807	0,01378	22,89422	0,89341	6,86527E- 4	26,06876	0,93748
80	37,423	0,00851	38,7232	0,98484	1,54093E- 4	50,22305	0,99073
Biochar 500							
C₀ mg.L⁻¹	q(exp) mg.g⁻¹	Pseudo 1 ^a Ordem			Pseudo 2 ^a ordem		
		K ₁	q ₁	R ²	K ₂	q ₂	R ²
5	2,95456	0,32822	2,79397	0,9487	0,1882	2,98414	0,97576
10	5,5392	9,11709	4,93092	0,61851	0,02799	5,6704	0,98754
20	12,17	12,27509	9,55816	0,41762	0,00553	12,02815	0,99105
40	25,75	0,00947	23,93911	0,90479	5,21556E- 4	25,55416	0,97716
80	51,9551	7,18903	31,66163	0,50845	0,00211	44,04235	0,95216
Biochar 600							
C₀ mg.L⁻¹	q(exp) mg.g⁻¹	Pseudo 1 ^a Ordem			Pseudo 2 ^a ordem		
		K ₁	q ₁	R ²	K ₂	q ₂	R ²
5	2,6552	2,43017E8	2,39478	0,89988	0,2471	2,59491	0,95818
10	5,5487	10,68575	4,456	0,68957	0,03372	5,51828	0,99449
20	6,4925	11,66747	5,81939	0,82339	0,07573	6,4383	0,90511
40	21,953	41,78594	18,30544	0,78659	0,01387	21,28757	0,95378
80	48,78	129,31146	48,14374	0,99434	0,08016	48,86841	0,99688

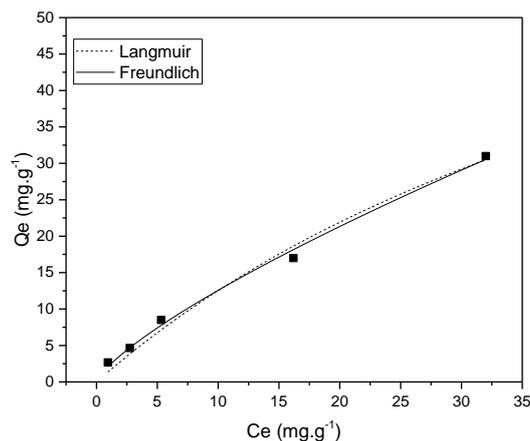
q_e = capacidade adsorviva no equilíbrio; K₁= constante de cinética de pseudo primeira ordem; K₂= constante de cinética pseudo segunda ordem.

Assim como para a remoção de cádmio, pode ocorrer a formação de precipitados durante a remoção de cobre. Zhou et al., (2018) ao analisarem os biochars após adsorção por espectroscopia de infravermelho pós adsorção de cobre evidenciaram nos espectros de FT-IR

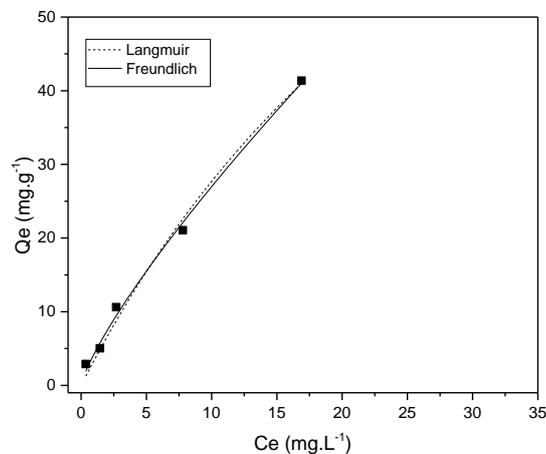
picos atribuído às bandas OH, C = O / CO e C = O, nos biochars de 400 e 700, sugerindo a grande participação da complexação superficial durante a adsorção de Cu^{2+} .

As isotermas de adsorção ajudam a entender as interações que ocorrem entre o metal pesado e o biochar (LAM; LAU; WONG, 2019). A Figura 19 apresenta as curvas de adsorção para os biochars de 400° C, 500° C e 600° C em função da concentração de equilíbrio de cobre. No estudo do equilíbrio para o biochar as isotermas foram ajustadas para o tempo de 360 minutos. Percebe-se que a afinidade, capacidade e forma de adsorção para o cobre diferiram de forma considerável para os biochars produzidos a diferentes temperaturas de pirólise.

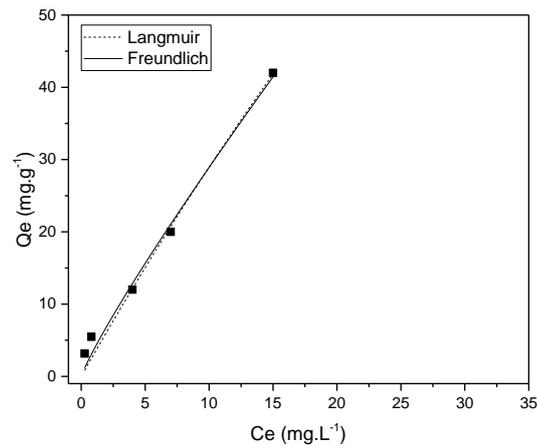
Figura 19: Isoterma de adsorção de cobre em relação ao biochar 400° C (a), 500° C (b) e 600° C (c).



(a)



(b)



(c)

Os resultados evidenciam que o modelo de Freundlich se ajustou melhor assumindo que adsorção ocorre em multicamadas e em superfície heterogênea. Para adsorção ser favorável o valor de n tem que ser entre 1 e 10, o que indica que existe afinidade do íon metálico estudado com a superfície do adsorvente. Na Tabela 16 demonstra que os valores de n encontrados foram maior que 1 e menor que 10 indicando que adsorção foi favorável.

Tabela 16: Parâmetros dos modelos de isoterma de adsorção para o biochar de 400° C, 500 °C e 600 °C em relação ao cobre.

Biochar 400		
		Cu ⁺²
Langmuir	q _m (mg.g ⁻¹)	94,178
	K _L	0,01501
	R ²	0,98209
Freundlich	K _F	2,16991
	n	1,31073
	R ²	0,99387
Biochar 500		
		Cu ⁺²
Langmuir	q _m (mg.g ⁻¹)	135,01296
	K _L	0,0258
	R ²	0,98817
Freundlich	K _F	4,28237
	n	1,25103
	R ²	0,99444
Biochar 600		
		Cu ⁺²
Langmuir	q _m (mg.g ⁻¹)	377,592
	K _L	0,0083
	R ²	0,97985
Freundlich	K _F	3,74824
	n	1,12702
	R ²	0,98394

q_m= capacidade adsorptiva máxima na monocamada; K_L = constante de Langmuir; K_F= constante de Freundlich; indicador de adsorção

Com base na Tabela 16, nota-se que o modelo de adsorção de Freundlich para o cobre obteve o maior coeficiente de correlação que o modelo de Langmuir para todos os biochars, o que indica que a adsorção ocorre em multicamadas em superfície heterogênea contendo um número finito de sítios ativos com interações mútuas. Resultado semelhante foi obtido por Chen, Zhou e Zhu et al. (2008) que observaram que o modelo de Freundlich melhor se ajustou em relação aos biochars estudados e observou que conforme ocorreu o aumento da temperatura de pirólise o q_m aumentou, assim como neste estudo. Os mesmo autores atribuíram este aumento a maior área superficial, porém neste estudo área superficial não foi expressiva (Tabela 4), apontando para outros fatores sendo responsáveis pela sorção, como aumento do teor de cinzas, que também influencia na capacidade adsorptiva (item 5.1). Quando comparado com outros adsorventes, a capacidade de adsorção do biochar da planta aquática

apresentou valores maiores, principalmente com o biochar de 600°C. Chen, Chen e Chiou (2012) observaram que ao produzirem biochar de 150 °C e biochar 700 °C aumentou consideravelmente a capacidade de adsorção de 1,83 mg.g⁻¹ para 208 mg.g⁻¹.

Zhu, Wang e Chen (2009) ao listar diversas capacidades de adsorção de cobre em relação a adsorventes diferentes evidenciou que a polpa de beterraba obteve 31,4 mg.g⁻¹ e de origem herbácea obteve 4,84 mg.g⁻¹, porém eles enfatizam que cada um dos adsorventes tiveram um pré-tratamento diferente o que pode implicar em maior ou menor capacidade de adsorção.

5.7 AVALIAÇÃO DA CONTRIBUIÇÃO DA TROCA IÔNICA NO PROCESSO DE REMOÇÃO DE CÁDMIO E COBRE DE SOLUÇÃO AQUOSA

A Tabela 17 demonstra que a sorção dos íons cobre e cádmio foi acompanhada de aparente liberação dos íons Na²⁺, K⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺, indicando que a troca iônica pode estar contribuindo no processo de adsorção. Essas características foram observadas por Lam, Lau e Wong (2019) que testaram os biochars de colza, *Miscanthus* e trigo e atribuíram a liberação desses cátions à presença de troca iônica. O somatório de cátions trocáveis liberados na solução (Tabela 17) foi calculado como indicado na metodologia, indicam que a troca iônica pode estar contribuindo com 32,62% da sorção de Cu e 43,63% da sorção de Cd na concentração de 10 mg L⁻¹. Na concentração de 80 mg.L⁻¹ a contribuição da troca iônica representaram 49,68% para o Cu e 77,10 % para o Cd. Além disso, o principal elemento presente na troca iônica foi o Mg²⁺, que é um macronutriente e, portanto, está presente em quantidades significativas na composição do tecido vegetal. Zhang et al. (2015) ao analisar os principais cátions liberados na adsorção de cádmio utilizando o biochar de *Eichornia crassipes* produzido a 450 °C, obteve resultados que indicaram que 79,5% de remoção dos íons de cádmio eram por troca iônica e sendo 77,8% foram pelos íons de Ca⁺² e Mg⁺². Park et al. 2019 ao utilizar biochar de resíduo de pinheiro atingiu 23,6 % de remoção dos íons de cádmio por troca iônica e ao utilizar biochar de palha de arroz obteve 62,3%, e explicam que a menor porcentagem de troca iônica ocorrida no biochar de pinheiro é devido a este material possuir menos cátions em sua composição que o biochar de palha de arroz.

Tabela 17- Concentração de cátions trocáveis (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) liberados no processo de sorção de Cd e Cu nas concentrações de 10 e 80 mg.L^{-1} em biochar de *Pistia stratiotes* produzido a 500 $^{\circ}\text{C}$.

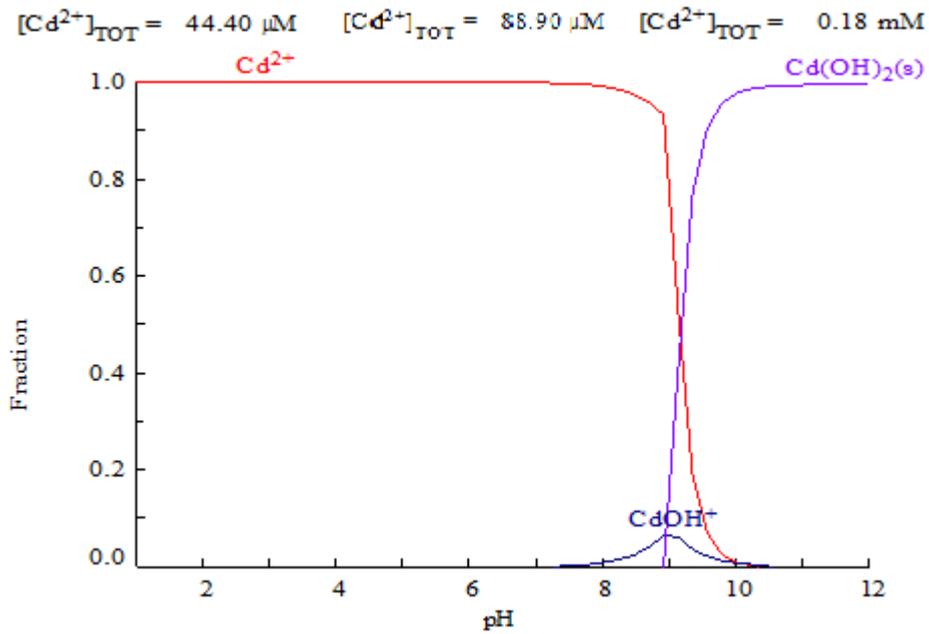
Elementos(mg L^{-1})	Na (mg L^{-1})	K (mg L^{-1})	Ca (mg L^{-1})	Mg (mg L^{-1})	Somatório (mg L^{-1})	Total do íon metálico adsorvido (mg L^{-1})
Cu 10	0,256	1,448	0,979	3,130	5,813	8,628
Cd 10	0,317	1,250	0,959	2,902	5,,428	9,626
Cu 80	0,361	5,185	4,092	6,432	16,07	31,939
Cd 80	0,381	4,184	4,640	5,302	15,137	66,101

5.8 EFEITO DA LAVAGEM ÁCIDA NO BIOCHAR

O pH é um dos parâmetros mais importantes em experimentos de adsorção, sendo que variações no pH podem afetar a capacidade de adsorção. Valores baixos conduzem excessiva protonação da solução (H^+) que competem com os cátions metálicos e valores elevados levam a precipitação de hidróxidos ou a formação de espécies que sejam difíceis de serem adsorvidas. O biochar possui pH naturalmente alcalino e foi constatado que as condições alcalinas são responsáveis pela remoção de íons metálicos da água (LEE; JIN; CHUNG, 2019). Nas Figuras 20, 21, 22 e 23 estão apresentados os diagramas de especiação para os metais cádmio e cobre nas concentrações de 5, 10, 20, 40 e 80 mg.L^{-1} obtidos pelo software HYDRA & MEDUSA.

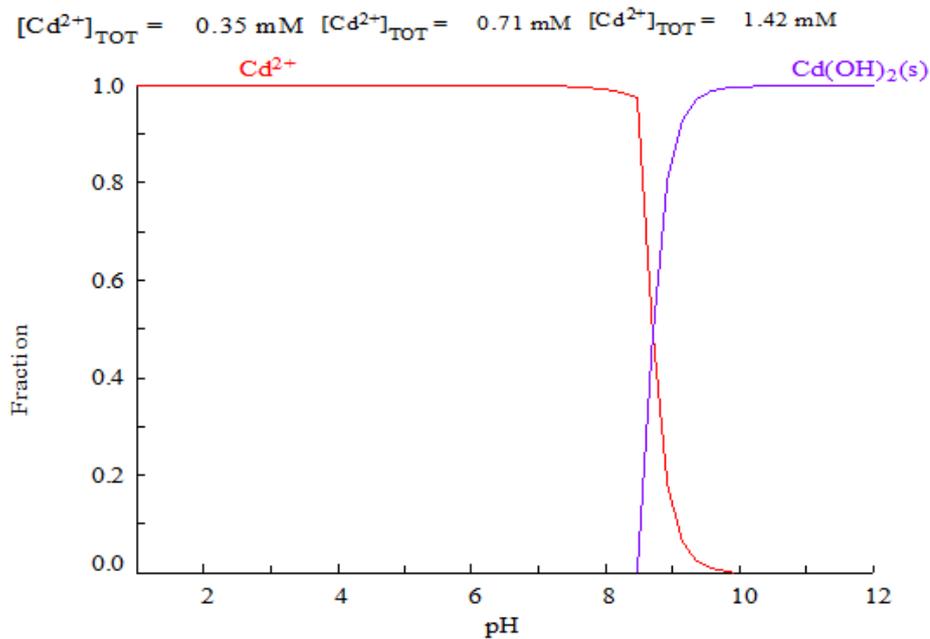
Nas Figuras 20 e 21 pode ser observado que em $\text{pH} < 8$ somente espécies de Cd^{+2} estão presentes na solução. Acima de pH 8 a concentração de Cd^{+2} começa a diminuir e começa a surgir precipitado $\text{Cd}(\text{OH})_2$ e para as concentrações de 5, 10 e 20 mg.L^{-1} surgem espécies de $\text{Cd}(\text{OH})^+$. Acima do pH 10 já não existem mais íons de cádmio em sua forma livre.

Figura 20: Diagrama de especiação do cádmio em solução aquosa a $T = 25^\circ \text{C}$, para as concentrações de 5 mg.L^{-1} , 10 mg.L^{-1} e 20 mg.L^{-1} .



Fonte: Autora da dissertação

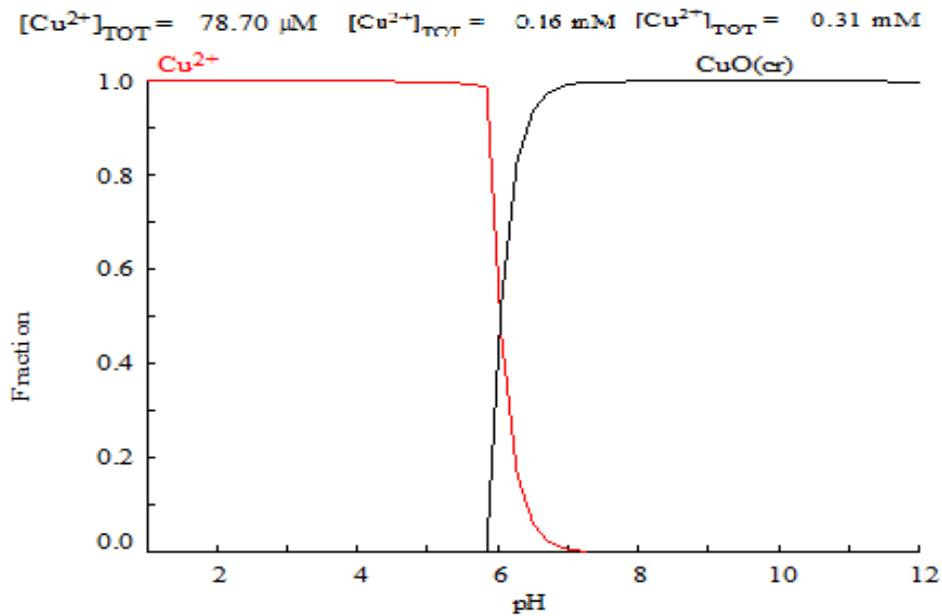
Figura 21: Diagrama de especiação do cádmio em solução aquosa a $T = 25^\circ \text{C}$, para as concentrações de 40 mg.L^{-1} e 80 mg.L^{-1} .



Fonte: Autora da dissertação

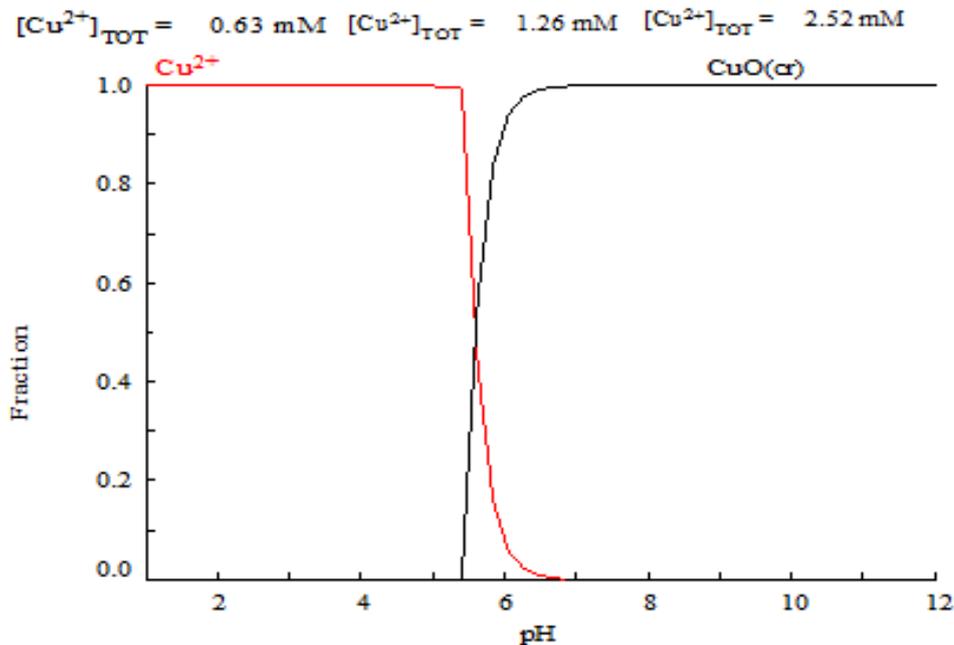
Nas Figuras 22 e 23 podem ser observadas a especiação para o cobre que, em $\text{pH} < 6$ estão presentes em sua maioria Cu^{+2} , acima do $\text{pH} 6$ as espécies de Cu^{+2} começam a diminuir e começam a surgir precipitados de cobre, acima do $\text{pH} 6,5$ os precipitados de cobre se tornam as espécies predominantes. Observa-se que em concentrações mais altas (Figura 23) os precipitados de cobre começam a se formar em pH próximo de 5.

Figura 22: Diagrama de especiação do cobre em solução aquosa a $T=25^\circ\text{C}$, para as concentrações de 5 mg.L^{-1} , 10 mg.L^{-1} .



Fonte: Autora da dissertação

Figura 23: Diagrama de especiação do cobre em solução aquosa a $T=25^{\circ}\text{C}$, para as concentrações de 20 mg.L^{-1} , 40 mg.L^{-1} e 80 mg.L^{-1} .



Fonte: Autora da dissertação

Visando avaliar o efeito do pH do biochar na adsorção de Cd e Cu, foi realizado o teste utilizando o biochar de 500°C lavado com HNO_3 0,1M, atingindo pH inicial de 6,2, o objetivo de lavar o biochar foi remover grupos funcionais e introduzir outros com o intuito de reduzir o pH elevado do biochar. Na Tabela 18 estão apresentados os valores das concentrações inicial e final, bem como a eficiência obtida. Observa-se que a eficiência de adsorção de Cd e Cu do biochar lavado com solução ácida (Tabela 18) foi menor quando comparado ao biochar sem lavagem (Tabela 11 e 14). Essa diminuição na capacidade de sorção ocorreu provavelmente porque a cinza do biochar foi lavada e alguns grupos funcionais foram removidos da superfície do biochar (GAI et al., 2014). Gai et al. (2014) e Zhang et al. (2015) afirmaram que as cinzas podem melhorar substancialmente a capacidade de adsorção de cátions dos biochars. Segundo Li et al. (2016) e Gai et al. (2014), a sorção de Cd é controlada principalmente pelo teor de cinzas e íons trocáveis no processo de adsorção. Zhang et al. (2015) evidenciaram a formação de precipitados de Cd na forma de CdCO_3 , Cd_3P_2 e menos, $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ e K_4CdCl_6 ocorrendo na superfície do biochar com pH básico, variando entre 7,24 e 10,46.

Além disso, em pH mais baixo há o aumento de cargas positivas nos locais de adsorção, e portanto a repulsão eletrostática ocorre entre as cargas de superfície e a cargas positivas dos íons metálicos (PILLAI et al., 2013), reduzindo o potencial de adsorção.

A eficiência de adsorção tanto para o cádmio como para o cobre (Tabela 18) foi maior nas doses mais baixas avaliadas (5, 10 e 20 mg.L⁻¹), e decresce nas concentrações mais altas estudadas (40 e 80 mg.L⁻¹). Isso ocorre, provavelmente, devido à saturação dos sítios ativos em concentrações mais altas fazendo com que a taxa de remoção fosse menor.

Tabela 18- Eficiência de adsorção em relação ao biochar 500° C com pH de 6,2.

Metal	Ci (mg L⁻¹)	Cf (mg L⁻¹) ± se	R(%) ± se
Cd⁺²	5	0,476 ± 0,001	89,33 ± 0,577
	10	1,093 ± 0,001	87,48 ± 0,433
	20	2,360 ± 0,002	86,22 ± 0,405
	40	17,380 ± 0,003	58,21 ± 0,383
	80	57,04 ± 0,010	34,36 ± 0,605
Cu⁺²	5	0,026 ± 0,008	98,18 ± 0,416
	10	0,038 ± 0,001	99,56 ± 0,230
	20	0,431 ± 0,001	97,32 ± 0,300
	40	14,07 ± 0,002	62,79 ± 0,110
	80	46,88 ± 0,100	43,61 ± 0,351

Os valores são em relação a média obtida da retirada das alíquotas em triplicata. Ci: concentração inicial; Cf: concentração final; R(%): porcentagem máxima de remoção de Cd; se: desvio padrão.

Além da redução do pH, a lavagem ácida leva a uma redução no teor de cinzas presentes no biochar, considerada uma material de grande importância no aumento da capacidade de adsorção do biochar (GAI et al., 2014; ZHENG et al., 2013).

Observa-se que o pH sofreu poucas variações ao longo do tempo do experimento, principalmente nas primeiras 6h (Tabela 19). Para o cádmio obteve pH<8 para todas as concentrações, o que demonstra que não houve a formação de precipitado. Para o cobre o pH ficou próximo de 6 nas primeiras 6 horas de experimento, o que propicia a presença de espécies de Cu⁺² em solução. Nas concentrações de 40 e 80 mg.L⁻¹, o pH da solução encontrava-se mais baixo (Tabela 19), o que ocorreu provavelmente devido a maior competição dos metais pesados com grupamentos H⁺ presentes na superfície do biochar, que

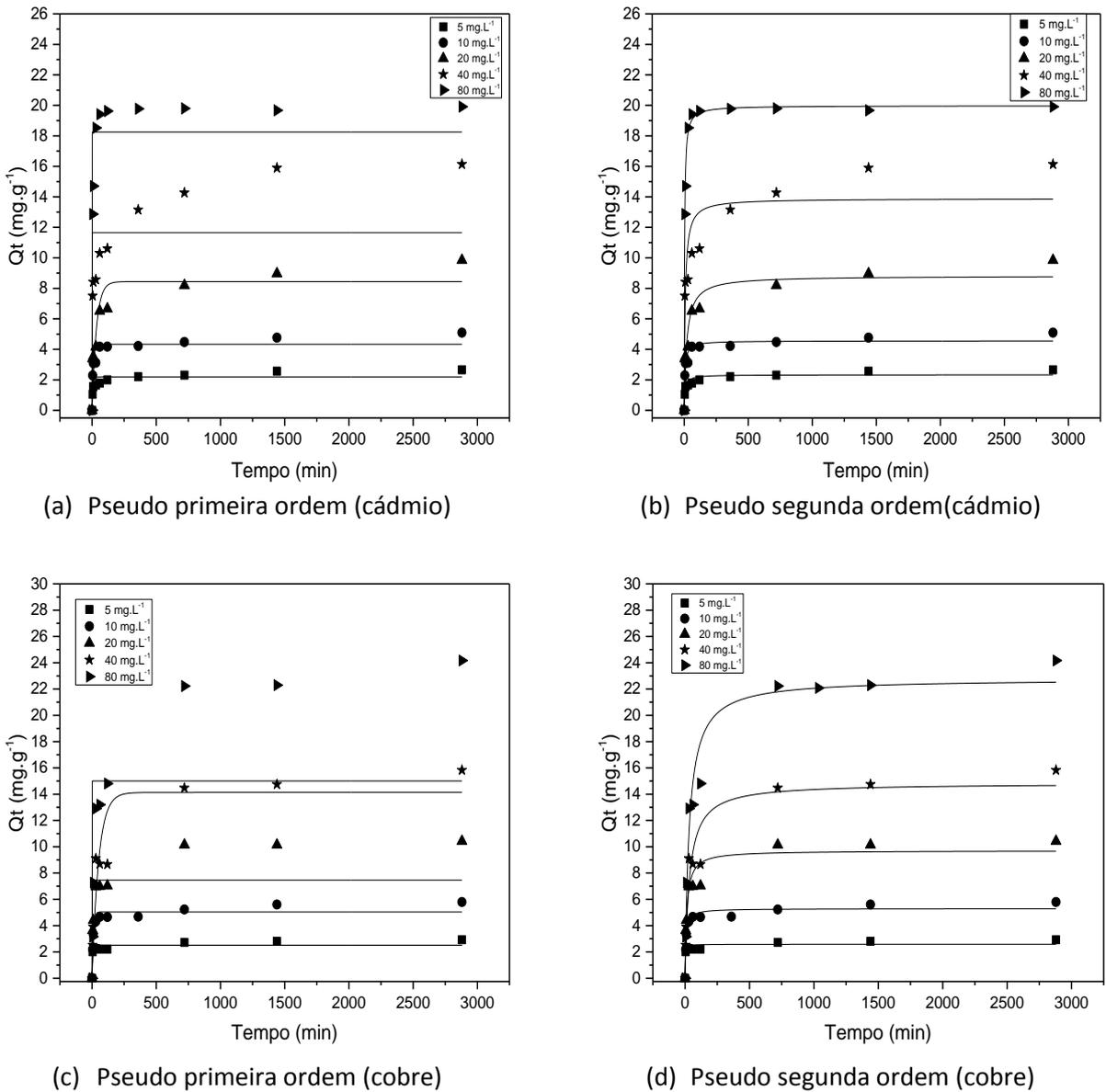
foram deslocados para a solução reduzindo o pH e, conseqüentemente o potencial de adsorção (PILLAI et al., 2013).

Tabela 19- pH ao longo do tempo em relação ao biochar de 500° C lavado.

Cd mg.L⁻¹	30min	2h	6h	24h	48h
5	6,21	6,22	6,34	6,82	7,01
10	6,24	6,28	6,38	6,85	6,98
20	6,22	6,23	6,36	6,76	6,92
40	6,09	6,12	6,25	6,79	7,05
80	5,25	5,26	5,21	5,44	5,46
Cu					
5	6,18	6,23	6,32	6,95	7,13
10	6,15	6,22	6,41	6,98	7,06
20	5,98	6,05	6,37	6,91	7,01
40	5,5	5,56	6,21	6,54	6,65
80	5,42	5,51	5,99	6,14	6,23

Em relação ao estudo cinético, o biochar lavado em relação à remoção de cádmio e cobre seguiu o modelo pseudo segunda ordem, como pode ser observado na Figura 24. Para o cádmio o equilíbrio foi atingido por volta de 120 minutos, resultado semelhante ao obtido com o biochar de 500° C sem lavagem ácida (Figura 12). Para a remoção de cobre o equilíbrio foi atingido por volta de 720 minutos, demonstrando que o biochar sem lavagem ácida (Figura 14) atingiu o equilíbrio mais rapidamente para remoção de cobre. Observa-se também que apesar das porcentagens de remoção de cádmio terem sido menores nas concentrações de 40 e 80 mg.L⁻¹, a capacidade de remoção nestas concentrações foram maiores, demonstrando que os sítios não estavam todos saturados nas concentrações menores.

Figura 24- Cinética não linear Pseudo primeira ordem e Pseudo segunda ordem da adsorção de cádmio e cobre pelo biochar da planta *Pistia stratiotes* na temperatura de pirólise de 500°C.



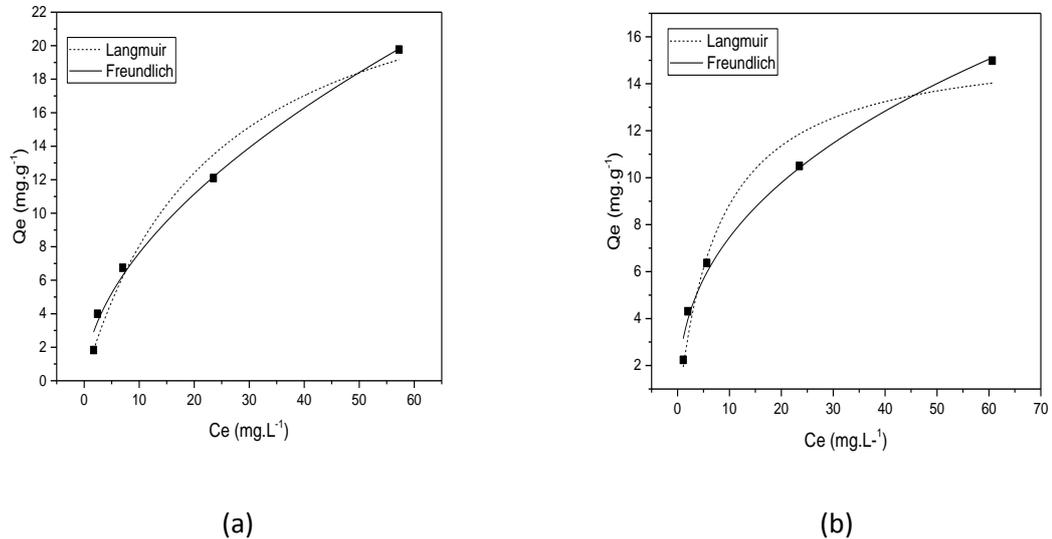
Na Tabela 20, estão apresentados os dados cinéticos do biochar de 500 °C lavado. Observa-se que tanto para o cádmio quanto para o cobre a capacidade de adsorção é menor quando comparado com o biochar sem tratamento (Tabela 11 e 14).

Tabela 20- Parâmetros dos modelos cinéticos não lineares da adsorção de cádmio pelo biochar de 500° C lavado.

Cádmio							
C₀ mg.L⁻¹	q(exp) mg.g⁻¹	Pseudo 1 ^a Ordem			Pseudo 2 ^a ordem		
		K ₁	q ₁	R ²	K ₂	q ₂	R ²
5	2,506	0,11466	2,18972	0,84058	0,05907	2,33261	0,91904
10	4,7803	0,12491	4,32919	0,88175	0,03741	4,5558	0,9442
20	9,001	0,02931	8,44118	0,82433	0,00564	8,81606	0,9082
40	13,708	10,9251	11,6533	0,53146	0,0088	13,8868	0,83558
80	19,786	35,7397	18,2528	0,82746	0,01687	19,9784	0,99696
Cobre							
C₀ mg.L⁻¹	q(exp) mg.g⁻¹	Pseudo 1 ^a Ordem			Pseudo 2 ^a ordem		
		K ₁	q ₁	R ²	K ₂	q ₂	R ²
5	2,818	0,3049	2,51009	0,89281	0,23254	2,58508	0,91575
10	5,547	0,1043	5,04507	0,9352	0,02784	5,2947	0,96738
20	10,144	7,67218	7,46631	0,43873	0,00791	9,70407	0,92748
40	14,61	0,01921	14,1301	0,85437	0,00203	14,8299	0,93005
80	22,255	9,5253	15,0061	0,2401	0,00136	22,7702	0,95674

Os dados do equilíbrio estão apresentados na Figura 25 e na Tabela 21. O modelo de isotermas que melhor se ajustou foi o modelo de Freundlich, pois foi o que obteve o melhor R² tanto para o cádmio (R²=0,989) e para o cobre (R²=0,985), que assume que o adsorbato é adsorvido na superfície do adsorvente e é aplicável a multicamadas.

Figura 25- Isoterma de adsorção do cádmio (a) e para o cobre (b).



Na Tabela 21, observa-se que o valor de n tanto para cádmio quanto para o cobre estão entre 1 e 10 indicando que o processo é favorável para o adsorvente. A capacidade de adsorção máxima encontrada na Tabela 21 foi mais baixa que a encontrada com o biochar sem tratamento. O principal propósito da lavagem ácida é remover impurezas com metais e introduzir os grupos funcionais ácidos na superfície do biochar. Além de diminuir o teor de cinzas, como discutido anteriormente, a lavagem ácida também pode alterar a área superficial do biochar, e o efeito na área superficial varia com os tipos e concentrações de ácidos (WANG; WANG, 2019). Por exemplo, a área de superfície do biocarvão derivado de cana aumentou de 58,75 para 88,35 m².g⁻¹ após 1 M de tratamento com ácido clorídrico (Peng et al., 2016). No entanto, a área superficial do biocarvão derivado da palha de arroz diminuiu de 71,35 para 56,9 m².g⁻¹ após lavagem com ácido sulfúrico a 2%, o que fez com que a capacidade de adsorção diminuísse (YAKOUT; DAIFULLAH; EL-REEFY, 2015).

Tabela 21- Parâmetros dos modelos de isoterma de adsorção para o biochar de 500° C lavado em relação ao cádmio e cobre.

		Cd⁺²	Cu⁺²
Langmuir	q_m (mg.g ⁻¹)	27,08403	30,21545
	K_L	0,04227	0,05238
	R^2	0,96867	0,98532
Freundlich	K_F	2,16089	2,77695
	n	1,82664	1,86217
	R^2	0,98945	0,98804

6 CONCLUSÃO

A transformação da biomassa seca em biochar resultou no aumento expressivo da eficiência de adsorção de Cd e Cu presente em solução contaminada.

A remoção de Cd e Cu pelo biochar foram caracterizadas por uma rápida remoção inicial, atingindo o equilíbrio rapidamente (360 min), enquanto que para a biomassa seca a remoção foi relativamente lenta em todo o processo.

A temperatura de produção do biochar influenciou a eficiência de adsorção. Os biochars produzido em maior temperatura (500°C e 600°C) foram mais eficientes na adsorção de Cd e Cu, provavelmente devido a maior quantidade de sítios de adsorção produzidos em elevadas temperaturas.

A lavagem ácida do biochar, reduziu a eficiência de sorção de Cd e Cu, provavelmente devido a remoção de cinzas que contribuem para a presença de íons trocáveis no material. No entanto, o biochar ainda manteve alta sua capacidade de adsorção, principalmente nas concentrações mais baixas estudadas (5, 10 e 20 mg.L⁻¹).

Para os biochars produzido a 500°C e 600 °C, a massa de 0,15g em 100 mL de solução contaminada foi suficiente para remoção de Cd e Cu nas duas concentrações estudadas (10 e 80 mg.L⁻¹) após 360 min de contato entre material adsorvente e solução contaminada.

7 REFERÊNCIAS

A DAVIS, Thomas; VOLESKY, Bohumil; MUCCI, Alfonso. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research*, [s.l.], v. 37, n. 18, p.4311-4330, nov. 2003. Elsevier BV.

ABDELWAHAB, Ola et al. Kinetic and thermodynamic aspects of cadmium adsorption onto raw and activated guava (*Psidium guajava*) leaves. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, [s.l.], v. 34, n. 2, p.351-358, 3 maio 2014. Wiley.

ADENIYI, Adewale George; IGHALO, Joshua O.. Biosorption of pollutants by plant leaves: An empirical review. *Journal Of Environmental Chemical Engineering*, [s.l.], v. 7, n. 3, p.30-103, jun. 2019. Elsevier BV

ADITYA, GannavarapuVenkataVamsi et al. Biosorption of chromium onto *Erythrina Variegata Orientalis* leaf powder. *Korean Journal Of Chemical Engineering*, [s.l.], v. 29, n. 1, p.64-71, 17 out. 2011. Springer Science and Business Media LLC.

AGUIAR, Mônica Regina Marques Palermo de et al. REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE EFLUENTES INDUSTRIAIS POR ALUMINOSSILICATOS. *Quim. Nova*, Rio de Janeiro, v. 25, n. 6, p.1145-1154, 2002.

AWAD, Yasser Mahmoud et al. Pine sawdust biomass and biochars at different pyrolysis temperatures change soil redox processes. *Science Of The Total Environment*, [s.l.], v. 625, p.147-154, jun. 2018. Elsevier BV.

BAPAT, H., Manahan, S. E. and Larsen, D. W. (1999) 'An activated carbon product prepared from Milo (*Sorghum vulgare*) grain for use in hazardous waste gasification by ChemChar concurrent flow gasification', *Chemosphere*, vol 39, pp23-32.

BLEAM, William. Surface Chemistry and Adsorption. *Soil And Environmental Chemistry*, [s.l.], p.385-443, 2017. Elsevier.

BORDOLOI, Neonjyoti et al. Biosorption of Co (II) from aqueous solution using algal biochar: Kinetics and isotherm studies. *Bioresource Technology*, [s.l.], v. 244, p.1465-1469, nov. 2017. Elsevier BV.

BRASIL, Resolução CONAMA nº430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente. Publicado no D.O.U

BURAKOV, Alexander E. et al. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicology And Environmental Safety*, [s.l.], v. 148, p.702-712, fev. 2018. Elsevier BV.

CHANG, Ruihai et al. A comparative study on biochar properties and Cd adsorption behavior under effects of ageing processes of leaching, acidification and oxidation. *Environmental Pollution*, [s.l.], v. 254, p.113123-113133, nov. 2019. Elsevier BV.

CHEN, B. L.; ZHOU, D.; ZHU, L.Z. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. *Environ, Sci. Technol.*, v. 42, n. 14, p. 5137-5143, 2008.

CHEN, Baoliang; CHEN, Zaiming; LV, Shaofang. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate. *Bioresource Technology*, [s.l.], v. 102, n. 2, p.716-723, jan. 2011. Elsevier BV.

CHEN, Si et al. Study on the adsorption of dyestuffs with different properties by sludge-rice husk biochar: Adsorption capacity, isotherm, kinetic, thermodynamics and mechanism. *Journal Of Molecular Liquids*, [s.l.], v. 285, p.62-74, jul. 2019. Elsevier BV.

CHEN, Zaiming; CHEN, Baoliang; CHIOU, Cary T.. Fast and Slow Rates of Naphthalene Sorption to Biochars Produced at Different Temperatures. *Environmental Science & Technology*, [s.l.], v. 46, n. 20, p.11104-11111, 26 set. 2012. American Chemical Society (ACS)

CHOJNACKA, Katarzyna; MIKULEWICZ, Marcin. Green analytical methods of metals determination in biosorption studies. *Trac Trends In Analytical Chemistry*, [s.l.], v. 116, p.254-265, jul. 2019. Elsevier BV.

CHUN, Yuan et al. Compositions and Sorptive Properties of Crop Residue-Derived Chars. *Environmental Science & Technology*, [s.l.], v. 38, n. 17, p.4649-4655, set. 2004. American Chemical Society (ACS).

CIBATI, Alessio et al. Assessment of Miscanthus × giganteus derived biochar as copper and zinc adsorbent: Study of the effect of pyrolysis temperature, pH and hydrogen peroxide modification. *Journal Of Cleaner Production*, [s.l.], v. 162, p.1285-1296, set. 2017. Elsevier BV.

CUI, Xiaoqiang et al. Potential mechanisms of cadmium removal from aqueous solution by Canna indica derived biochar. *Science Of The Total Environment*, [s.l.], v. 562, p.517-525, ago. 2016. Elsevier BV.

DANG, V.b.h. et al. Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw. *Bioresource Technology*, [s.l.], v. 100, n. 1, p.211-219, jan. 2009. Elsevier BV.

DHIR, Bhupinder. Aquatic Plant Species and Removal of Contaminants. *Phytoremediation: Role of Aquatic Plants in Environmental Clean-Up*, [s.l.], p.21-50, 2013. Springer India.

DUBEY, A.; SHIWANI, S.. Adsorption of lead using a new green material obtained from Portulaca plant. *International Journal Of Environmental Science And Technology*, [s.l.], v. 9, n. 1, p.15-20, 22 nov. 2011.

DUFFUS, JOHN H. "HEAVY METALS"—A MEANINGLESS TERM?(IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, Vol. 74, No. 5, pp. 793–807, 2002.]

ENDERS, A. et al.; Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance. *Bioresource Technology*. v. 114, p. 644-653, 2012.

FENG, Wei et al. Analysis of utilization technologies for Eichhornia crassipes biomass harvested after restoration of wastewater. *Bioresource Technology*, [s.l.], v. 223, p.287-295, jan. 2017. Elsevier BV.

FERNANDES, ROSELI. Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa. 2005. 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

FIYADH, SeefSaadi et al. Review on heavy metal adsorption processes by carbon nanotubes. *Journal Of Cleaner Production*, [s.l.], v. 230, p.783-793, set. 2019. Elsevier BV.

GAI, Xiapu et al. Effects of Feedstock and Pyrolysis Temperature on Biochar Adsorption of Ammonium and Nitrate. *Plos One*, [s.l.], v. 9, n. 12, p.388-900, 3 dez. 2014. Public Library of Science (PLoS).

GARG, V.k. et al. Adsorption of chromium from aqueous solution on treated sawdust. *Bioresource Technology*, [s.l.], v. 92, n. 1, p.79-81, mar. 2004.

GOH, Ching Lam et al. Adsorptive behaviour of palm oil mill sludge biochar pyrolyzed at low temperature for copper and cadmium removal. *Journal Of Environmental Management*, [s.l.], v. 237, p.281-288, maio 2019. Elsevier BV.

GUPTA, Suresh; BABU, B.v.. Removal of toxic metal Cr(VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: Equilibrium, kinetics and regeneration studies. *Chemical Engineering Journal*, [s.l.], v. 150, n. 2-3, p.352-365, 1 ago. 2009. Elsevier BV.

GUPTA, Meenal; GUPTA, Harsh; KHARAT, D.s.. Adsorption of Cu(II) by low cost adsorbents and the cost analysis. *Environmental Technology & Innovation*, [s.l.], v. 10, p.91-101, maio 2018.

HAMI, Hawraa Kassem et al. Removal of Eriochrom Black T from aqueous solution using Al₂O₃ surface: Linear and non-linear isotherm models, error analysis and thermodynamic studies. *Materials Today: Proceedings*, [s.l.], p.327-345, out. 2019. Elsevier BV.

HADIANI, Mohammad Rasoul et al. Biosorption of low concentration levels of Lead (II) and Cadmium (II) from aqueous solution by *Saccharomyces cerevisiae*: Response surface methodology. *Biocatalysis And Agricultural Biotechnology*, [s.l.], v. 15, p.25-34, jul. 2018. Elsevier BV.

HOOSER, Stephen B.. Cadmium. *Veterinary Toxicology*, [s.l.], p.417-421, 2018. Elsevier.

IBI, Internationalbiochainitiative. Disponível em <<http://www.biochar-international.org/definitions>>. Acessado em maio de 2018.

JAIN, Chakresh Kumar; MALIK, Davendra Singh; YADAV, Anuj Kumar. Applicability of plant based biosorbents in the removal of heavy metals: a review. *Environmental Processes*, [s.l.], v. 3, n. 2, p.495-523, 28 mar. 2016. Springer Science and Business Media LLC.

KWAK, Jin-hyeob et al. Biochar properties and lead(II) adsorption capacity depend on feedstock type, pyrolysis temperature, and steam activation. *Chemosphere*, [s.l.], v. 231, p.393-404, set. 2019. Elsevier BV.

KRSTIC.V, T. Urošević, B. Pešovski, A review on adsorbents for treatment of water and wastewaters containing copper ions, *Chemical Engineering Science* (2018)

LAM, Yan Yan; LAU, Sam S.s.; WONG, Jonathan W.c.. Removal of Cd(II) from aqueous solutions using plant-derived biochar: Kinetics, isotherm and characterization. *Bioresource Technology Reports*, [s.l.], v. 8, p.100323-100333, dez. 2019. Elsevier BV.

LEE, Myoung-eun; PARK, Jin Hee; CHUNG, Jae Woo. Comparison of the lead and copper adsorption capacities of plant source materials and their biochars. *Journal Of Environmental Management*, [s.l.], v. 236, p.118-124, abr. 2019. Elsevier BV.

LEHMANN, Johannes. Introdução. In: LEHMANN, Johannes; JOSEPH, Stephen. *Biochar for Environmental Management: Science and technology*. London: Earthscan Publications Ltd, 2015. Cap. 1. p. 1-12 (2015)

LI, Hongbo et al. Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. *Chemosphere*, [s.l.], v. 178, p.466-478, jul. 2017. Elsevier BV.

LI, Mi et al. Alkali and alkaline earth metallic (AAEM) species leaching and Cu(II) sorption by biochar. *Chemosphere*, [s.l.], v. 119, p.778-785, jan. 2015. Elsevier BV.

LI, Simeng et al. Predicting biochar properties and functions based on feedstock and pyrolysis temperature: A review and data syntheses. *Journal Of Cleaner Production*, [s.l.], v. 215, p.890-902, abr. 2019. Elsevier BV.

LI, Qiang et al. Adsorption of heavy metal from aqueous solution by dehydrated root powder of long-root *Eichhornia crassipes*. *International Journal Of Phytoremediation*, [s.l.], v. 18, n. 2, p.103-109, 6 maio 2014. Informa UK Limited.

LI, Zhenze et al. Cd(II) adsorption on various adsorbents obtained from charred biomaterials. *Journal Of Hazardous Materials*, [s.l.], v. 183, n. 1-3, p.410-420, nov. 2010. Elsevier BV.

LORENZ, K; LAL, R. Biochar applicaion to soil climate change mitigation by soil organic carbon sequestration. *Journal of Plannt Nutrition and Soil Science*, Weinheim, v. 177, n. 5, p. 651-670, 2014.

MAIA, Claudia Maria B. F.; MADARI, Beata E.; NOVOTNY, Etelvino H..Advances in biochar research in Brazil. *Global Science Books: Dynamic soil, Dynamic Plant*, Rio de Janeiro, v. 5, n. 1, p.53-58, set. 2011.

MANYÀ, Joan J.. Pyrolysis for Biochar Purposes: A Review to Establish Current Knowledge Gaps and Research Needs. *Environmental Science & Technology*, [s.l.], v. 46, n. 15, p.7939-7954, 19 jul. 2012. American Chemical Society (ACS).

MASEBINU, S.o. et al. A review of biochar properties and their roles in mitigating challenges with anaerobic digestion. *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, [s.l.], v. 103, p.291-307, abr. 2019. Elsevier BV.

MENEGHEL, A. P.; GONÇALVES JR, A. C.; STREY, L., RUBIO, F.; SCHWANTES, D.; CASARIN, J. Biosorption and removal of chromium from water by using moringa seed cake (*Moringa oleifera* Lam.). *Química Nova*, v.36, n.8, p.1104-1110, 2013.

MCBEATH, Anna V.; WURSTER, Christopher M.; BIRD, Michael I. Influence of feedstock properties and pyrolysis conditions on biochar carbon stability as determined by

hydrogen pyrolysis. *Biomass And Bioenergy*, [s.l.], v. 73, p.155-173, fev. 2015. Elsevier BV.

MIRETZKY, Patricia; SARALEGUI, Andrea; CIRELLI, Alicia Fernández. Simultaneous heavy metal removal mechanism by dead macrophytes. *Chemosphere*, [s.l.], v. 62, n. 2, p.247-254, jan. 2006. Elsevier BV.

MISHRA, VirendraKumar; TRIPATHI, B.d..Concurrent removal and accumulation of heavy metals by the three aquatic macrophytes. *Bioresource Technology*, [s.l.], v. 99, n. 15, p.7091-7097, out. 2008. Elsevier BV.

MOHAN, Dinesh et al. Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. *Journal Of Colloid And Interface Science*, [s.l.], v. 310, n. 1, p.57-73, jun. 2007. Elsevier BV.

MOHAN, Dinesh et al. Cadmium and lead remediation using magnetic oak wood and oak bark fast pyrolysis bio-chars. *Chemical Engineering Journal*, [s.l.], v. 236, p.513-528, jan. 2014a. Elsevier BV.

MOHAN, Dinesh et al. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – A critical review. *Bioresource Technology*, [s.l.], v. 160, p.191-202, maio 2014b. Elsevier BV.

MOORE, Francisca et al. Copper immobilization by biochar and microbial community abundance in metal-contaminated soils. *Science Of The Total Environment*, [s.l.], v. 616-617, p.960-969, mar. 2018. Elsevier BV.

NAIYA, Tarun Kumar et al. Saw dust and neem bark as low-cost natural biosorbent for adsorptive removal of Zn(II) and Cd(II) ions from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, [s.l.], v. 148, n. 1, p.68-79, maio 2009. Elsevier BV.

NEUSATZ GUILHEN, S. Síntese e caracterização de biocarvão obtido a partir do resíduo de coco de macaúba para remoção de urânio de soluções aquosas. 2018. 324p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

NORDHOLM, Sture et al. Adsorption at Solid Surfaces. *Generalized van Der Waals Theory Of Molecular Fluids In Bulk And At Surfaces*, [s.l.], p.171-199, 2019. Elsevier.

ODJEGBA, V. J.; FASIDI, I. O..Accumulation of Trace Elements by Pistia stratiotes: Implications for phytoremediation. *Ecotoxicology*, [s.l.], v. 13, n. 7, p.637-646, out. 2004. Springer Nature.

OLDFIELD, Thomas L. et al. Biochar, compost and biochar-compost blend as options to recover nutrients and sequester carbon. *Journal Of Environmental Management*, [s.l.], v. 218, p.465-476, jul. 2018. Elsevier BV.

PARIYAR, Priya et al. Evaluation of change in biochar properties derived from different feedstock and pyrolysis temperature for environmental and agricultural application. *Science Of The Total Environment*, [s.l.], p.136433-136443, jan. 2020. Elsevier BV.

PARK, Jong-hwan et al. Cadmium adsorption characteristics of biochars derived using various pine tree residues and pyrolysis temperatures. *Journal Of Colloid And Interface Science*, [s.l.], v. 553, p.298-307, out. 2019. Elsevier BV.

PENG, Sheng-han et al. Biosorption of copper, zinc, cadmium and chromium ions from aqueous solution by natural foxtail millet shell. *Ecotoxicology And Environmental Safety*, [s.l.], v. 165, p.61-69, dez. 2018. Elsevier BV.

PENG, X. et al. Temperature- and duration-dependent rice straw-derived biochar: Characteristics and its effects on soil properties of an Ultisol in southern China. *Soil And Tillage Research*, [s.l.], v. 112, n. 2, p.159-166, abr. 2011. Elsevier BV.

PESSÔA, Natália Trindade. Avaliação do uso de adsorventes preparados a partir da casca de amendoim para adsorção de cádmio e níquel. 2017. 90 p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

PILLAI, Saumya S. et al. Biosorption of Cd(II) from aqueous solution using xanthated nano banana cellulose: Equilibrium and kinetic studies. *Ecotoxicology And Environmental Safety*, [s.l.], v. 98, p.352-360, dez. 2013. Elsevier BV.

POO, Kyung-min et al. Biochars derived from wasted marine macro-algae (*Saccharina japonica* and *Sargassum fusiforme*) and their potential for heavy metal removal in aqueous solution. *Journal Of Environmental Management*, [s.l.], v. 206, p.364-372, jan. 2018. Elsevier BV.

ROBERTS, David A. et al. Bioremediation for coal-fired power stations using macroalgae. *Journal Of Environmental Management*, [s.l.], v. 153, p.25-32, abr. 2015. Elsevier BV.

SARASWAT, Shweta; RAI, J.p.n. Heavy metal adsorption from aqueous solution using *Eichhorniacrassipes* dead biomass. *International Journal Of Mineral Processing*, [s.l.], v. 94, n. 3-4, p.203-206, abr. 2010. Elsevier BV.

SON, Eun-bi et al. Heavy metal removal from aqueous solutions using engineered magnetic biochars derived from waste marine macro-algal biomass. *Science Of The Total Environment*, [s.l.], v. 615, p.161-168, fev. 2018. Elsevier BV.

SPARKS, Donald L.. Sorption Phenomena on Soils. *Environmental Soil Chemistry*, [s.l.], p.133-186, 2003. Elsevier.

TRIPATHI, Manoj; SAHU, J.n.; GANESAN, P.. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, [s.l.], v. 55, p.467-481, mar. 2016. Elsevier BV.

UCHIMIYA, Minori; CHANG, Sechin; KLASSON, K. Thomas. Screening biochars for heavy metal retention in soil: Role of oxygen functional groups. *Journal Of Hazardous Materials*, [s.l.], v. 190, n. 1-3, p.432-441, jun. 2011.

VARDHAN, Kilaru Harsha; KUMAR, Ponnusamy Senthil; PANDA, RamesC.. A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. *Journal Of Molecular Liquids*, [s.l.], p.197-203, jun. 2019. Elsevier BV.

VERMA, V.K., Gupta, R.K., Rai, J.P.N., 2005. Biosorption of Pb and Zn from pulp and paper industry effluent by water hyacinth (*Eichhorniacrassipes*). *J. Sci. Indian Res.* 64, 778–781.

VIEIRA, Ludmila Cabreira et al. Uranium biosorption by *Lemna* sp. and *Pistia stratiotes*. *Journal Of Environmental Radioactivity*, [s.l.], v. 203, p.179-186, jul. 2019.

VISHAN, Isha et al. Evaluation of Cd(II) biosorption in aqueous solution by using lyophilized biomass of novel bacterial strain *Bacillus badius* AK: Biosorption kinetics, thermodynamics and mechanism. *Environmental Technology & Innovation*, [s.l.], v. 14, p.323-345, maio 2019. Elsevier BV

VOLESKY, Bohumil. Biosorption and me. *Water Research*, [s.l.], v. 41, n. 18, p.4017-4029, out. 2007. Elsevier BV.

VON SPERLING, Marcos. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 3. ed.- Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais; 2005.

VU, Thi Mai et al. Removing ammonium from water using modified corncob-biochar. *Science Of The Total Environment*, [s.l.], v. 579, p.612-619, fev. 2017. Elsevier BV.

WANG, Jianlong; WANG, Shizong. Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. *Journal Of Cleaner Production*, [s.l.], v. 227, p.1002-1022, ago. 2019. Elsevier BV.

WEI, Jing et al. Assessing the effect of pyrolysis temperature on the molecular properties and copper sorption capacity of a halophyte biochar. *Environmental Pollution*, [s.l.], v. 251, p.56-65, ago. 2019. Elsevier BV.

YAKOUT, Sobhy M.; DAIFULLAH, Abd El Hakim M.; EL-REEFY, Sohair A.. PORE STRUCTURE CHARACTERIZATION OF CHEMICALLY MODIFIED BIOCHAR DERIVED FROM RICE STRAW. *Environmental Engineering And Management Journal*, [s.l.], v. 14, n. 2, p.473-480, 2015. OAIMDD - EcoZone Publishing House

YU, Kai Ling et al. Recent developments on algal biochar production and characterization. *Bioresource Technology*, [s.l.], v. 246, p.2-11, dez. 2017. Elsevier BV.

ZHANG, Feng et al. Efficiency and mechanisms of Cd removal from aqueous solution by biochar derived from water hyacinth (*Eichornia crassipes*). *Journal Of Environmental Management*, [s.l.], v. 153, p.68-73, abr. 2015.

ZHANG, Yu Ping et al. Adsorption of metal ions with biochars derived from biomass wastes in a fixed column: Adsorption isotherm and process simulation. *Journal Of Industrial And Engineering Chemistry*, [s.l.], v. 76, p.240-244, ago. 2019. Elsevier BV.

ZHOU, Zhi et al. Effect of pyrolysis condition on the adsorption mechanism of lead, cadmium and copper on tobacco stem biochar. *Journal Of Cleaner Production*, [s.l.], v. 187, p.996-1005, jun. 2018. Elsevier BV.

ZHU, Chun-shui; WANG, Li-ping; CHEN, Wen-bin. Removal of Cu(II) from aqueous solution by agricultural by-product: Peanut hull. *Journal Of Hazardous Materials*, [s.l.], v. 168, n. 2-3, p.739-746, set. 2009. Elsevier BV.