



SHIRLEY CRISTINA MOREIRA SILVA

**BIOCARVÕES DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR
PIROLISADOS EM DIFERENTES ATMOSFERAS DE
AQUECIMENTO PARA ADSORÇÃO DE $Mn(II)$ DE
SOLUÇÃO AQUOSA**

**LAVRAS -MG
2024**

SHIRLEY CRISTINA MOREIRA SILVA

**BIOCARVÕES DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR PIROLISADOS EM
DIFERENTES ATMOSFERAS DE AQUECIMENTO PARA ADSORÇÃO DE
Mn(II) DE SOLUÇÃO AQUOSA**

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

Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira
Orientador

Prof. Dra. Iara do Rosario Guimarães Carvalho
Coorientadora

**LAVRAS- MG
2024**

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

Silva, Shirley Cristina Moreira.

Biocarvões de bagaço de cana-de-açúcar pirolisados em diferentes atmosferas de aquecimento para adsorção de Mn (II) de solução aquosa / Shirley Cristina Moreira Silva. - 2024.

81 p. : il.

Orientador(a): Guilherme Max Dias Ferreira.

Coorientador(a): Iara do Rosário Guimarães Carvalho.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2024.

Bibliografia.

1. Adsorção. 2. Atmosfera de pirolise. 3. Bagaço de cana-de açúcar.
I. Ferreira, Guilherme Max Dias. II. Carvalho, Iara do Rosário
Guimarães. III. Título.

SHIRLEY CRISTINA MOREIRA SILVA

**BIOCARVÕES DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR PIROLISADOS EM
DIFERENTES ATMOSFERAS DE AQUECIMENTO PARA ADSORÇÃO DE Mn (II)
DE SOLUÇÃO AQUOSA**

**PYROLYZED SUGARCANE BAGASSE BIOCHARS IN DIFFERENT HEATING
ATMOSPHERES FOR ADSORPTION OF Mn(II) FROM AQUEOUS SOLUTION**

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

Aprovada em: 29 de fevereiro de 2024.

Prof. Dr. Guilherme Max D. Ferreira - UFLA
Prof. Álvaro Javier Patiño Agudelo - USP
Prof. Jenaina Ribeiro Soares - UFLA

Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira – UFLA
Orientador

Dra. Iara do Rosário Guimarães Carvalho
Coorientadora

**LAVRAS- MG
2024**

AGRADECIMENTOS

A conclusão deste trabalho foi possível devido a uma grande superação e apoio de todos que se fizeram presentes na minha vida durante o tempo de mestrado.

Agradeço imensamente a Deus, Santa Faustina e a Nossa Senhora Aparecida por toda proteção nessa caminhada e por ter colocado, no meucaminho, verdadeiros anjos que por meio deles eu consegui tornar essa dissertação de mestrado possível. Por me sustentar, auxiliar nas diversas e diferentes etapas desse processo.

Aos meus pais, minha rede de apoio, carinho, amor incondicional que não mediram esforços para que eu concluísse mais esta etapa acadêmica, por toda confiança e compreensão. Ao meu filho, no meio de tantas lutas, tantas superações, um menino guerreiro que nasceu prematuro extremo e um teve tumor de Wilms (nefroblastoma) e me ensinou a ter coragem e nova perspectiva e vida. Eu amo muito vocês!

Ao meu orientador, Prof. Dr. Guilherme, pelo incomparável trabalho de orientação, supervisão e dedicação a este trabalho, assim como pela amizade, apoio, compressão, por todas as aprendizagens, ao aceitar me orientar mediante a tantas dificuldades e obstáculos, uma delas eu sendo mãe e ao mesmo tempo trabalhando. Obrigada por me ajudar a concluir esse sonho e por mudar a minha vida profissional.

Aos meus amigos do grupo MatIS, em especial aos alunos Mylene e ao Felipe. Vocês foram fundamentais para que eu chegasse até aqui, todo auxílio em laboratório, ajuda, aprendizagem.

Ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química e à Universidade Federal de Lavras, pela oportunidade e fornecimento da infraestrutura de trabalho. Ao Coordenador do programa de pós-graduação Prof. Dr. Marcio Pozzobon Pedroso sempre presente e disposto a auxiliar que fosse necessário.

Ao Departamento de Química e seus servidores, pela disponibilidade para que eu pudesse executar minha pesquisa.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG APQ00775-21; RED00161-23) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq 406474/2021-4; 309999/2022-7) pelo auxílio financeiro para execução deste projeto. O presente trabalho também foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

À Central de Análise e Prospecção Química (CAPQ), do Departamento de Química,

pelas medidas de FTIR e TGA; ao Laboratório de Microscopia eletrônica e Análise ultraestrutural (LME), do Departamento de Fitopatologia, pelas análises de MEV e EDS; Ao Laboratório de Análise Foliar, do Departamento de Química, pela infraestrutura e suporte técnico nas análises de FAAS.

Por fim, agradeço a todos que, direta ou indiretamente, participaram da elaboração desta dissertação, que representa um marco importante na minha trajetória acadêmica

*“Para nós os grandes homens não são aqueles que resolveram os problemas,
mas aqueles que os descobriram”*
(Albert Schweitzer)

RESUMO

Os metais potencialmente tóxicos como manganês, por exemplo, são contaminantes lançados em recursos hídricos, através de várias fontes de contaminação, incluindo os efluentes de diversas atividades, como a da mineração, inviabilizando o uso de tais recursos. Assim, métodos de tratamento de água para garantia de qualidade, como a adsorção, são necessários. Atualmente existem vários materiais adsorventes propostos para atuar na remoção de metais tóxicos de efluentes aquosos, sendo o uso de biocarvões, obtidos de resíduos da agroindústria, uma possibilidade de baixo custo e alto desempenho. A cana-de-açúcar, considerada como uma das melhores práticas agrícolas do mundo, tem a ela associada o resíduo que se transforma em uma das biomassas mais reaproveitadas da agricultura, o bagaço de cana-de-açúcar, com grande potencial de produção de biocarvões. Diante disso, o objetivo desse trabalho foi a produção de biocarvões a partir de bagaço de cana-de-açúcar modificado com álcali em diferentes atmosferas de pirólise para remoção de Mn(II) de meios aquosos. Foram utilizadas atmosferas pirolíticas em forno tipo mufla e atmosferas de nitrogênio ou argônio, em forno do tipo túnel. Os materiais produzidos foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA) e ponto de carga zero (PCZ) para avaliação do efeito da atmosfera pirolítica sobre a morfologia, estabilidade térmica e composição dos materiais. Para avaliar o desempenho dos biocarvões produzidos para remoção de manganês de efluentes aquosos, foram feitos estudos de equilíbrio de adsorção em diferentes condições. Os diferentes tipos de atmosfera de pirolise e o pré-tratamento da biomassa influenciaram o rendimento dos BC e os grupos funcionais presentes na superfície dos materiais. Já os valores de pH_{PCZ} foram praticamente independentes da atmosfera de pirólise, com uma leve tendência de diminuição para os materiais obtidos em atmosferas de N_2 e Ar. O biocarvão obtido em atmosfera de argônio apresentou o maior número de grupos básicos e ácidos dentre os BC obtidos, mais alta capacidade de adsorção em concentrações mais baixas do íon metálico. A maior capacidade de remoção máxima foi obtida para o biocarvão produzido em mufla.

Palavras – chave: Bagaço de cana-de açúcar; Atmosfera de pirolise ;Metais potencialmente tóxicos; Manganês; Adsorção.

ABSTRACT

Toxic metals such as manganese are contaminants discharged into water resources from various pollution sources, including effluents from activities like mining. This contamination renders the use of such water resources impractical. Therefore, water treatment methods such as adsorption are necessary to ensure water quality. Currently, several adsorbent materials are proposed for removing toxic metals from aqueous effluents. Among these, biochars obtained from agro-industrial waste offer a low-cost, high-performance option. Sugarcane, considered one of the world's most efficient agricultural crops, produces waste that can be transformed into sugarcane bagasse, one of the most reused agricultural biomasses. Sugarcane bagasse has significant potential for biochar production. This study aims to produce biochars from alkali-modified sugarcane bagasse under different pyrolysis atmospheres for the removal of Mn(II) from aqueous media. Pyrolysis was conducted using a muffle furnace and in tunnel-type furnaces with nitrogen or argon atmospheres. The produced materials were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA), and zero point of charge (pH_{PCZ}) to assess the effect of the pyrolytic atmosphere on the morphology, thermal stability, and composition of the materials. Adsorption equilibrium studies were conducted under different conditions to evaluate the performance of the produced biochars in removing manganese from aqueous effluents. The different types of pyrolysis atmosphere and biomass pretreatment influenced the yield of the biochars and the functional groups on the material surface. Meanwhile, pH_{PCZ} values were practically independent of the pyrolysis atmosphere, with a slight decreasing trend for materials obtained in N_2 and Ar atmospheres. The biochar obtained in an argon atmosphere exhibited the highest number of basic and acidic groups among the biochars produced and showed higher adsorption capacity at lower concentrations of the metal ion. The highest maximum removal capacity was achieved by the biochar produced in the muffle furnace.

Keywords: Sugarcane bagasse; Potentially toxic metals; Water pollution; Manganese; Adsorption.

INDICADORES DE IMPACTO

Nos últimos anos, a ação antropogênica, impulsionada pela rápida industrialização e urbanização, agravou a poluição ambiental, resultando na deterioração dos solos e dos recursos hídricos. Metais potencialmente tóxicos, por exemplo, são frequentemente introduzidos no ambiente por várias fontes de contaminação, incluindo resíduos de atividades de mineração, aterros sanitários, escoamento urbano, efluentes industriais, atividades agrícolas, resíduos biomédicos, usinas de energia, lixo eletrônico, dentre outros. A introdução desses metais tóxicos no ambiente pode causar impactos negativos ao meio ambiente e danos consequentes à saúde humana. Assim, este trabalho avalia a produção de biocarvões oriundos do resíduo do bagaço de cana-de-açúcar, produzidos em diferentes atmosferas de pirólise, para remoção de Mn de meio aquoso. Esses biocarvões têm o potencial de gerar uma série de impactos positivos no contexto ambiental, visto que permitem a destinação adequada de resíduos da agroindústria, ao mesmo tempo em que podem mitigar os efeitos da contaminação por metais potencialmente tóxicos em meios aquosos. Em relação aos impactos econômicos, não podemos deixar de citar que os materiais propostos envolvem o uso de matéria-prima de baixo custo e amplamente disponível no país, que pode inclusive ser alocada no mercado de carbono. Materiais como os desenvolvidos neste trabalho podem promover a sustentabilidade ambiental e melhorar as práticas de tratamento de efluentes, sendo ainda importante considerar os desafios e limitações associados à sua produção e implementação em larga escala.

IMPACT INDICATORS

In recent years, anthropogenic action, driven by rapid industrialization and urbanization, has worsened environmental pollution, resulting in the deterioration of soils and water resources. Potentially toxic metals, for example, are often introduced into the environment from various contamination sources, including mining activities, landfills, urban runoff, industrial effluents, agricultural activities, biomedical waste, power plants, electronic waste, among others. The introduction of these toxic metals into the environment can cause negative impacts on the environment and consequent damage to human health. This study evaluates the production of biochars derived from sugarcane bagasse residue, produced under different pyrolysis atmospheres, for the removal of Mn from aqueous solutions. These biochars have the potential to generate a series of positive impacts in the environmental context, as they enable the proper disposal of agro-industrial residues while mitigating the effects of contamination by potentially toxic metals in aqueous media. Regarding economic impacts, it is noteworthy that

the proposed materials involve the use of low-cost raw materials that are widely available in the country, which can also be allocated in the carbon market. Materials such as those developed in this study can promote environmental sustainability and improve effluent treatment practices, while it is also important to consider the challenges and limitations associated with their large-scale production and implementation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Métodos de modificação de biocarvões e impactos sobre suas propriedades...	13
Figura 2 - Aplicações dos biocarvões	18
Figura 3 - Preparo do bagaço de cana para pirólise	27
Figura 4 - Processo de produção do BC-M	28
Figura 5 - Síntese de biocarvões no forno túnel	29
Figura 6 - Forno túnel após a síntese de biocarvão.....	35
Figura 7 - Espectros de FTIR da biocarvões - BC-M, BC-N e BC-A.....	37
Figura 8 - Fotomicrografias das Biomassa	39
Figura 9 - Análise TGA e DTG dos biocarvões - BC-M, BC-N e BC-A.....	43
Figura 10 - ΔpH versus $\text{pH}_{\text{inicial}}$, a 25°C , para os biocarvões BC-M, BC-N e BC-A	45
Figura 11 - Curvas de titulação condutimétrica para a titulação de $\text{NaOH } 0,1958 \text{ mol L}^{-1}$ sobre 70 mL de $\text{HCl } 0,03489 \text{ mol L}^{-1}$, na ausência (branco) e na presença de $0,1000 \text{ g}$ de BC-M, BC-N e BC-A, a $25,0^{\circ}\text{C}$	47
Figura 12 – Efeito do pH inicial sobre a adsorção de Mn(II) em BC-M, BC-N e BC-A, a $25,0^{\circ}\text{C}$	49
Figura 13 – Isotermas de adsorção de Mn(II) em BC-M, BC-N e BC-A, a $25,0^{\circ}\text{C}$	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Rendimento dos biocarvões obtidos em diferentes atmosferas de pirólise	35
Tabela 2 – A composição química de superfície dos materiais obtidas por EDS.....	41
Tabela 3 - Número de funções ácidas e básicas dos biocarvões obtidos por titulação.....	48
Tabela 4. Parâmetros de Langmuir, Freundlich, e Temkin obtidas para análise da adsorção de Mn(II)	53

LISTA DE ABREVIATURAS

BC – Biocarvões

Ce – Concentração de equilíbrio do adsorvato

Ci – Concentrações inicial

FTIR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

K_1 – constante de velocidade de adsorção de pseudoprimeira ordem

K_2 – constante de velocidade de adsorção de pseudosegunda ordem

K_F – Constante de Freundlich

K_L – Constante de Langmuir

R-P – Redlich-Peterson

N_{FA} - número de funções ácidas

N_{FB} – número de funções básicas

pHPCZ – pH no ponto de carga zero

q_e – Quantidade adsorvida

$q_{máx}$ – Quantidade máxima adsorvida

q_t – Quantidade adsorvida no tempo t

q_e calc – Quantidade adsorvida calculada

q_e exp – Quantidade adsorvida experimental

R^2 – Coeficiente de determinação

TP – Temperatura de pirólise

% R – Porcentagem de remoção

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	19
2.1 Objetivo Geral	19
2.2 Objetivos Específicos	19
3 REFERENCIAL TEÓRICO	20
3.1 Biocarvão: Histórico e Definições	20
3.1.1 Bagaço de cana-de-açúcar um resíduo para sustentabilidade ambiental	21
3.2 Biocarvões a partir de bagaço de cana-de-açúcar: explorando possibilidades de produção	23
3.2.1 Métodos de obtenção de biocarvões ;Pirólise de biomassa.....	23
3.2.2 Processos de modificação de biocarvões	25
3.3 Atmosfera de aquecimento	27
3.3.1 Aplicações dos biocarvões	30
3.3.2 Biocarvões para descontaminação de águas.....	32
3.4 Elementos-traço	34
3.4.1 Manganês e suas propriedades.....	36
3.4.2 Adsorção	38
3.4.2.1 Adsorção de Mn(II) utilizando biocarvões	39
4 MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1 Materiais.....	41
4.2 Métodos.....	41
4.2.1 Tratamento químico da biomassa	41
4.2.2 Síntese dos biocarvões	42
4.2.3 Caracterização dos biocarvões.....	43
4.2.3.1 FTIR - Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier	43
4.2.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS).....	43
4.2.3.3 Análise termogravimétrica (TGA)	44
4.2.3.4 Determinação do pH no ponto de carga zero dos biocarvões (pHPCZ)	44
4.2.3.5 Titulação condutimétrica -Determinação do número de funções ácidas e básicas de superfície	44
4.2.4 Estudos de adsorção de manganês (II)	46
4.2.4.1 Efeito do pH sobre a capacidade de adsorção do biocarvões.....	46
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49

5.1	Rendimento dos Biocarvões	49
5.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).....	50
5.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de eletrons (EDS)	52
5.4	Análise termogravimétrica	56
5.5	pH no ponto de carga zero	59
5.6	Titulação condutimétrica	59
5.7	Efeito do pH sobre a adsorção de Mn(II)	62
5.8	Isotermas de adsorção	64
6	CONCLUSÃO.....	69
	REFERÊNCIAS	70

INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, uma das mais importantes matérias-primas do setor agroindustrial brasileiro, responsável pelo fornecimento de uma ampla gama de produtos, como etanol, açúcar, cachaça e rapadura. Alguns dos subprodutos obtidos nos processos que geram esses produtos são totalmente reaproveitados, como a vinhaça e a torta de filtro oriundas da produção da cachaça, utilizada para adubação, por exemplo (RODRIGUES; ROSS, 2020). Além de reaproveitar esses resíduos, as usinas também se beneficiam de créditos de carbono associados à liberação de gases poluentes na atmosfera, pois com o cultivo da cana-de-açúcar, cada tonelada de CO₂ que não é liberada ou removida da atmosfera equivale a créditos de carbono (ALVES; OLIVEIRA; LOPES, 2013).

Os créditos de carbono são uma fonte economicamente viável para implantação dos sistemas de geração de energia elétrica em aterros sanitários e recuperação ambientais de lixões. O bagaço de cana-de-açúcar, principal subproduto na cultura, vem sendo produzido em quantidades crescentes devido ao aumento da área plantada e à industrialização da cana-de-açúcar, principalmente decorrente dos investimentos na produção de álcool. A melhoria do balanço energético das antigas fábricas e a entrada em atividade de um número crescente de destilarias autônomas aumentaram consideravelmente a percentagem de sobras desse resíduo. O bagaço reaproveitado enriquece a economia brasileira em diferentes áreas, desde a produção de biocombustíveis até a indústria de cosméticos. No entanto, o valor agregado ao bagaço ainda não foi totalmente explorado, visto que a taxa de utilização global dessa biomassa é relativamente baixa diante do grande volume produzido (BAI *et al.*, 2021).

O bagaço apresenta em sua composição, na média, de 33 a 36 % de celulose, 28-30% de hemicelulose e 18-20% de lignina. Sua composição, a exemplo das demais biomassas lignocelulósicas, proporciona uma série de aplicações potenciais para o resíduo em questão, sendo assim que o torna viável para a síntese de biocarvão (BC). Os biocarvões (BC) podem ser obtidos através do tratamento térmico (pirólise) da biomassa, que ocorre na ausência ou presença parcial de oxigênio, sendo que as propriedades dos biocarvões, tais como área superficial específica, porosidade, pH e conteúdo mineral, mais ou menos grupos funcionais, diversificam de acordo com a temperatura de pirólise, taxa de aquecimento, atmosfera de pirólise (RODRIGUES; ROSS, 2020).

Logo, o reaproveitamento de resíduos, como o bagaço de cana-de-açúcar não apenas reduz o desperdício e os impactos ambientais associados, mas também contribui para a economia circular, promovendo a sustentabilidade e a eficiência na indústria de açúcar e etanol.

Sendo assim, o bagaço de cana-de-açúcar, para a síntese de biocarvões adsorventes é

um assunto que tem se mostrado relevante atualmente, principalmente por ser uma alternativa sustentável e de baixo custo para gestão de resíduos (SOUZA; FERREIRA, 2022).

Os BC são materiais muito versáteis e que podem ser utilizados como adsorventes para remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos de meios aquosos (PATEL *et al.*, 2022). Os carvões ativados (AC) são conhecidos por serem excelentes adsorventes, por sua abundância natural, propriedades e textura variável e sua grande área superficial e sua biocompatibilidade (Xiao *et al.*, 2014). O biocarvão se diferencia do carvão ativado devido a ser gerado em temperaturas mais baixas, não sofrendo a carbonização por completo. Porém, quando comparado aos carvões ativados, o desempenho dos BC precisa ser melhorado, o que tem sido feito por alteração nos processos de pirólise e/ou modificação química ou física dos biocarvões. Nesse contexto, é discutido o avanço recente na modificação de biocarvões por diferentes abordagens, como carregamento com minerais, redutores, grupos funcionais orgânicos e nanopartículas e ativação com solução alcalina (LI *et al.*, 2017).

Vários pesquisadores modificaram biocarvões com o objetivo de aumentar sua capacidade de sorção para diferentes contaminantes. Como exemplo, Liang *et al.*, (2019) sintetizaram um biocarvão modificado com óxido de ferro/manganês magnético em nanoescala para aumentar a adsorção de tetraciclina.

Souza *et al.* (2012) pesquisaram a eficiência de tratamentos químicos em bagaço e casca de laranja, com o intuito de tratar efluentes aquosos contaminados por cromo (III). A modificação refere-se à alteração da estrutura química dos resíduos de laranja com hidróxido de sódio e ácido cítrico. Pigatto *et al.* (2018) fizeram o estudo sobre a utilização de um novo adsorvente desenvolvido a partir do coco de Jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) na remoção íons metálicos potencialmente tóxicos (Ni, Cu e Zn) em águas de abastecimento.

Os metais potencialmente tóxicos são contaminantes que têm recebido ampla atenção devido aos problemas ambientais que podem causar, o aumento dessa contaminação provoca um efeito negativo no equilíbrio natural do ambiente, causando danos aos seres vivos e ao ecossistema em geral.

Portando, encontrar soluções para mitigar a presença de metais potencialmente tóxicos é fundamental para proteger a saúde humana e o meio ambiente. Sendo que os BC têm recebido um abundante interesse científico como um solvente econômico para tratar águas contaminadas por tais espécies. De acordo com Järup (2003), os metais potencialmente tóxicos impactam negativamente a saúde humana, são considerados onipresentes no meio ambiente. Contudo, diversas atividades antropogênicas, envolvendo mineração, fundição, aplicação de fertilizantes e pesticidas e descarte de manufatura eletrônica, intensificou a quantidade de águas residuais

contendo tais metais nos ambientes aquáticos.

Entre os metais potencialmente tóxicos mais citados na literatura como ameaça a saúde humana estão chumbo, cádmio, mercúrio, arsênico e manganês. Destaca-se nos últimos anos que uma quantidade excessiva de Mn (II) derivada da indústria, águas residuais das atividades de mineração e eletrólise estão poluindo os corpos d'água naturais, constituindo um problema ambiental comum (FRANČIŠKOVIĆ-BILINSKI,2007). A carga contínua e excessiva de manganês aumenta o risco à saúde, estando associada desde a efeitos neurológicos em humanos, até mesmo distúrbios pulmonares (NASIR *et al.*, 2018).

A remoção do manganês Mn(II) de efluentes aquosos está sujeita a regulamentações ambientais que variam de país para país e, em alguns casos, até de região para região dentro do mesmo país. Mediante a legislação do Conselho Nacional do Meio Ambiente, o Brasil dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, estabelecendo o padrão de lançamento de manganês em efluentes em no máximo 1 mg L^{-1} , segundo a resolução nº 430/2011 (CONAMA, 2011). Já para águas destinadas ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado (CONAMA, 2005), sobre a resolução nº 357/2005, que apresenta os padrões de qualidade de água segundo a sua classificação, estabelece o valor máximo de Mn total de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$.

Os métodos tradicionais de remoção de Mn (II) são concentrados em métodos físico-químicos que incluem processos de precipitação, coagulação/floculação, troca iônica, oxidação-filtração, operações eletroquímicas, operações biológicas, adsorção, processos de membrana e tratamento eletroquímico (BARAKAT, 2010; FU; WANG, 2011). A escolha do método mais adequado depende das condições específicas do efluente e dos objetivos de remoção de manganês.

A remoção do Mn(II) de efluentes aquosos pode ser um desafio, e um dos métodos mais utilizados na indústria para a remoção deste contaminante metálico de efluentes aquosos é a precipitação de manganês na forma de óxidos e hidróxidos, que não ocorre quantitativamente por meio do aumento do pH. Deste modo, os métodos adicionais de remoção, como a oxidação química (por meio de injeção de agentes oxidantes como o hipocloritode sódio, permanganato de potássio ou peróxido de hidrogênio) e/ou a filtração e a nanofiltração são essenciais, mas encarecem o custo do tratamento (BOULANGER, 2018; MAO *et al.*, 2022; PATIL; CHAVAN; OUBAGARANADIN, 2016).

Nessa perspectiva, é fundamental o desenvolvimento de métodos eficientes de baixo custo e de forma sustentável para a remoção do Mn(II) de efluentes aquosos, permitindo a redução da contaminação ambiental por esse agente químico.

A adsorção é um método que tem sido bastante utilizado para remoção de íons metálicos usando diversos tipos de adsorventes, com evidência para os biocarvões (BC), obtidos através da decomposição térmica (pirólise) da matéria orgânica biomassa (DASHTI *et al.*, 2023). Alguns estudos têm proposto o uso de biocarvões para remoção de Mn(II) de meio aquoso e têm demonstrado que a eficiência desses materiais para adsorção do íon metálico depende das condições de pirólise da biomassa, como temperatura, taxa de aquecimento, tamanho de partícula e tempo de residência (KAN; STREZOV; EVANS, 2016).

Na atualidade, materiais obtidos a partir da modificação pré-pirólise de biomassa têm se mostrado uma estratégia eficaz devido a sua melhoria na capacidade de adsorção de íon metálicos a partir de diversos tipos de biomassa, com objetivo de melhorar o desempenho de BC na remoção de Mn(II). Entretanto, até onde sabemos, não existem estudos comparando o desempenho de biocarvões obtidos a partir do pré-tratamento da biomassa combinado com o efeito da atmosfera de pirólise sobre as propriedades de biocarvões para a remoção de Mn (II).

Nesse contexto, fica nítido que materiais com tecnologia eficaz e de baixo custo, como os biocarvões provenientes de bagaço de cana-de-açúcar, mostram grande visibilidade para estudos relacionados aos processos adsorptivos de metais avaliando o efeito da atmosfera de pirólise sobre a performance de adsorção em meios aquosos.

1 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar biocarvões utilizando diferentes atmosferas de pirólise a partir do bagaço de cana-de-açúcar modificado com NaOH para remoção de Mn(II) de soluções aquosas.

2.2 Objetivos Específicos

- Produzir três biocarvões a partir de bagaço de cana-de-açúcar modificados com NaOH em diferentes atmosferas de pirólise: atmosfera contendo oxigênio limitado, em forno mufla, e atmosferas de nitrogênio e de argônio, em forno do tipo túnel;
- Caracterizar os biocarvões produzidos obtidos utilizando diferentes técnicas e análises químicas, incluindo: espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA), determinação do potencial de carga zero e determinação do número de grupos ácidos e básicos de superfície;
- Avaliar o efeito do pH inicial e da força iônica da solução sobre a capacidade de adsorção de Mn(II) para cada biocarvão produzido;
- Obter as isotermas de adsorção do íon metálico nos diferentes biocarvões e aplicar diferentes modelos de isoterma de adsorção;

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Biocarvão: Histórico e Definições

De acordo com literatura, (LEHMANN; JOSEPH, 2009) o termo biocarvão (BC), do inglês biochar, remete ao material carbonáceo obtido de forma primitiva na era pré-colombiana em antigas comunidades ameríndias da região amazônica do Brasil, e que em elevados teores produz um solo de terras escuras que ficou conhecido pelo nome de Terra Preta de Índio (TPI). Estudos também mostram a existência de solos como as TPI no México e África datados de muitos anos atrás. Ou seja, o aparecimento dos biocarvões possui uma história antiga, sendo difícil definir com exatidão onde e quando eles começaram a ser usados.

A produção do biochar se dá através de um processo conhecido como pirólise rápida, que consiste na decomposição térmica da biomassa em um ambiente quase anaeróbico com temperaturas que variam de 300 a 1000 °C, em um ambiente de atmosfera controlada (ZHANG *et al.*, 2014; SOHI, 2012). Os BC podem ser definidos como sólidos ricos em carbono, se diferencia do carvão ativado devido a ser gerado em temperaturas mais baixas, não sofrendo a carbonização por completo. A temperatura e o tempo de carbonização são fatores determinantes da qualidade do produto.

O processo de formação de biocarvões promove um rearranjo dos átomos de carbono, aumentando a porosidade do material, e isto proporciona melhoria nas propriedades químicas, principalmente pela alta superfície específica resultando em aumento da capacidade de troca de cátions e adsorção de nutrientes (ATKINSON; FITZGERALD; HIPPS, 2010). A composição química e estrutural de um BC é heterogênea. Apesar disso, os diferentes biocarvões compartilham algumas propriedades em comum, incluindo alto teor de carbono e aromaticidade, que explicam sua alta resistência. No entanto, a composição química e estrutural exata desses materiais depende da combinação da matéria-prima e das condições de pirólise para sua produção.

Cada fonte de biomassa utilizada na produção do biochar possui características intrínsecas, como a composição química, isto é, teores de lignina, extrativos, celulosas e hemicelulosas, por exemplo. A morfologia dos materiais também varia, assim como seu comportamento durante a pirólise. Desta forma, o produto obtido apresenta características físico-químicas que dependem da composição do material de origem, variando quanto a porosidade, superfície específica, pH, capacidade de troca catiônica etc. Sendo assim, o efeito dos biochars sobre variados cultivos pode ser diferente (FREITAS, 2011).

A biomassa é considerada um termo amplo, que no qual refere-se a materiais orgânicos

compostos de plantas, animais ou microrganismos que podem ser usados como fonte de energia. Dentre as biomassas que figuram entre as mais usadas na produção de biocarvões podemos destacar resíduos da agricultura, como bagaço de cana, casca de coco e casca de arroz; resíduos florestais como madeira e palha; algas; restos de animais como resíduos de peixes; esterol e lodo de esgoto (BRIDGWATER, 2012).

As condições do processo de pirólise, que incluem a temperatura final de aquecimento, o tipo de biomassa, a taxa de aquecimento, o tipo de atmosfera e as características do reator, podem ser moduladas com o objetivo específico de direcionar o uso de um biocarvão para uma aplicação específica.

Portanto, os biocarvões, nos últimos anos, têm impulsionado pesquisas em diversas áreas mediante as suas propriedades que incluem desde elevada porosidade e área de superfície específica até a presença de grupos funcionais de superfície variados, dentre outras. Tais materiais apresentam muitas vantagens devido à atratividade econômica, composição química, ampla disponibilidade de matérias-primas para sua obtenção, além de serem ambientalmente amigáveis e sustentáveis (HAMMO *et al.*, 2021).

2.1.1 Bagaço de cana-de-açúcar um resíduo para sustentabilidade ambiental

A cana-de-açúcar foi introduzida no Brasil no início do século XVI, quando foi iniciada a instalação de engenhos de açúcar, que em pouco tempo substituiu a indústria extrativa do pau-brasil (SALES; LIMA, 2010). O Brasil é hoje o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo e seus produtos são largamente utilizados na produção de açúcar, etanol e para geração de eletricidade.

A safra de cana-de-açúcar 2020/21 foi responsável pela produção de 654,5 milhões de toneladas destinadas à produção de 41,2 milhões de toneladas de açúcar e 29,7 bilhões de litros de etanol. A produtividade da atual safra (2022/23) de cana-de-açúcar começa a mostrar recuperação após dois ciclos de adversidades climáticas. O aumento de 1,6% na média nacional no rendimento das lavouras do país é um contraponto para a redução de 2,6% na área de cultivo. Com isso, a produção deve chegar a 572,9 milhões de toneladas de cana, uma ligeira queda de 1% se comparada com o ciclo anterior, como indica o segundo levantamento da safra 2022/23 divulgado pela Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2022).

O cultivo da cana-de-açúcar é geralmente feito de forma extensiva. As plantações ocupam vastas áreas contíguas e é necessária uma grande área plantada para justificar e manter produtiva a cadeia industrial à sua volta: as usinas de açúcar e etanol. No entanto, os agricultores precisam conservar intocadas as áreas ao redor de mananciais de água, topos de montanhas e

aclives acentuados, além de manter um percentual mínimo de mata nativa, que varia de região a região (SANTOS *et al.*, 2018).

À medida em que ocorre o aumento de produção na safra da cana-de-açúcar, aumentam-se também os resíduos agrícolas produzidos que possuem uma ampla aplicação e capacidade de reutilização (SYDNEI *et al.*, 2021). A cana-de-açúcar é considerada uma das melhores práticas agrícolas do mundo, possuindo o prestígio de ter a ela associada um resíduo que é um dos mais reaproveitados da agricultura: o bagaço.

O bagaço de cana-de-açúcar é um material heterogêneo que corresponde em aproximadamente 20-30% de lignina, 40-45% de celulose e 30-35% de hemicelulose. Por possuir esse elevado teor de matéria lignocelulósica, de difícil degradação por microrganismos e animais, ele possui degradação lenta, podendo alterar a biota e interferir em todo o ecossistema no qual é descartado (CUBA; GUIMARÃES; TERÁN, 2018).

O bagaço da cana-de-açúcar é o subproduto principal resultante da extração do caldo da cana-de-açúcar em usinas ou destilarias na produção de álcool etílico e açúcar. Pode ser considerado atualmente como o principal resíduo agrícola brasileiro, devido à expansão na produção de álcool. As indústrias do setor em geral queimam o bagaço e a palha da cana-de-açúcar para geração de energia elétrica destinada para consumo próprio. Como o Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, esse potencial energético de fonte limpa e renovável deveria ser mais incentivado como alternativa de energia sustentável para o crescimento do Brasil. Essa biomassa de matéria orgânica vegetal pode ter seu potencial aumentado na produção de energia e biocombustíveis (SALES; LIMA, 2010).

Deve-se ressaltar ainda a função do bagaço-de-açúcar como matéria-prima na indústria de papel e papelão, na fabricação de aglomerados, na indústria química, como material alternativo na construção civil, na produção de biomassa microbiana e, mais recentemente, na produção de etanol de segunda geração. Outra alternativa em estudo, é sua utilização para produção de biogás, através da digestão anaeróbia. Mesmo com inovações tecnológicas, ainda existe um excedente deste resíduo da cana-de-açúcar que não é utilizado, que causa sérios problemas de estocagem e poluição ambiental. Vários autores relatam que esse excedente de bagaço pode chegar a 10% em usinas com destilaria anexa ou a 30% em destilarias autônomas.

A possibilidade de conversão de biomassa em uma gama de produtos pode ser alcançada por diferentes rotas de conversão. A escolha dessas rotas irá depender de alguns fatores como tipo e características da biomassa, requisito final para utilização, além de fatores econômicos e ambientais (MCKENDRY, 2002). Sendo assim, extensas pesquisas estão sendo realizadas na produção de biocarvões baseados em resíduos de colheitas, como bagaço de cana-de-açúcar,

palha de milho e casca de arroz. As diferentes biomassas usadas na produção de biocarvões expõem vantagens como abundância na natureza e facilidade de obtenção, podendo a transformação de uma biomassa em um biocarvão dar aplicações alternativas.

2.2 Biocarvões a partir de bagaço de cana-de-açúcar: explorando possibilidades de produção

A tecnologia de produção de biocarvões depende de uma série de parâmetros que vão desde a escolha do tipo de matéria-prima (biomassa) às condições de pirólise e modificação dos materiais obtidos (AZARGOHAR; DALAI, 2006; BREWER *et al.*, 2009; BRUUN *et al.*, 2011; CHEN *et al.*, 2011; DOYDORA *et al.*, 2011).

Por outro lado, o elevado teor de carbono apresentado na composição do bagaço de cana-de-açúcar torna esse resíduo um excelente precursor para a preparação de biocarvões (BEZERRA e RAGAUSKAS, 2016; BUTHIYAPPAN; GOPALAN; RAMAN, 2019; MA *et al.*, 2021). Vale ressaltar a possibilidade de reaproveitamento desse subproduto na produção de adsorventes para a remoção de vários poluentes orgânicos e inorgânicos de efluentes aquosos (BISWAS, 2020).

Diante do que a literatura vem apresentando, o bagaço de cana-de-açúcar tem se mostrado um resíduo com grande potencial para produção de novos materiais, como os biocarvões. As propriedades e aplicações desses materiais para buscar aplicações específicas dependem de uma série de condições de síntese, que incluem as condições de pirólise, processos de pré e pós-modificação do material, origem da biomassa, dentre outros. Alguns desses elementos são discutidos a seguir.

2.2.1 Métodos de obtenção de biocarvões: Pirólise de biomassa

Conhecida como tecnologia universal e usada como principal processo na produção de BC, a pirólise envolve o aquecimento da matéria-prima (biomassa) em condições específicas, em especial na ausência parcial ou total de agente oxidante, levando à degradação térmica da matéria orgânica. Desse processo resultam produtos gasosos (biogás), líquidos (bio-óleo) e sólidos (biocarvão), a depender das condições empregadas no processo (BRIDGWATER, 2012).

Nos procedimentos que envolvem pirólise, vários fatores afetam a taxa de conversão da biomassa como: composição e propriedades das classes de produtos, tendo como principais parâmetros a serem monitorados a temperatura, fluxo e a taxa de aquecimento, além do tempo de residência. As propriedades de cada biomassa (composição química, teor e composição de

cinzas, tamanho de partícula e a forma, densidade, teor de umidade, entre outros), também influenciam na composição e nos produtos gerados através da pirólise (BLASI, 2008; BON; FERRARA; CORVO, 2008).

O processo de pirólise foi desenvolvido pelos alemães, como uma fonte de energia, mais precisamente no período da Segunda Guerra Mundial, que em decorrência dos estudos que foram realizados por Winkler (AIRES *et al.*, 2009). Após a década de 1973, no período da crise de energia, o processo de pirólise passou a ser estudado de maneira aprofundada, pois tal processo possibilita a recuperação de energia, sendo obtida através da ação de decomposição dos resíduos de modo térmico. Nos Estados Unidos, por volta de meados dos anos 80, o processo de pirólise, conseguiu passar do campo voltado apenas para as pesquisas, passando para o campo voltado para as construções de protótipos, que possuíam como objetivos principais o reaproveitamento energético a partir de resíduos (AISSE *et al*, 1982).

No processo de pirólise, as matérias-primas são degradadas em temperaturas entre 350 e 1000°C (ATES; 2008). A perda de massa do produto de partida depende da temperatura e duração do processo de pirólise (ONAY, 2004), bem como do tipo de pirólise empregado.

A pirólise pode ser classificada como lenta ou rápida, com base na temperatura, taxa de aquecimento, tempo de residência, ou seja, mediante as condições do processo, gerando diferentes produtos principais. As características desses processos são dadas a seguir:

- Pirólise lenta

A tecnologia mais comum empregada para obtenção de biocarvão destinado ao tratamento de água é a pirólise lenta. Este processo consiste inicialmente na redução do tamanho da matéria-prima/biomassa, que inclui moer e peneirar a amostra em tamanho específicos, geralmente menores que 2 mm. A temperatura e a duração da secagem ao ar da biomassa dependem do tipo de matéria-prima utilizada. (NEVES *et al*, 2011; FOONG *et al*, 2020).

O processo de pirólise lenta apresenta um tempo de permanência de alguns minutos até mesmo dias favoráveis à produção de biocarvão (com rendimentos variando entre 15-89%. Uma vantagem da pirólise lenta é a capacidade de produzir materiais de alto rendimento de biocarvão que podem ser operados em pequena escala (MANYÀ, 2012; KIM *et al.*, 2019).

A pirólise lenta também é conhecida como carbonização. Em contraste à pirólise rápida, a pirólise lenta é caracterizada por uma taxa de aquecimento menor (0,1–10 °C/s) e um tempo de residência de vapor mais longo (até 550 s) (FOONG *et al.*, 2020).

- Pirólise Rápida

A pirólise rápida é administrada em um espaço curto de tempo de residência, porém com uma ampla faixa de temperatura (450-850°C), um curto tempo de residência de vapor (0,5-10s) e uma alta taxa de aquecimento (10-200°C/s) (FOONG *et al.*, 2020).

Esse processo é bastante rápido e ao mesmo tempo muito eficiente. Uma vantagem desse método ou processo é que pode ser utilizado com ou sem catalisador. (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006; FOONG *et al.*, 2020). Este método, no entanto, se concentra na obtenção de altos rendimentos de bio-óleo em comparação com produtos sólidos (cerca de 12%) ou gasosos. Esta condição é caracterizada pela obtenção de biocarvões de elevada área de superfície e microporosidade, além de alto teor de carbono e menor teor de grupos funcionais (QUAMBRANI *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2019).

A pirólise rápida ajuda a melhorar o desenvolvimento da estrutura de poros do biocarvão, parâmetro importante para sua aplicação em várias áreas.

2.2.2 Processos de modificação de biocarvões

Para melhorar as propriedades físico-químicas dos biocarvões para aplicações em diferentes processos ambientais, diferentes métodos de modificação de biocarvões têm sido empregados. Estes incluem ativação física via moagem de bolas ou irradiação ultravioleta, ativação química via magnetização, tratamento alcalino/ácido, nanofabricação ou carregamento de agentes redutores e ativação biológica via integração de biocarvão com microrganismos e seus metabólitos. Esses processos de modificação ocorrem após a pirólise, mas outras modificações pré-pirólíticas podem ser realizadas para modular as propriedades daqueles materiais.

As modificações químicas da biomassa previamente a pirólise envolvendo ácidos, álcalis, agentes oxidantes e íons metálicos, por exemplo, têm sido empregadas (AHMED *et al.*, 2016). A seleção de métodos de modificação depende dos campos de aplicação ambiental. Dentre esses tipos de modificações, aquela envolvendo o emprego de bases tem sido bastante explorada, sendo seu principal objetivo promover o aumento da área de superfície do biocarvão bem como a introdução de mais grupos oxigenados superficiais. Sendo assim, os biocarvões modificados com álcali geralmente têm aumento múltiplo na capacidade de adsorção (AHMED *et al.*, 2016).

Atualmente diferentes estudos têm apontado o uso de modificação alcalina para remoção de metais potencialmente tóxicos. Bai *et al.* (2021) produziram biocarvões a partir do bagaço de cana-de-açúcar modificado com nano-óxidos de ferro para a remoção de Cr (VI) em água. Os resultados obtidos mostram uma capacidade máxima de adsorção estimada pelo

modelo de Langmuir igual a $103,33 \text{ mg g}^{-1}$, a 25°C . Além disso, a capacidade de adsorção do material se manteve relativamente alta após 4 ciclos de reutilização do adsorvente, o que implica em seu potencial uso no tratamento de águas residuais contendo cromo.

Já Buthiyappan, Gopalan e Raman (2019) sintetizaram biocarvões provenientes do bagaço de cana-de-açúcar impregnados com óxido de ferro utilizando quatro tipos de corante: azul de metileno, verde malaquita, vermelho reativo 535 e remazol brilliant blue como objetivo de estudar remoções simultâneas desses corantes em efluentes industriais. Os resultados obtidos mostraram que o material teve potencial como um adsorvente eficaz e de baixo custo para remover corantes de águas residuais, já que removeu 93,7% do corante, 88,8% da cor, com capacidade de adsorção do corante de $7,2 \text{ mg g}^{-1}$ em 6 h de tempo de contato usando $0,7 \text{ g L}^{-1}$ de BC em pH 8,4.

Os agentes alcalinos de modificação (pré ou pós-pirólise) mais utilizados incluem hidróxido de potássio e hidróxido de sódio. Bashir *et al.* (2018), por exemplo, revelaram que a modificação de biocarvões de casca de arroz com KOH após a pirólise do material melhora a estrutura de superfície, exibindo maior capacidade de adsorção para Cd.

Segundo Wang e Wang (2019), a modificação alcalina geralmente aumenta a área de superfície do biocarvão. Wang *et al.* (2022) relatam que a área superficial do biocarvão derivado da palha de arroz aumentou de 71,35 para $143,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ após o tratamento com KOH 1 mol L^{-1} . Os resultados mostraram que a capacidade de adsorção do biocarvão modificado foi melhor do que a do biocarvão puro para carbendazim.

Qiang *et al.* (2020) relataram que prepararam e caracterizaram biocarvões derivados da casca do pomelo modificado alcalinamente com NaOH e não modificado, pirolisados sob a atmosfera de N_2 , com objetivo de testar os desempenhos de adsorção através de experimentos em batelada e determinar o efeito do tempo de contato e concentração inicial do íon metálico Mn(II). Os autores destacaram como resultados obtidos, que o biocarvão modificado apresentou um maior rendimento (32,8%) em relação ao biocarvão não modificado (25,5%), devido ao alto grau de cristalinidade. A área superficial do BC modificado foi 7,7 vezes maior devido a retirada de impurezas da parte amorfa do material, com aumento no volume do poro. Em relação a performar-se de adsorção do Mn(II), o desempenho o biocarvão modificado foi melhor. Tal desempenho de adsorção foi significativamente afetado pelo valor do pH. Foi testado em pH inicial de 2,0 a 12,0, resultado mostrou que a eficiência de remoção de Mn(II) foi bastante baixa no valor de pH de 2,0 e ficou acima de 99% em outros valores de pH.

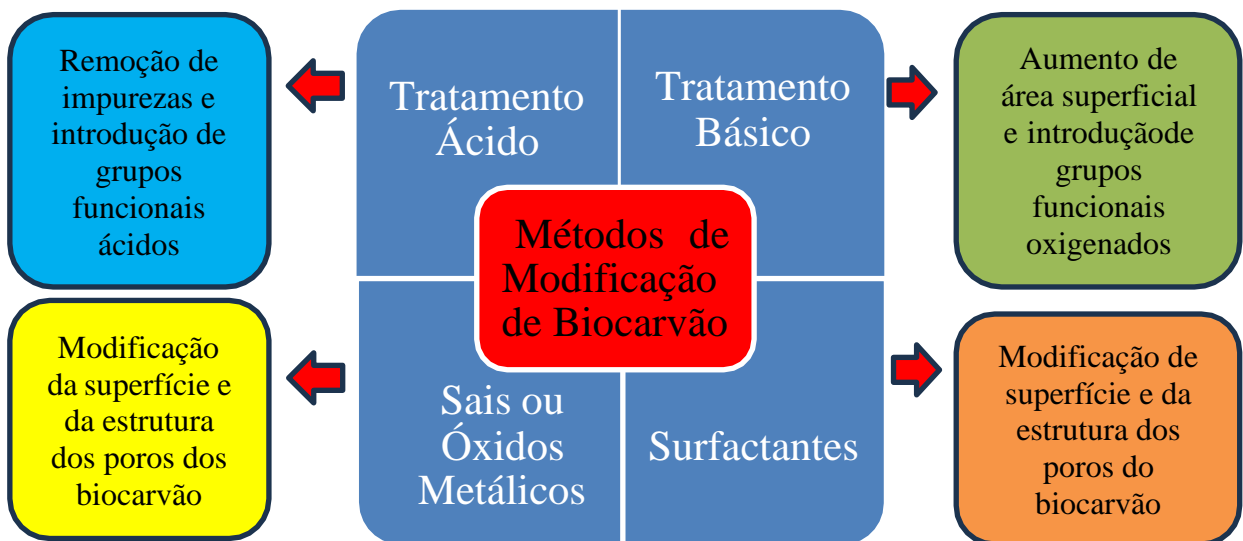
O processo modificação com sais ou óxidos de metais pode ser realizada de duas formas principais: (i) pela mistura desses compostos com a matéria-prima, seguido do processo de

pirólise para produzir o biocarvão ou (ii) pela pirólise da matéria-prima para preparar o biocarvão, o qual é misturado com os sais ou óxidos de metal, sob certas condições, para modificação do material. Metais usualmente utilizados incluem ferro, magnésio, alumínio e manganês (WANG *et al.*, 2019).

Surfactantes catiônicos e aniônicos também têm sido propostos para modificação de biocarvões. A presença de grupos hidrofóbicos nos surfactantes pode permitir sua interação com regiões hidrofóbicas do biocarvão, permitindo que o surfactante modifique a superfície do material para remoção de diferentes contaminantes (AK HIL *et al.*, 2021).

A Figura 1 apresenta métodos de modificação de biocarvão expostos e os principais efeitos do processo de modificação sobre as características da biomassa.

Figura 1. Métodos de modificação de biocarvões e impactos sobre suas propriedades.



Fonte: Própria autora, 2023.

Nesse contexto apresentado, fica nítido que os biocarvões produzidos a partir de diferentes matérias-primas e modificados apresentam uma grande relevância para estudos associados a processos adsorptivos de metais potencialmente tóxicos, sendo assim como uma propícia alternativa para aplicação na remoção de manganês de águas contaminadas.

2.3 Atmosfera de pirólise

As variáveis de maior influência no processo de pirólise são a temperatura final, a taxa de aquecimento e tempo de residência na fase vapor (KAN; STREZOV; EVANS, 2016; KUPPUSAMY *et al.*, 2016; LAIRD *et al.*, 2009; MOTASEMI; AFZAL, 2013; ZHANG *et al.*,

2014).

A temperatura é um dos parâmetros mais analisados no processo de pirólise. A taxa de aquecimento é outro fator crucial no processo de pirólise de biomassa e também tem sido investigada em relação a seus efeitos sobre as propriedades dos biocarvões (WANNAPEERA; FUNGTAMMASAN; WORASUWANNARAK, 2011).

As propriedades físico-químicas do biocarvão também dependem do tipo de gás de arraste ou gás de retenção usado no processo de pirólise, sendo frequentemente usado um gás inerte (BORREGO *et al.*, 2009; KONCZAK *et al.*, 2019). Gases como N₂, He e outros gases inertes são geralmente usados como gás de arraste (Zhu *et al.*, 2018). Esses gases são usados com o objetivo de arrastar o ar atmosférico, inicialmente contido no reator, além dos gases voláteis gerados durante o processo de pirólise, e/ou para criar uma atmosfera sem oxigênio (atmosfera não reativa) na zona de pirólise.

Fey *et al.* (2002) utilizaram produtos de açúcar locais para conduzir estudos adicionais de pirólise nos quais os produtos foram caracterizados por análises de área superficial, TGA, XRD, SEM, Raman e análise elementar. O principal objetivo desse trabalho foi discutir os efeitos da atmosfera e da temperatura de tratamento térmico na estrutura e morfologia dos materiais PSC (Carbonos de Açúcar Pirolisados). A pirólise do açúcar branco foi analisada em várias temperaturas de tratamento térmico em atmosferas de nitrogênio e argônio. Os efeitos da atmosfera e da temperatura do tratamento térmico na estrutura, morfologia e desempenho celular foram discutidos. O diferencial entre o desempenho celular das PSCs sintetizadas em atmosferas de N₂ e Ar foi relacionado à formação de fases impuras que foram facilmente produzidas quando a pirólise foi realizada em atmosfera de N₂. Sendo assim, os autores relatam que a atmosfera em que foi realizada a preparação ou pirólise (N₂ ou Ar) tem impacto direto no produto final e na pureza da sua fase.

O tipo de atmosfera de pirólise pode ser modulado, de acordo com o tipo de condição de reação e/ou tipo de reator utilizado (BRIDGWATER, 2012). Estas condições incluem: pressão, presença de catalisador, tipo de atmosfera de reação (ausência ou presença de baixos teores de oxigênio ou ainda presença de gases ativantes, como monóxido de carbono (CO) e água vapor, onde ocorre a formação carvões ativados e não biocarvão.

A produção por ativação física é tipo de produção de biocarvão no qual a matéria-prima no primeiro momento é carbonizada e em seguida ativada, em geral em temperaturas mais elevadas (acima de 700°C), por um gás inerte para ajudar na abertura dos poros do material, ou seja, existem duas etapas: carbonização e ativação. Dentre os gases mais usados na atmosfera de síntese estão o N₂, O₂, CO₂, argônio e vapor d'água. Cada uma destas atmosferas, sob

condições específicas, afeta de forma diferente as características finais do material (LAGE JÚNIOR, 2017).

O uso de N₂ durante a pirólise remove compostos resultando em uma superfície de biocarvão “mais limpa”, o que pode influenciar na porosidade, área de superfície e densidade de grupos funcionais químicos (Zhu *et al.*, 2018).

Kim *et al.* (2019) estudaram a influência do CO₂ na pirólise de diferentes tipos de biomassa como celulose, xilana, lignina e madeira de carvalho, demonstrando que uma maior área superficial e porosidade eram obtidas em comparação às obtidas quando N₂ era usado como atmosfera inerte.

O uso da atmosfera inerte na reação de pirólise traz benefícios, como o aumento do rendimento da reação para valores superiores a até 40% em alguns casos. Além disso, o fluxo de atmosfera inerte impede a presença do gás oxigênio, o que por consequência limita as reações de oxidação da matéria orgânica (CHEN *et al.*, 2019).

GUILHEN *et al.* (2018) produziram biocarvão a partir do endocarpo do fruto da macaúba (*Acrocomia aculeata*) sob condições de pirólise de 250 °C, 1 hora de tempo de residência, 5 °C min⁻¹ de taxa de aquecimento e atmosfera inerte de argônio com fluxo de 40 mL min⁻¹. O biocarvão obtido foi adicionado à uma solução contendo 1000 mg L⁻¹ de urânio VI, alcançando 86% de remoção de urânio da solução.

Grzywacz *et al.* (2022) para determinar a influência da atmosfera em que ocorre a etapa de pirólise na subsequente gaseificação do carvão resultante avaliaram a pirólise sob atmosfera de dióxido de carbono e atmosfera de argônio. A pesquisa sobre gaseificação de resíduos de pneus apresentada no artigo mostrou influência da temperatura, taxa de aquecimento, fenômenos de difusão e etapa de pirólise na cinética do processo de gaseificação dos resíduos de pneus. Para o carvão formado em atmosfera inerte de argônio, a conversão/modificação de carbono e as curvas DTG foram deslocadas para temperaturas mais altas. Também foi observada a influência da taxa de aquecimento sobre a reatividade entre os carvões formados nas atmosferas de argônio e CO₂.

Os resultados da pesquisa efetuadas expõem valores aumentados de energia de ativação no caso em que a gaseificação foi antecedida por pirólise em argônio (o valor médio da energia de ativação foi 33,7 e 30,9 kJ mol⁻¹ maior para os métodos KAS (Kissinger-Akahira-Sunose) e FWO (Flynn-Wall-Ozawa), respectivamente, o que determina a menor reatividade do carvão obtido em atmosfera inerte. A utilização do método de Coats e Redfern permitiu que a gaseificação com CO₂ do carvão de pneus fosse definida como a reação de primeira ordem.

A mufla adaptada para impedir o fluxo de ar também é um método comum empregado

para produzir biocarvão, e a ausência de um gás de arraste pode bloquear poros do biocarvão, reduzindo assim sua porosidade e área superficial específica (ZHU *et al.*, 2019). Além disso, apesar de o uso de gás inerte na produção de biocarvão ser importante, a presença limitada de oxigênio (em forno mufla) aumenta a capacidade do biocarvão de aceitar elétrons, aumentando assim a capacidade da matriz carbonizada de adsorver ânions (GUILARDUCI *et al.*, 2006; SCHNEIDER 2008).

Pesquisas são necessárias para compreender melhor os efeitos da modificação do ambiente de pirólise sobre as propriedades dos produtos de pirólise, especialmente visando a entender como as diferentes condições de pirólise afetam as propriedades adsorptivas dos biocarvões.

2.3.1 Aplicações dos biocarvões

As aplicações do biocarvão se tornaram muito vastas para diferentes áreas do conhecimento. Devido ao seu grande potencial, os biocarvões têm sido amplamente utilizados em todo o mundo, é um material multifuncional que é empregado, principalmente, como um condicionador de solo e pode influenciar propriedades e processos do solo, ou seja, para melhoria da qualidade de solo, aumento da produção agrícola e na remoção de contaminantes de solo e efluentes aquosos (SHAKYA, 2019).

Vários estudos têm mostrado que a presença de biocarvões no solo são capazes de promover o aumento da capacidade de troca iônica, o aumento do pH, a prevenção de lixiviação de nutrientes, a melhoria na estrutura do solo e aumento na disponibilidade de água, melhorando a qualidade do solo. Em parte, isso acontece devido a estabilidade dessa biomassa no solo por meio de sua natureza porosa, reflexo das estruturas celulares da matéria-prima (MANDAL *et al.*, 2021; TRAZZI *et al.*, 2018).

Rafique *et al.* (2021) obtiveram biocarvões provenientes de resíduos de madeira de Jujuba (*Ziziphus jujube L.*) modificados com polímero para a remoção de cromo hexavalente. Os resultados na imobilização e estabilização do Cr em solo contaminado mostraram que os biocarvões modificados e os biocarvões não modificados exibiram 65% e 47,7% menos absorção de Cr pelas plantas no solo corrigido com estes materiais.

Hamidzadeh *et al.* (2023) mostraram que a aplicação de biocarvão está nas mais diversas áreas, como por exemplo como um suporte catalítico, usado para melhorar a fertilidade do solo participando com isso do ciclo do carbono, no tratamento de água e na adsorção de metais. Estudos demonstraram que a aplicação de biocarvões como adsorventes foi possível por esse material apresentar propriedades físico-químicas semelhantes ao carvão ativado, com a

vantagem de ter grupos funcionais de superfície derivados da biomassa (WANG; WANG, 2019). Vale ressaltar que a adsorção de compostos ocorre tanto pela interação com substâncias orgânicas quanto inorgânicas, sendo possível a aplicação desse material em sistemas de gestão ambiental e produção sustentável, além da possibilidade de sua utilização em outras áreas (SANT'ANNA *et al.*, 2022).

As propriedades físico-química do biocarvão dependem do material de origem, na sua capacidade de adsorção estão correlacionadas à sua fonte de biomassa que influenciam diretamente na aplicação desejada. Na adsorção, as interações do material com o analito estão relacionadas através das variações de área superficial, tamanho e volume de poros e tipos de grupos funcionais disponíveis na superfície do biocarvão (WANG; WANG, 2019).

Diversas aplicações de biocarvões abrangem seu uso para a produção de células combustíveis, supercapacitores, suportes para catálise e produção de novos compósitos (LOPES *et al.*, 2021). A Figura 2 resume as principais aplicações de biocarvões.

Figura 2. Aplicações dos biocarvões.



Fonte: Própria autora, 2023.

Além disso, o biocarvão têm sido utilizados com sucesso para remoção de metais potencialmente tóxicos em águas contaminadas devido às suas propriedades altamente específicas (CHWASTOWSKI *et al.*, 2020).

Portanto, fica nítido que os biocarvões , mediante a sua vasta aplicabilidade apresenta um elevado interesse científico e público para ser usado com solução de uma problemática ambiental.

2.3.2 Biocarvões para descontaminação de águas

Em muitos setores o desenvolvimento tecnológico, como agricultura, indústria, comércio, transporte e saúde, tem melhorado significativamente a qualidade de vida da população. No entanto, os avanços tecnológicos industriais e o crescimento urbano desenfreado têm contribuído de forma intensa para a poluição da água e do solo, principalmente em razão do descarte inadequado de águas residuais contendo substâncias como metais potencialmente

tóxicos, compostos orgânicos não biodegradáveis, corantes, detergentes, entre outros (FRANCO, SARRIA & VICTORIA, 2015; HUANG *et al.*, 2017)

A contaminações de rios, vazamento de produtos químicos nocivos e a perda de milhares de vidas foram o gatilho para que, partindo da população e passando pela comunidade científica, governantes de todo o mundo passassem a argumentar e procurar formas de prevenção para que tamanhas catástrofes não se repetissem (POTT e ESTRELA, 2017), bem como a preservação de tais recursos, visto que são provenientes de uma fonte finita.

O desenvolvimento de forma não planejado decorre em uma contínua destruição dos recursos hídricos, por consequência do lançamento inadequado e indiscriminado de poluentes, efluentes domésticos e industriais, ou de agrotóxicos utilizados em demasia na agricultura brasileira. Acredita-se que no Brasil cerca de 70% dos corpos hídricos – rios, lagos e lagoas apresentam comprometimento da sua qualidade, em função de despejos ilegais de contaminantes (MARIANI, 2017).

Segundo Ribeiro, dos Santos e da Silva (2019), a escassez de água acarretará problemas políticos, econômicos e sanitários, podendo inclusive desencadear conflitos semelhantes aos do campo petrolífero. Os autores destacam a importância da conservação e reutilização na promoção do desenvolvimento sustentável dos recursos hídricos.

Além disso, conforme Souza;Souza e Sousa (2022), a disponibilidade hídrica está cada vez mais escassa. Por isso os sistemas de consumo precisam ser revistos, bem como as políticas para aproveitar o uso sustentável da água. No entanto, fontes alternativas de água, como captação de água da chuva ou pluvial, água de poço, reuso de água cinza e dessalinização de água, devem ser consideradas para garantir que a quantidade e a qualidade da água sejam adequadas para diversos fins, inclusive para garantir a saúde pública dos usuários. Souza, Souza e Sousa (2022) também apontaram a importância do uso irracional da água, como a falta de conscientização, que leva ao desperdício e poluição dos mananciais, o que aumenta a gravidade dos problemas de escassez de água.

Os biocarvões têm sido apontados como excelentes adsorventes para tratamento de águas residuais. Além de sua capacidade de adsorção, pesquisas recentes revelaram que tais materiais podem atuar como um catalisador heterogêneo promissor para o tratamento de águas residuais (MA *et al.*, 2021).

Elementos-traço, como o chumbo (Pb), cádmio (Cd), mercúrio (Hg), níquel (Ni), zinco (Zn) e manganês (Mn) e arsênio (As) são altamente tóxicos, mesmo em concentrações relativamente baixas (REDHA, 2020), sendo descarregados no corpo d'água diariamente a partir de uma variedade de fontes naturais e antropogênicas. A poluição por tais elementos-

traço está entre os riscos potenciais mais significativos para a vida aquática e a população humana (AHMED *et al.*, 2016; SINGH, 2011).

A contaminação por elementos-traço em águas residuais tornou-se uma das preocupações ambientais globais. Como resultado, as concentrações desses elementos em vários rios, lagos e águas subterrâneas excedem as diretrizes de segurança (MARIANA *et al.*, 2021).

2.4 Elementos-traço

Os metais são matéria-prima fundamental em diferentes setores industriais. Devido ao aumento da atividade nestes setores, a cada dia aumenta o uso daqueles compostos, uma das razões pela qual grande quantidade de efluentes contendo íons derivados de metais, geralmente tóxicos, é gerada em corpos d'água, tornando-se uma problemática ambiental. Neste contexto, existe uma grande preocupação a nível mundial associada ao considerável aumento nos índices de contaminação de diferentes ambientes terrestres por metais potencialmente tóxicos. Tais compostos são potenciais poluentes e sua toxicidade é um problema de crescente importância por razões ecológicas, evolutivas, nutricionais e ambientais (SHAWAI, 2017). Estas espécies tóxicas tendem a persistir no meio ambiente, comprometendo o bem-estar e equilíbrio do ecossistema devido à sua acumulação e ingresso na cadeia trófica. Sua presença na atmosfera, solo e água, em quantidades excessivas, pode representar sérios riscos à saúde humana, implicando em neurotoxicidade, hepatotoxicidade e nefrotoxicidade.

Em relação à nomenclatura, existe uma preferência quanto ao uso do termo “elemento-traço” tratando-se de assuntos relacionados ao que antes foi comumente chamado metal pesado. O termo metais pesados, tem sido usado para designar elementos naturais, que por sua vez possuem um elevado peso atômico juntamente com uma densidade com até cinco vezes maior do que a água (MASINDI; MUEDI, 2018). Em texto produzido anteriormente pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) - Heavy Metals – A Meaningless Term? Descreve-se que o termo “metal pesado” muitas vezes vem sendo usado, sobretudo, para nomear um grupo de metais e metalóides que são associados à contaminação e potencialidade tóxica ou ecotóxica” (DUFFUS, 2002). Para IUPAC, o termo metal se refere ao elemento puro, que possui propriedades físicas e químicas bem características, e não dos seus compostos, cujas propriedades físicas, químicas, biológicas e toxicológicas são muitas vezes diferentes (POURRET *et al.*, 2021).

Assim, com a proposta de abandono do uso do termo metal pesado (DUFFUS, 2002), tem sido utilizado o termo "elementos-traço" para caracterizar elementos derivados de metais

ou metaloides (como As) presentes em pequenas concentrações no ambiente e nos seres vivos, sendo alguns vistos como essenciais do ponto de vista biológico. Porém, mesmo os essenciais, sob condições específicas, causam danos a ecossistemas terrestres e aquáticos (LANDRIGAN *et al.*, 2007). O termo metal potencialmente tóxico também tem sido comumente utilizado na literatura para se referir a espécies derivadas de metais que normalmente são tóxicos em baixas concentrações (POURRET e HURSTHOUSE, 2019). Cuidado, entretanto, deve ser dado à natureza do elemento químico em questão, visto que elementos-traço como arsênio, por exemplo, se trata de um metaloide e não de um metal (POURRET *et al.*, 2021).

Mediante a nomenclatura elementos químicos normalmente incluídos no grupo dos elementos-traço são classificados em: 1 - Elementos essenciais: ferro, zinco, cobre, níquel e magnésio; 2 - Micro-contaminante ambientais: arsênio, cádmio, cobre, estanho, antimônio, chumbo, bismuto, prata, mercúrio, molibdênio, índio, ósmio, paládio, ródio, rutênio, cromo, níquel e vanádio. 3 - Elementos essenciais e simultaneamente micro-contaminantes: cromo, zinco, ferro, cobalto, manganês e níquel (SHAWAI, 2017).

Analitos derivados de cádmio (Cd), cobre (Cu), chumbo (Pb), mercúrio (Hg), níquel (Ni) e zinco (Zn), por exemplo, são poluentes que tem prioridade diante da legislação de prevenção e tratamento, por serem compostos inorgânicos com elevada periculosidade e reatividade, contaminando facilmente vários ecossistemas e colocando em risco a saúde humana, a fauna e a flora (CANDEIAS *et al.*, 2014; FERNANDES *et al.*, 2008; KHAN *et al.*, 2015; MULLIGAN; YONG; GIBBS, 2001).

A exposição a estes elementos dever ser reduzida, sob o risco de desenvolver bioacumulação, ou até o aparecimento doenças degenerativas (IHSANULLAH *et al.*, 2016; MULLIGAN; YONG; GIBBS, 2001; Xu *et al.*, 2014).

As exposições aos metais potencialmente tóxicos podem acontecer por meio de ações de ingestão, inalação e até mesmo por contatos dérmicos. Devido às questões de gravidade das causas e efeitos relacionados a saúde das pessoas, variam de acordo com os períodos do tempo de exposição, e a forma química do mesmo. Os efeitos podem ser tóxicos, mutagênicos, neurotóxicos, teratogênicos ou carcinogênicos (KANAMARLAPUDI; CHINTALPUD; MUDDADA, 2018).

Em sistemas biológicos, os metais potencialmente tóxicos afetam as organelas celulares e componentes como membrana celular, mitocondrial, lisossomo, retículo endoplasmático, núcleos e algumas enzimas envolvidas no metabolismo, desintoxicação e reparo de danos (TCHOUNWOU *et al.*, 2012).

Dentre os metais potencialmente tóxicos, o manganês é um contaminante muito comum

de águas residuais e subterrâneas, devido a ampla aplicação no meio industrial, como destacado a seguir.

2.4.1 Manganês e suas propriedades

O manganês, elemento químico de símbolo é Mn, possui número atômico 25, massa atômica igual 55 u, e está localizado no grupo 7 da tabela periódica. É um metal e transição externa, sendo o quarto metal mais utilizado no mundo. Na forma metálica, é um metal cinza-escuro, duro e quebradiço, que se funde a 1247 °C e entra em ebulição a 2061 °C. Sua massa específica é 7,43 g cm⁻³, semelhante à do aço inoxidável comum (7,86 g cm⁻³) e do ferro (7,874 g cm⁻³) (GREENWOOD e EARNSHAW, 2012).

Dismukes (2006) ressalta que o manganês possui configuração $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$, e a remoção dos elétrons do orbital 4s produz um íon com configuração final d5 (orbital preenchido pela metade) de grande estabilidade. Esse elemento químico está na décima segunda posição dos elementos mais abundantes no planeta terra. Ele está presente na natureza juntamente com outros elementos, constituindo minerais, em sua maioria óxidos. Ele existe na forma de óxidos, silicatos, hidróxidos e carbonatos, totalizando mais de cem minerais com manganês em sua composição, porém, poucos desses minerais são minerais de minério (DIAS, 2018).

O manganês é um recurso de grande destaque para diferentes aplicações industriais e metalúrgicas. Trata-se de um insumo estratégico para a 12 metalurgia, por exemplo, na produção de ferroligas, na composição de fertilizantes, ração animal, produção de tintas, fabricação de pilhas entre outros (BOULANGER, 2018).

Considerado um elemento de extrema importância ao metabolismo humano, em seres humanos, o manganês é essencial para ativar enzimas no sistema humano, porém em altas concentrações se torna tóxico, causando dores de cabeça, agitação emocional, irritabilidade, transtornos de personalidade, alucinações, surdez, rigidez, doença de Parkinson (IDREES *et al.*, 2018; DENG *et al.*, 2020)

Para a economia mundial é considerado um elemento estratégico devido à ampla aplicação na indústria, tal como na fabricação de fosforo, pilhas, ligas não-ferrosos (como cobre e níquel), fertilizantes, rações, catalisadores, vidros, tintas, cerâmicas, materiais elétricos, farmacêuticos (sulfato de manganês) (BOULANGER, 2018). Já os permanganatos são oxidantes fortes usados em análise quantitativa em especial aplicado na medicina.

Quimicamente, na forma de pó, é um metal bastante reativo, sendo lentamente oxidado pelo oxigênio atmosférico. Na forma maciça somente reage com O₂ quando aquecido. Se

decompõe vagarosamente na água em temperatura ambiente e mais rapidamente a quente, já em soluções diluídas de ácidos se dissolve facilmente (não oxidante, formado íons Mn^{2+}). Pode apresentar 11 números de oxidação, alguns bastante incomuns, que variam de -3 até +7, sendo o mais comum o +2 (AFONSO, 2020).

No Brasil, o estado que possui mais reservas de minério de manganês é Minas Gerais, com valor estimado em mais de 511 milhões de toneladas. Em seguida, aparece o estado de Mato Grosso do Sul com quase 38 milhões de toneladas e, o Pará, com 25 milhões de toneladas. Entretanto, os Estados que detém reservas com maior percentual de teor de manganês são: Bahia (55,17%), Rondônia (53%) e Mato Grosso do Sul (51,49%) (Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM, 2011). O Brasil possui 116 Mt de reservas de minério de manganês, possuindo 18,3% da reserva mundial. Alguns dos depósitos de manganês mais abundantes e importantes do país são o depósito de Urucum no Mato grosso, Serra do Navio no Amapá, jazida do Azul no Pará e Morro da Mina em Minas Gerais (DIAS, 2018).

A remoção de metais potencialmente tóxicos de efluentes líquidos é atualmente uma importante etapa das atividades envolvendo o tratamento dos efluentes industriais. A Resolução CONAMA nº 430/11 dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para o lançamento de efluentes em corpos de água. Tal resolução se aplica exclusivamente a efluentes lançados nos corpos hídricos e estabelece o valor máximo de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de manganês dissolvido total como padrão de lançamento de efluentes. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) estabelece uma lista de diretrizes para efluentes promulgadas, organizadas por categoria de indústria. Para descarga de efluentes de mineração de carvão, por exemplo, a EPA (40 CFR Parte 434) regulamenta descargas de águas residuais de drenagem de minas, concentração de Mn de 4 mg L^{-1} ao dia em uma faixa de pH de 6,0 a 9,0 (CONAMA, 2011).

A maior parte dos tratamentos para remoção de Mn emprega a elevação do valor de pH do efluente para cerca de 9,5 a 10,0 para precipitar o manganês como óxido ou hidróxido (MnO_2 ou $Mn(OH)_2$) (TRINDADE et al., 2004). Uma desvantagem deste método é que posteriormente o pH necessita ser corrigido para se enquadrar na faixa de valores definidos pela legislação ambiental para posterior descarte do efluente tratado (CONAMA, 2011).

Um amparo a esse tratamento de neutralização é a precipitação e o uso de oxidantes, os quais podem transformar o manganês solúvel em óxidos insolúveis, com valores de pH compatíveis ao estabelecido pela Resolução CONAMA. Existem diferentes possibilidades para eliminação ou diminuição da concentração de manganês, incluem ainda o tratamento passivo, ou seja (biológico ou não), a adsorção em superfícies com sítios ativos e a flotação.

A presença de metais dissolvidos nesses efluentes é comum e sua remoção, ou pelo menos diminuição da concentração, apresenta-se algumas vezes como um interessante desafio tecnológico. Muitas vezes esse tratamento pode resultar em efluentes com uma concentração residual de Mn (NKELE; MPENYANA-MONYATSI; MASINDI, 2022) O tratamento de efluentes contendo metais em baixas concentração, especialmente o manganês, é, logo, relevante e apresenta grande potencial para pesquisa fundamental e aplicada (VOLPATO et al., 2020).

Portanto, a eliminação de Mn(II) até o presente é uma questão importante das tecnologias de tratamento e gestão ambiental. Sendo assim, torna-se fundamental o estudo de metodologias que visem a remover este contaminante de efluentes aquosos, promovendo uma gestão de águas de forma mais sustentável e ambientalmente correta.

2.4.2 Adsorção

O fenômeno de adsorção pode ocorrer em diferentes tipos de interface, as quais podem ser caracterizadas em função do estado físico das fases que se encontram em contato. As interfaces podem ser do tipo sólido-gás, líquido-gás, líquido-líquido, sólido-sólido e sólido-líquido, sendo as interfaces do tipo sólido-gás e sólido-líquido aquelas nas quais o fenômeno de adsorção com a finalidade de remediação ambiental é mais comumente investigado (DABROWSKI, 2001).

A adsorção envolvendo interfaces do tipo sólido-líquido é frequentemente estudada em processos de remoção de contaminantes em matrizes aquosas, sendo extensivamente aplicada no tratamento de águas residuais em estações de tratamento de esgoto (ETE's) e efluentes industriais. Tais processos têm sido aplicados em processos de remoção de diversos contaminantes orgânicos, incluindo contaminantes emergentes (BARAKAT, 2011; RENU et al., 2016).

Nos estudos de adsorção nos quais uma das fases é um sólido, é comum denominar o sólido de adsorvente e o soluto que se deseja remover a partir de uma fase fluida (líquida ou gasosa) de adsorvato.

Diversas das propriedades apresentadas pelos biocarvões dão a eles as características de potencial material adsorvente. Entre estas propriedades podemos citar a elevada área superficial específica (em alguns casos), a estrutura porosa, a presença de grupos funcionais em sua superfície, além dos baixos custos e facilidade de aquisição da matéria-prima utilizada para sua produção (DE ALBUQUERQUE, 2013).

Entre as diferentes contribuições que permitem a retenção de moléculas de poluentes

em biocarvões destaca-se o aprisionamento das moléculas na superfície da estrutura porosa do biocarvão por meio de interações físicas e/ou químicas entre essas moléculas e grupos funcionais presentes na superfície do material como anéis aromáticos, grupos carboxilatos/carboxílicos e ésteres (DE ALBUQUERQUE, 2013)

Interações do tipo forças de Van der Waals, ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas e hidrofóbicas podem ser formadas, contribuindo para reduzir o excesso de energia livre de Gibbs superficial. Pelo fato de a adsorção poder dar-se por uma combinação de diferentes interações intermoleculares entre o adsorvente e o adsorvato, modelar um mecanismo exato de adsorção é usualmente complexo. Por isso, compreender os mecanismos de adsorção em biocarvões torna-se um desafio grande, requerendo um estudo especializado para os mecanismos de adsorção de diferentes tipos de contaminante.

Pode-se destacar estudos avaliando a potencialidade de biocarvões na adsorção de corantes, solventes orgânicos, agroquímicos e íons metálicos (SOUZA *et al.*, 2023). Em relação ao uso de biocarvões para remoção de Mn(II), vários trabalhos também têm sido reportados, como destacado na seguinte seção.

3.4.2.1 Adsorção de Mn(II) utilizando biocarvões

Possuindo boas propriedades, como grande área de superfície e boa estrutura de poros, o biocarvão possui excelente potencial adsorvedor, reduzindo assim ameaças à saúde humana e ambiental (HU *et al.*, 2021). Sua alta capacidade de adsorção ocorre devido a três processos: 1) interações eletrostáticas entre uma superfície de carbono (negativamente carregada) e cátions metálicos; 2) troca iônica entre cátions metálicos e prótons ionizáveis na superfície do carbono e; 3) interação adsortiva em relação aos elétrons de carbono deslocalizados (DUWIEJUAH; ABUBAKAR, 2020).

Os processos de adsorção envolvendo íons metálicos têm sido amplamente avaliados utilizando-se diversos tipos de adsorventes, como é o caso dos biocarvões, com a finalidade de tornar os biocarvões adsorventes ainda mais eficientes para remoção de metais potencialmente tóxicos de soluções aquosas (GUILHEN, 2018). A remoção de manganês, por exemplo, utilizando biocarvões para a remoção de manganês de meios aquosos tem ganhado destaque na literatura.

Vale ressaltar que os materiais obtidos sem modificação química (pré ou pós-pirólise), os valores de adsorção tendem a ser mais baixos em relação aos materiais modificados. AN *et al.* (2020) produziram biocarvões a partir da casca do pomelo, que foi submetida à modificação com NaOH com o objetivo de melhorar a capacidade de adsorção de Mn(II). Os autores concluíram que esse material apresentou uma maior capacidade de adsorção.

Idrees et al. (2018), produziram biocarvões a partir de esterco de aves e esterco de curral em um forno do tipo mufla a 450 °C e alcançaram capacidades máximas de adsorção para Mn(II) de 2,8 e 6,6 mg g⁻¹, respectivamente, utilizando dose de adsorvente de 10 g L⁻¹ e concentração inicial de Mn(II) variando de 2 a 50 mg L⁻¹.

Kim et al. (2020) produziram biocarvões a 600 °C a partir de cascas de banana para remoção de manganês e ferro, empregando pré-tratamento da biomassa com ácido fosfórico. Os resultados apresentaram um aumento da capacidade adsortiva em mais de 50% de Mn(II) para os biocarvões submetidos ao pré-tratamento com o ácido comparado àquele no qual a biomassa não foi tratada.

De Castro *et al.* (2023) produziram biocarvões a partir do bagaço de cana-de-açúcar utilizando diferentes temperaturas de pirólise e agentes modificadores de biomassa (H₃PO₄ e NaOH). Estudos de cinética e equilíbrio da adsorção de Mn(II) em soluções sintéticas foram realizadas com o objetivo de compreender os principais mecanismos que levam à adsorção de Mn(II) pelo biocarvão. Os biocarvões obtidos foram caracterizados por FTIR, MEV, XPS, XRD e EDS. Além disso, foram realizadas as determinações do número de funções ácidas e básicas, bem como do pH no ponto de carga zero. O biocarvão com melhor desempenho foi aplicado para remoção de Mn de amostras de efluentes de mineração, atingindo até 65,8% de adsorção de Mn(II).

Neste contexto, fica visível que a superfície dos biocarvões deve ser modificada por meio do tratamento (pré ou pós-pirólise), com finalidade de melhorar a capacidade adsortiva desses materiais, destacando-se a modificação com NaOH para aumento da eficiência de remoção de Mn. Contudo, na literatura ainda não há relatos do uso de biocarvões modificados produzidos em diferentes atmosferas de pirólise com objetivo da remoção de manganês em efluentes aquosos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

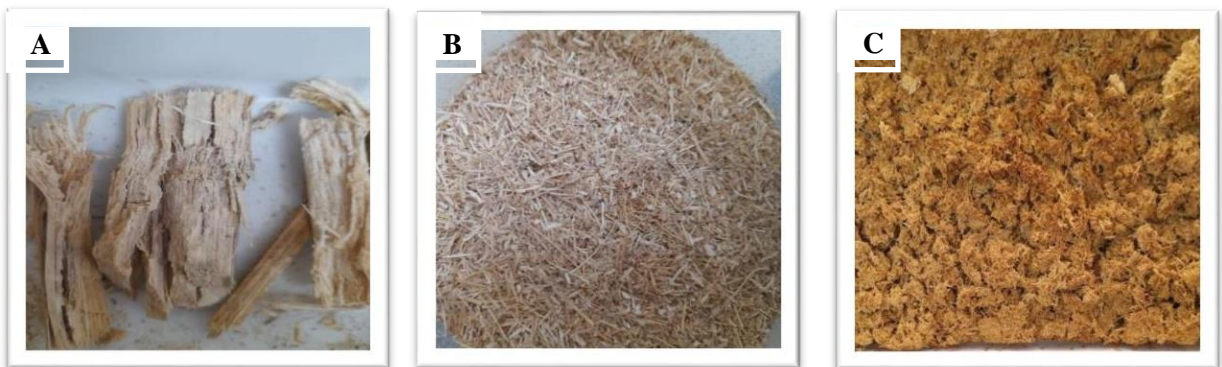
O bagaço de cana-de-açúcar foi coletado no mercado local, no campus da UFLA - Lavras, Minas Gerais. Para a modificação química da biomassa, o reagente utilizado foi o NaOH (98% m/m, Synth); para os estudos de adsorção, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99,5% m/m) foi utilizado. HCl (98% m/m, Synth) ou NaOH foram usados para os ajustes de pH. Todas as soluções foram preparadas em água deionizada tipo II.

4.2 Métodos

4.2.1 Tratamento químico da biomassa

O bagaço de cana-de-açúcar foi inicialmente cortado em partículas menores (cerca de 4 a 10 cm de comprimento), seco em estufa à temperatura de 60 °C por cerca de 72 h para remoção da água (Figura 3a) e então triturado em moinho de facas (Figura 3b). A biomassa triturada foi misturada com uma solução de NaOH 1 mol L⁻¹ em uma proporção de 0,1 kg de biomassa para cada litro de solução da base. A mistura foi deixada em repouso durante 22 h, em temperatura ambiente, e posteriormente lavada para remoção do excesso da base (pH final de lavagem igual a 12), filtrada sob vácuo e seca novamente em estufa para remoção da água (Figura 3c). A biomassa seca e tratada foi posteriormente submetida a aquecimento em diferentes atmosferas de pirólise para produção dos biocarvões.

Figura 3. Preparo do bagaço de cana para pirólise.



Legenda: A) Bagaço cortado; B) bagaço triturado e C) bagaço tratado com NaOH.

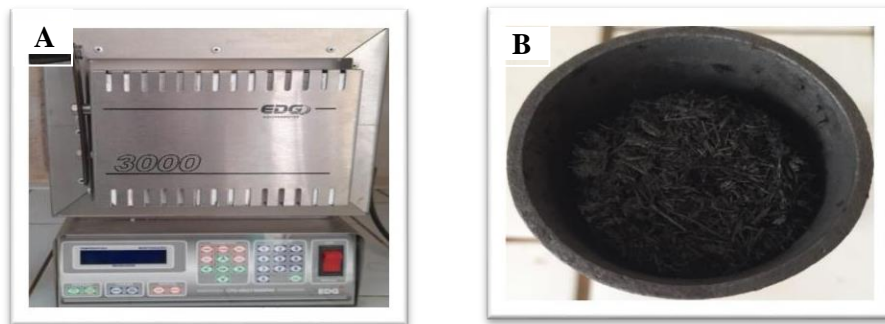
Fonte: Da autora (2022).

4.2.2 Síntese dos biocarvões

Os biocarvões foram produzidos em 3 condições distintas, a saber: a) em forno mufla, sem controle de atmosfera de aquecimento e em forno tipo túnel, sob b) atmosfera de nitrogênio e c) atmosfera de argônio. Os materiais obtidos nas condições a, b e c foram denominados BC-M, BC-N e BC-A, respectivamente.

Para produção do BC-M, cerca de 32 g da biomassa tratada foram introduzidas de forma compactada em um cilindro oco, de forma a preenchê-lo completamente e minimizar a presença de ar em seu interior. O cilindro foi então vedado com papel alumínio para reduzir a entrada de oxigênio, mantendo-se um pequeno orifício para escoamento dos gases da pirólise, e posteriormente fechado por uma tampa. Finalmente, o cilindro foi introduzido num forno mufla modelo EDC-300) (Figura 4a) para pirólise a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até alcançar a temperatura final de pirólise de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, na qual o sistema permaneceu por uma hora. Então, as amostras foram deixadas para resfriar, dentro do próprio forno, até atingirem a temperatura ambiente (Figura 4b), sendo posteriormente maceradas, peneiradas para ajuste granulometria em 100 mesh e armazenadas em dessecador.

Figura 4 – Processo de produção do BC-M.



Legenda: A) Forno mufla utilizado na produção do carvão; B) Biocarvão obtido no interior do cilindro de pirólise.

Fonte: Da autora (2022)

Os biocarvões produzidos em forno tipo túnel (BC-N e BC-Ar) foram produzidos seguindo a metodologia adaptada descrita por Franca (2020) com a colaboração da professora Jenaina Ribeiro Soares, do Departamento de Física (DFI) da Universidade Federal de Lavras.

Nessa síntese, cerca de 55 g da biomassa tratada foram dispostas em 6 barcas de cerâmica, cada uma contendo aproximadamente 9 g de biomassa, que foram introduzidas no forno tubular (EDG/série FT-HI) horizontal e inclinável, bipartido, com 3 zonas de aquecimento

independentes (Figura 5).

Figura 5 – Síntese de biocarvões no forno túnel.



Legenda: A) Biomassa tratada disposta nas barcas de reação; B) Forno tipo túnel.

Fonte: Da autora (2022)

A pirólise foi realizada a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob atmosfera de gás nitrogênio ou argônio introduzidos no forno em fluxo constante de 400 mL min^{-1} . A temperatura final de pirólise foi de 400°C , com tempo de residência de 1 h. Após pirólise, o sistema foi deixado resfriar até temperatura ambiente, mantendo-se o fluxo de gás ligado, para posterior maceração e peneiração para ajuste de granulometria em 100 mesh.

Para cada biocarvão, o rendimento ($\%R_{BC}$) da síntese foi obtido dividindo-se o valor da massa de biocarvão obtida (M_{BC}) pela massa de material inicial (M_I) multiplicado por 100 (Equação 1).

$$\%R_{BC} = \frac{M_{BC}}{M_I} \times 100 \quad (1)$$

4.2.3 Caracterização dos biocarvões

4.2.3.1 FTIR - Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

As análises de FTIR foram realizadas para os diferentes biocarvões sintetizados (BC-M, BC-N e BC-A). Os espectros foram coletados na faixa entre 400 e 4000 cm^{-1} utilizando um espectrômetro IRAfinity-1 no modo de reflexão total atenuada (ATR). A resolução foi de 4 cm^{-1} e o número de varreduras foi de 32 para cada espectro obtido.

4.2.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)

Para avaliação da morfologia da estrutura microscópica e composição química de superfície dos biocarvões produzidos, análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (Tescan Clara-UHR), com sistema EDS (Bruker-Quantax), empregando uma

tensão de 5 e 20 kV, localizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutura (LME) do Departamento de Fitopatologia da UFLA. A metodologia para preparo das amostras consistiu em depositar cerca de 8 mg de cada amostras sobre um suporte de alumínio coberto com fita de carbono dupla face. Após o processo, as amostras foram levadas para uma câmara de vácuo para remoção de possíveis impurezas no material previamente às análises.

4.2.3.3 Análise termogravimétrica (TGA)

Essas análises foram realizadas utilizando um analisador DTG-60 AH, AH-Shimadzu. Para cada análise, cerca de 5 mg de cada umas das amostras de biocarvão preparado (BC-M, BC-N e BC-A) foram submetidas a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ com temperatura variando entre 25 e 900°C , em atmosfera inerte de N_2 e com fluxo de gás de 50 mL min^{-1} .

4.2.3.4 Determinação do pH no ponto de carga zero dos biocarvões (pHPCZ)

Para a determinação do pHPCZ de cada biocarvão, misturou-se 0,0250 g de cada material com 25,00 mL de uma solução de NaCl $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ com pH inicial previamente ajustado (3, 4, 5, 7, 9, 11 ou 12). Cada análise foi realizada em duplicada. O ajuste de pH foi obtido pela adição de solução de HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) ou de NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e utilizando-se um pHmetro mPA-210 (Tecnocon).

As amostras contendo as misturas de biocarvão com cada solução de pH foram agitadas por 24 horas a 120 rpm em temperatura de 25°C em uma incubadora shaker. Após esse tempo, as amostras foram submetidas a medida do pH final do sobrenadante. O ponto de carga zero foi determinado pela determinação do intercepto da curva de variação do pH em função do pH inicial com o eixo das abscissas.

4.2.3.5 Titulação condutimétrica - Determinação do número de funções ácidas e básicas de superfície

Os números de funções ácidas e básicas dos biocarvões foram determinados por titulação condutimétrica conforme metodologia descrita na literatura (RODRÍGUEZ-LAGUNA *et al.*, 2015) adaptada.

Primeiramente ao uso, uma solução de NaOH foi padronizada utilizando biftalato de potássio como padrão primário e fenolftaleína como indicador ácido-base. A solução de NaOH foi então utilizada para padronizar a solução de HCl, também utilizando fenolftaleína como indicador. Experimentos de branco foram realizados através da titulação na ausência dos

biocarvões. Para titulação condutimétrica, 0,150 g de cada material foi misturado com 70,0 mL de uma solução 0,035 mol L⁻¹ de HCl. A mistura foi então titulada com a solução de NaOH 0,200 molL⁻¹ padronizada. A titulação foi realizada numa cela encamisada, com controle de temperatura a 25°C. Cada titulação teve um volume de adição de NaOH específico variando entre 0,150 e 0,300 mL. Curvas na ausência dos biocarvões foram igualmente obtidas. Os volumes de equivalência para cada curva foram identificados e determinados para obtenção dos números de funções ácidas e básicas do material.

Para a obtenção das curvas de condutividade, plotaram-se os dados de condutividade elétrica corrigida em função do volume de NaOH adicionado, em que a correção da condutividade elétrica experimental foi obtida pela Equação 2:

$$K_{\text{corrigida}} = K \frac{(V_i + V)}{V_i} \quad (2)$$

em que K e $K_{\text{corrigida}}$, são as condutividades elétricas ($\mu\text{S cm}^{-1}$) medidas experimentalmente e corrigida pelo fator de diluição da solução, respectivamente; V_i é o volume inicial (mL) do sistema titulado e V é o volume total da solução titulante (mL) adicionado ao sistema. As curvas de titulação condutimétrica foram seccionadas em diferentes regiões lineares e as equações que representam cada região foram determinadas por regressão linear usando o software OriginPro®9.1. Os volumes de equivalência das titulações foram determinados pelo método de interseções entre cada duas retas consecutivas. Os números de funções básicas e ácidas dos biocarvões foram então determinados de acordo com as equações 3 e 4:

$$n_{\text{básicas}} = \frac{C_{\text{NaOH}}(V_0 - V_1)}{m_{\text{BC}}} \quad (3)$$

$$n_{\text{ácido}} = \frac{C_{\text{NaOH}}(V_2 - V_1)}{m_{\text{BC}}} \quad (4)$$

em que V_0 (mL) é o volume do ponto de equivalência obtido na titulação do branco, V_1 e V_2 (mL) são os volumes de equivalência 1 e 2 obtidos na titulação da suspensão do biocarvão, m_{BC} é a massa de biocarvão e C_{NaOH} (mol L⁻¹) é a concentração da solução de NaOH padronizada.

4.2.4 Estudos de adsorção de manganês (II)

4.2.4.1 Efeito do pH sobre a capacidade de adsorção do biocarvão

Inicialmente, foram preparadas soluções de manganês (II) com concentração de 400 mg L⁻¹ utilizando-se como solvente água com valor de pH ajustado nos valores de 2, 4, 6 ou 8. O ajuste de pH foi realizado pela adição de solução de HCl (0,1 mol L⁻¹) ou de NaOH (0,1 mol L⁻¹). As soluções foram adequadamente diluídas para uma concentração de 20,0 mg L⁻¹ de Mn(II), mantendo-se os valores de pH iniciais, e alíquotas de 10,00 mL dessas soluções foram misturadas com 0,0200 g de cada biocarvão em frascos de vidro 40,00 mL. Cada amostra foi preparada em triplicata para cada biocarvão e condição de pH avaliada. Uma amostra foi preparada seguindo o mesmo procedimento, porém na ausência do manganês para branco analítico.

Então, as amostras foram levadas para um shaker com temperatura controlada e ajustada em 25°C, sob agitação constante de 120 rpm por 24 horas. Após esse processo, as amostras foram retiradas do banho, passaram pelo processo de filtração em papel de filtro e foram adequadamente diluídas com água deionizada no pH correspondente. Posteriormente, essas amostras foram levadas para o Laboratório de Análise Foliar, do Departamento de Química da UFLA, foram submetidas à análise por FAAS em um espectrômetro de absorção atômica por chama (modelo AA-700, SHIMADZU) onde foram realizadas as leituras das absorbâncias das amostras para quantificação da concentração de Mn(II).

A quantidade adsorvida (q_e) de Mn (II) no adsorvente foi obtida através Equação 3:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{m} \quad (3)$$

em que C_i e C_e são, respectivamente, as concentrações inicial e de equilíbrio do Mn(II) em solução, apresentadas em mg L⁻¹, V é o volume de solução, em L, e m é a massa de adsorvente, expressa em g. A porcentagem de remoção do íon metálico foi determinada pela Equação 4:

$$\%R = \frac{C_i - C_e}{C_i} \quad (4)$$

4.2.4.2 Isotermas de adsorção

Para a obtenção das isotermas de adsorção, foram misturados 0,0200 g de cada BC com 10,0 mL de soluções de Mn(II) em concentrações iniciais variando entre 0 e 250 mg L⁻¹. As

amostras contendo a solução do íon e o biocarvão foram agitadas por tempo suficiente para alcançar o equilíbrio de adsorção (obtido a partir do experimento de cinética). Os experimentos de cinética foram conduzidos (dados não apresentados) e mostraram tempo de equilíbrio de 30 minutos, em acordo com resultados obtidos por de Castro (2023). A quantidade de Mn(II) adsorvida para cada concentração inicial do metal foi determinada pela Equação 3.

Com o objetivo de estabelecer uma correlação apropriada para as curvas de equilíbrio de adsorção, os dados de equilíbrio de adsorção foram ajustados usando os modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Temkin.

O modelo de Langmuir estabelece que a adsorção ocorre em sítios específicos e homogêneos na superfície do adsorvente, tornando cada sítio responsável pela adsorção de apenas uma molécula de adsorvato, não podendo ocorrer nenhuma adsorção adicional (LANGMUIR, 1916). A Equação 5 representa a equação da isoterma de Langmuir:

$$q_e = \frac{(q_{max} - K_L C_e)}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

em que q_e é a quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}); q_{max} é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); K_L é a constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg^{-1}) e C_e é a concentração do adsorvato na solução na condição de equilíbrio (mg L^{-1}).

O modelo da isotermas de Freundlich é um modelo empírico utilizado para a definição de sistemas nos quais o adsorvente possui superfície heterogênea (FREUNDLICH, 1906). A Equação 6 representa a isoterma de Freundlich:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

em que q_e é a quantidade de soluto adsorvido (mg g^{-1}); C_e é a concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1}); n é a constante associada à heterogeneidade da superfície e K_F é a constante de Freundlich associada à capacidade de adsorção ($\text{mg L}^{-(1/n)} \text{g}^{-1} \text{L}^{1/n}$).

A isoterma de Redlich-Peterson (R-P) combina características dos dois modelos anteriores, aproximando-se de Langmuir em baixas concentrações, quando β tende a 1, e assumindo a forma do modelo de Freundlich em sistemas com concentrações elevadas ou quando β tende a zero (FOO e HAMEED, 2010). A Equação 7 apresenta a isoterma de Redlich-

Peterson em sua forma não linear:

$$q_e = \frac{(q_{max} - K_L C_e)}{1 + a_{RP} C_e^\beta} \quad (7)$$

onde C_e é concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}), q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}), K_{RP} (L g^{-1}) e a_{RP} (mg L^{-1}) são constantes relacionadas à capacidade de adsorção e à interação adsorvato-adsorvente, respectivamente, e β é um expoente que varia de 0 a 1 e está relacionado ao grau de heterogeneidade dos sítios de adsorção.

A isoterma de Temkin assume que a energia de adsorção diminui linearmente com a cobertura de adsorção, o que é uma simplificação útil para descrever sistemas de adsorção moderadamente complexos. Portanto, considera o efeito indireto das interações entre as moléculas de adsorvato na superfície do adsorvente, assumindo que a entalpia de adsorção diminui linearmente com o aumento da cobertura da superfície. A isoterma de Temkin é dada pela Equação 8:

$$q_e = \frac{RT}{b \ln(a_T C_e)} \quad (8)$$

em que q_e é a quantidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}), R a constante universal dos gases ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T é a temperatura (K), b é a constante de Temkin em relação à variação de entalpia de sorção, a_T é a constante da isoterma de Temkin (L mg^{-1}) e C_e é concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).

Os parâmetros de qualidade dos ajustes foram avaliados utilizando regressão não linear, aplicando-se a ferramenta Solver do Excell.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Rendimento dos Biocarvões

Durante o processo de pirólise, algumas condições podem afetar o rendimento de obtenção destes materiais, como taxa de aquecimento, temperatura tempo de residência, o tamanho das partículas, a escolha da atmosfera e a natureza da matéria-prima (IWUOZOR *et al.*, 2022). A Tabela 1 mostra os rendimentos dos biocarvões obtidos a partir do bagaço de cana-de-açúcar após tratamento com base realizado, ou seja, modificação pré-pirólise em diferentes atmosferas de pirólise.

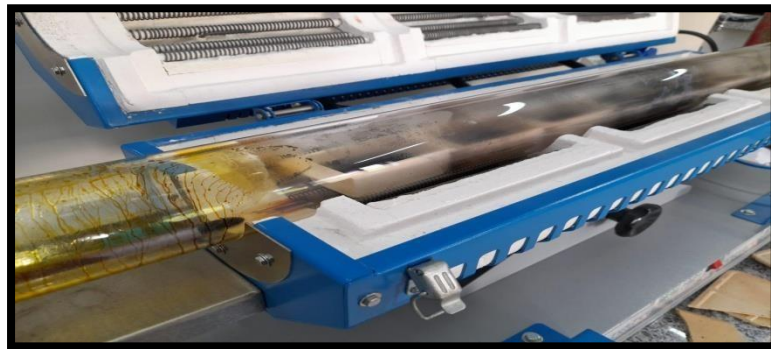
Tabela 1. Rendimento dos biocarvões obtidos em diferentes atmosferas de pirólise.

Biocarvão	Massa de biomassa (g)	Massa BC obtido (g)	Rendimento (%)
BC-M	86,76	28,87	33,28
BC-N	54,73	20,37	37,21
BC-A	51,95	17,61	33,90

Fonte: Da autora (2024).

No decorrer do processo produção do BC-Ar, no processo de pirólise, foi possível observar o desprendimento de gases voláteis e bio-óleo (Figura 6).

Figura 6. Forno túnel após a síntese de biocarvão



Fonte: Da autora (2022)

Com base nos valores apresentados na Tabela 1 podemos aferir que o rendimento obtido durante o processo pirólise para os biocarvões, mostra que as condições de pirólise influenciaram o rendimento dos BC quando a atmosfera de pirólise foi alterada de argônio para nitrogênio, não havendo diferença para o rendimento entre BC-M e BC-A.

O rendimento de biocarvão obtido de 37% citado acima, é coerente como a reportado para produção de biocarvões modificados e obtidos em atmosfera de pirólise em N₂. Por exemplo, AN *et al.* (2020) apresentaram o biocarvão modificado com NaOH, derivado da casca de pomelo preparado para adsorção de Mn²⁺. Uma parte das cascas de pomelo secas modificada

(MBC) foi pirolisada a 500 °C durante 2 h sob fluxo de gás de N₂ num forno tubular, e a outra parte das cascas de pomelo secas sem modificação também pirolisada sob atmosfera de N₂. Os resultados mostraram que o rendimento do material não modificado foi de 25,5%, inferior ao MBC (32,8%) O aumento do rendimento pode ser devido ao fato do biocarvão modificado com alto grau de cristalinidade ter apresentado menor velocidade de decomposição.

Nardis *et al.* (2022) produziram biocarvão a partir de amostras de esterco suíno puro ou impregnado com Mg²⁺ ou Al³⁺ sob atmosferas de pirólise em diferentes condições, o objetivo deste estudo foi avaliar os efeitos da impregnação de dejetos suínos com Mg²⁺ e Al³⁺, e diferentes condições de pirólise (forno com fluxo de N₂ e mufla) nas propriedades físico-químicas do biocarvão e sua consequente influência nas propriedades físico-químicas do biocarvão e a sua capacidade de adsorção para remoção do fósforo. Pode ser observado menor rendimento nas amostras de biocarvão produzidas em forno mufla, com exceção do PMB-Al (BC impregnado Al³⁺ A presença de O₂ (fluxo de ar mínimo na mufla), mesmo em baixas concentrações, pode ter antecipado a carbonização da biomassa por combustão drástica, aumentando a aromaticidade e diminuindo o rendimento em relação ao uso de N₂ como gás de arraste de pirólise.

Contudo, deve-se contemplar que o rendimento na produção de biocarvões é um fator complexo, de ser contrastados de modo direto mesmo com biomassas semelhantes, pois depende de uma série de parâmetros como taxa de aquecimento, temperatura final de pirólise, tipo de forno, e principalmente as a escolhas da atmosfera de pirolise entre outros. A diferença no rendimento entre BC-A e BC-N pode ser avaliada pelas demais caracterizações realizadas.

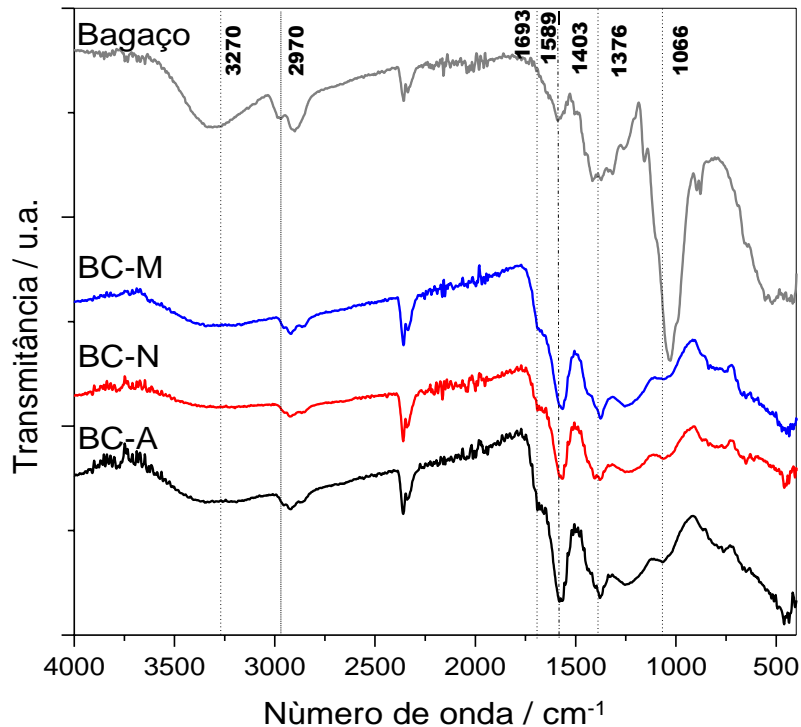
5.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), é uma técnica analítica poderosa usada para analisar a composição química de amostras. Esta técnica aproveita a capacidade das moléculas de absorção da radiação infravermelha em frequências específicas, o que permite a identificação de grupos específicos, (grupos funcionais presentes na superfície dos materiais). Essas informações são obtidas por meio dos espectros de absorção que apresentam as bandas de vibrações referentes a grupos funcionais específicos (POLASTRELI, 2019).

É importante lembrar que a atribuição precisa de uma banda em uma espectrometria FTIR depende da estrutura química completa da substância e das interações moleculares específicas presentes. Uma interpretação exata requer uma análise adicional do espectro e,

possivelmente, comparação com padrões conhecidos. Portanto, é fundamental conhecer a substância ou composto específico que está sendo detalhado para fazer uma atribuição precisa. A Figura 7 apresenta os espectros de infravermelho obtidos para a biomassa de bagaço de cana-de-açúcar (modificada com NaOH) e os biocarvões obtidos.

Figura 7 - Espectros de FTIR da biomassa de bagaço de cana (modificada NaOH) e dos materiais BC-M, BC-N e BC-A.



Fonte: Da autora (2024).

Comparando-se os espectros, nota-se que as bandas identificadas para todos os materiais se encontram nos mesmos números de onda, sugerindo que não houve efeito da atmosfera de pirólise sobre os grupos funcionais de superfície dos biocarvões.

A banda de absorção em torno de 1066 cm^{-1} é tipicamente associada à ligação química C–O, especificamente, o estiramento da ligação C–O. Essa frequência é característica de vários grupos funcionais contendo ligações C–O em compostos orgânicos, tais como éteres e ésteres. (BOUHADJRA, 2021).

As bandas em frequência de absorção em torno de 1403 cm^{-1} estão associadas a vibrações de dobramento de ligações C–H em grupos metileno ($-\text{CH}_2$) em compostos orgânicos. Essa banda de absorção está relacionada às vibrações de dobramento das ligações C–H adjacentes nos grupos metileno; em 1589 cm^{-1} , as bandas estão associadas às ligações C=C de estrutura de aromáticos. Essa vibração é característica de compostos que contêm ligações duplas carbono-carbono ou C=O de cetonas conjugadas ou quinonas (HE *et al.*, 2022).

As bandas em 3270 cm^{-1} são comumente atribuídas a grupos funcionais contendo ligações -OH, como álcoois. As bandas 1693 cm^{-1} são tipicamente associadas à vibração de estiramento da ligação dupla C=O em grupos funcionais como cetonas, aldeídos e amidas (GRANADOS, 2017; MATTIOLLI, 2020).

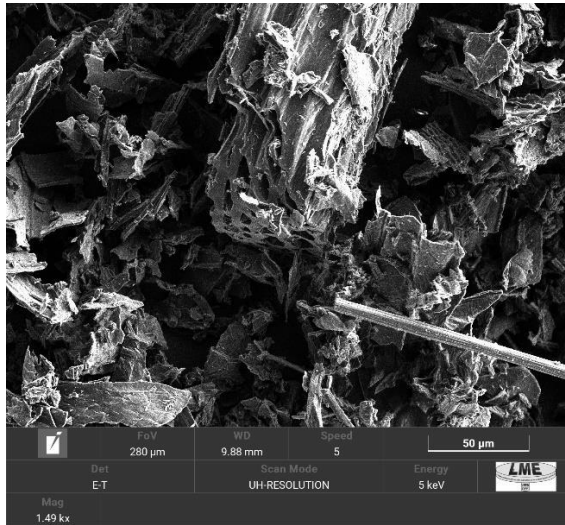
Dentre essas bandas, é possível notar que aquelas em 1403 cm^{-1} , associadas ao dobramento de (C-H) de carbono alifático, aumentaram sua intensidade relativa em relação à banda em 1376 cm^{-1} (banda que pode indicar a deformação angular das ligações CH₃ (metila), sendo uma faixa está frequentemente associada a grupos metila em moléculas orgânicas) para BC-N, sugerindo uma alteração na estrutura alifática desse biocarvão. Provavelmente houve a manutenção de porções não grafitizadas (com carbonos alifáticos) no BC-N, o que poderia explicar o maior rendimento obtido para esse biocarvão.

5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de elétrons (EDS)

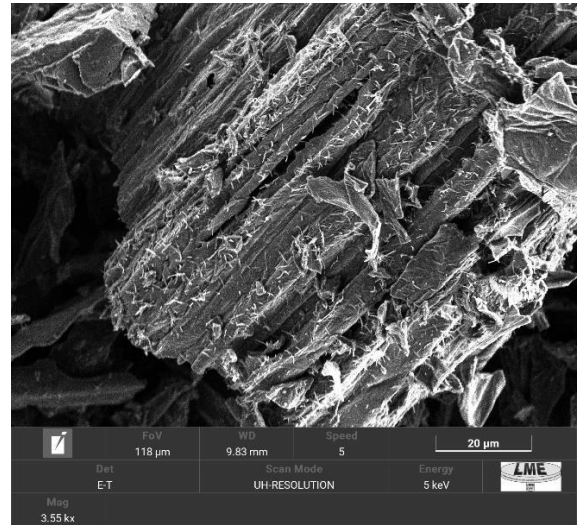
A microscopia eletrônica de varredura (MEV), ou SEM em inglês (Scanning Electron Microscopy), é uma técnica de microscopia que utiliza elétrons para obter imagens detalhadas de superfícies de amostras em alta resolução. Sendo assim, ela permite avaliar as estruturas de superfície em vários materiais, onde as imagens capturadas podem revelar como o processo de obtenção de um material pode modificar a morfologia da sua superfície (AMALINA *et al.*, 2022).

A Figura 8 mostra a morfologia das biomassas modificadas pré- pirólise e seus respectivos biocarvões produzidos BC-Ar, BC-M e BC-N.

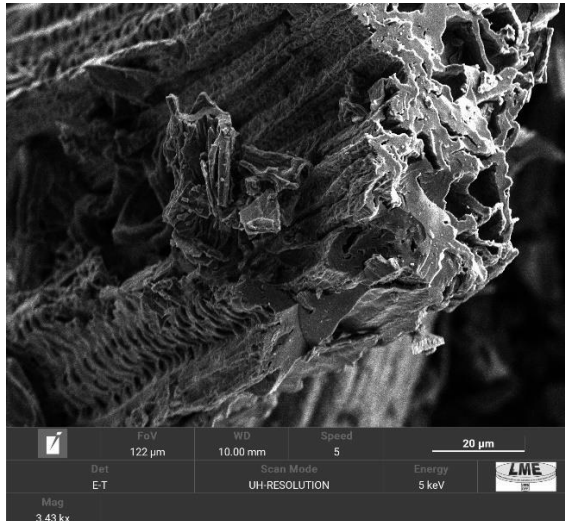
Figura 8 - Fotomicrografias da (A) e (B) BC-M; (C) e (D) BC-N e (E) e (F) BC-A.



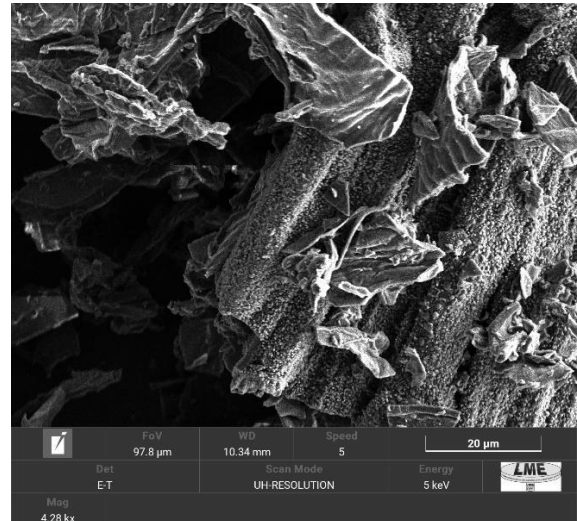
A



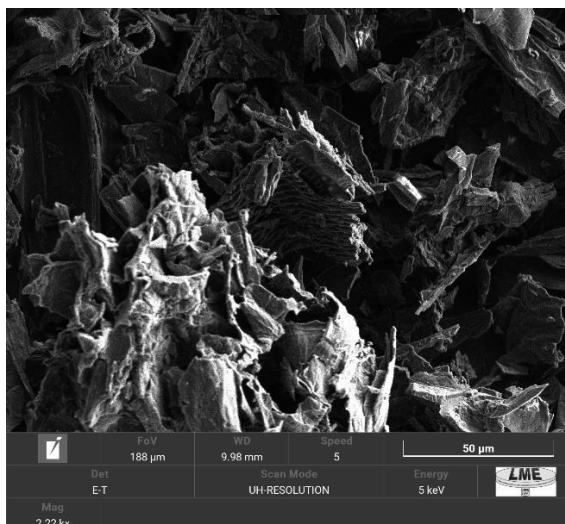
B



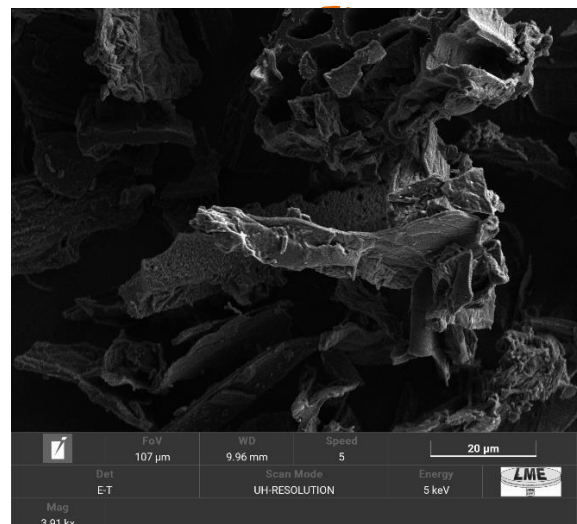
C



D



E



F

Legenda: Círculo laranja: poros como cavidade; Círculo vermelho: estruturas de agulha;

Fonte: Da autora (2024).

Analisando-se as micrografias dos biocarvões, observa-se que ao submeter a biomassa de bagaço de cana-de-açúcar modificado a diferentes atmosferas de pirólise, cavidades puderam ser observadas em diferentes regiões de todos os materiais (Figuras 7A, 7C e 7F). Para o material BC-N, a superfície do material apresentou alto nível de rugosidade, e (Figura 7D) e presença dos poros como crateras (Figura 7C), enquanto para o BC-M, pequenas estruturas na forma de agulhas puderam ser identificadas na superfície do material.

A presença de poros é interessante para um material adsorptivo, uma vez que a vasta quantidade de poros é fundamental para adsorção (CABRERA-CODONY *et al.*, 2020). Processos de modificação da estrutura dos poros por meio de reações de intercalação envolvendo o Na⁺ tem sido relatada (BENTLEY *et al.*, 2022). LIU *et al.* (2020) usaram KOH para modificação pré-pirólise da biomassa de resíduos de casca de noz e pó de madeira (pinho de Yunnan). A pirólise foi feita em forno tubular sob atmosfera de N₂, e poros de diferentes tamanhos foram gerados uniformemente na superfície e grandes estruturas de poros abertos apareceram.

AN *et al.* (2020) relatam nos seus resultados que o tamanho médio dos poros do biocarvão modificado com NaOH e pirolisados em atmosfera de N₂ obteve valor igual (11,351 nm) que foi cerca de 7,7 vezes maior que o do biocarvão sem modificação (1,467 nm) e pirolisado em atmosfera de N₂. Os autores concluíram que isso pode ser devido às impurezas e parte da área amorfa ter sido dissolvida pelo NaOH, que foi mais fácil de ser decomposto durante a pirólise. Isto foi benéfico para o biocarvão modificado, com melhora da capacidade de adsorção de Mn²⁺.

O EDS permite a realização de uma avaliação química qualitativa e semiquantitativa, dado que sua análise se restringe à superfície da substância, não tendo precisão, mas sim uma estimativa da concentração dos elementos presentes na superfície de uma amostra (DEDAVID *et al.*, 2007). A análise de EDS foi realizada sobre vários pontos determinados da amostra, resultando em valores médios dos elementos. A composição química de superfície dos materiais obtidas por EDS é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição química de superfície dos materiais obtidas por EDS.

ELEMENTOS	Massa [%]		
	BC-M	BC- N	BC-A
Cálcio	0,290	0,332	0,342
Fluor	0,420	0,511	0,344
Oxigênio	5,868	7,550	8,340
Potássio	0	0,102	0,114
Silício	0,967	1,021	0,941
Sódio	7,311	7,907	8,996

Fonte: Da autora (2024).

O EDS permitiu obter as composições dos elementos presentes nas amostras, apontando a presença de Ca, F, O, K, Si e Na na estrutura dos materiais, não sendo identificado potássio para BC-M. No geral, considerando que o EDS é uma técnica de análise semiquantitativa, os teores dos elementos obtidos para os diferentes materiais foram similares entre si, não mostrando efeito importante da atmosfera de pirólise sobre a composição elementar de superfície.

Há, entretanto, uma tendência dos materiais obtidos em atmosfera inerte em reter maior quantidade de O em sua superfície. A diferença na % em massa no teor de oxigênio do BC-M em relação aos BC-N e BC-A propõe que na ausência do gás inerte ocorreu maior carbonização e uma redução dos grupos funcionais oxigenados como hidroxila, ácidos carboxílicos e amins, devido aos mecanismos de descarboxilação, descarbonilação, desidratação e despolimerização (ALVES MACEDO, 2020; FAN *et al.*, 2022). Na literatura observa-se que o aumento da temperatura de pirólise também pode levar a uma diminuição da porcentagem de oxigênio de biocarvões, devido à perda dos grupos funcionais oxigenados como hidroxila, ácidos carboxílicos e amino pelos mecanismos de descarboxilação, descarbonilação, desidratação e despolimerização (RANGABHASHIYAM e BALASUBRAMANIAN, 2019).

O teor de certos elementos minerais como K são oriundos provavelmente da biomassa e não são volatilizados durante a pirólise (AL-WABEL *et al.*, 2013). Minerais presentes na biomassa como cálcio, magnésio, potássio, fósforo, ferro e sódio são comuns e podem provocar redução nos teores de carbono fixo dos biocarvões.

O silício trata-se de um elemento abundante na crosta terrestre, absorvido na forma de ácido monossilícico (H_4SiO_4) e acumulado como o ácido polimerizado (sílica amorfa) em áreas de máxima transpiração das plantas acumuladoras, como a cana-de-açúcar (MARAFON, 2013).

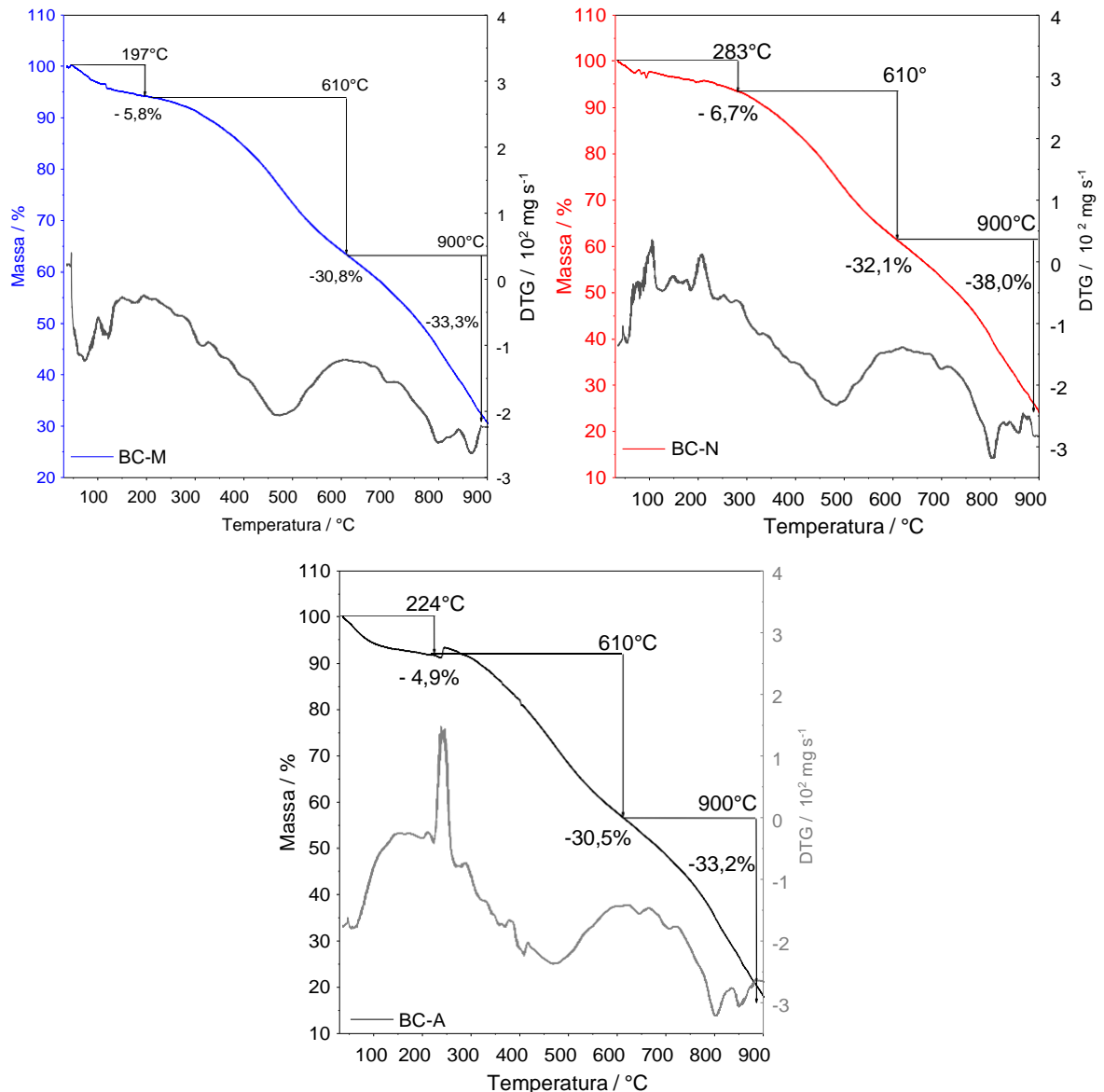
A sílica compõe a estrutura da palha, é encontrada principalmente nos tecidos de suporte do caule e das folhas em monocotiledôneas, estando associada à elevada produtividade da cana-de-açúcar (MATCHENKOV; CALVERT, 2002). Assim, o teor de silício no biocarvão é um aspecto favorável para o seu uso como material adsorvente, pois uma maior quantidade de silício promove a troca iônica de espécies metálicas (RODRÍGUEZ-DÍAZ *et al.*, 2015).

O sódio é proveniente principalmente do processo de modificação pré-pirólise com NaOH.

5.4 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica de análise térmica que mede a variação da massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo, enquanto a amostra é submetida a um programa de aquecimento controlado, sendo fundamental para averiguar como os componentes dos biocarvões se degradam termicamente (MIRANDA *et al.*, 2021). A Figura 9 apresenta as curvas de comportamento térmico dos biocarvões obtidos e os estágios de perdas de massa dos materiais obtidos.

Figura 9 - Análise TGA dos biocarvões BC-M, BC-N e BC-A.



Legenda: As temperaturas sobre as setas indicam o ponto de início ou fim do estágio de degradação.

Fonte: Da autora (2024).

Os principais componentes da biomassa de bagaço da cana-de açúcar utilizado são a celulose, hemicelulose e lignina. A celulose e a hemicelulose estão aglutinadas em um arranjo sistemático incrustado por lignina (RODRIGUES *et al.*, 1993). O processo de perda de massa de materiais lignocelulósicos apresenta, em geral, três etapas. Inicialmente ocorre a remoção da umidade da biomassa; em seguida ocorre a decomposição da hemicelulose e celulose, que apresentam estabilidade térmica mais baixa. Por último, perdas de massa em temperaturas mais altas, em um processo mais lento ocorre a decomposição da lignina devido a estrutura mais complexa e termicamente mais estável que a hemicelulose e a celulose (GALINA *et al.*, 2019).

De Castro et al. (2023) mostraram que o início da degradação térmica dos compostos lignocelulósicos pode ser observadas em torno de 189°C para o bagaço de cana-de-açúcar com tratamento básico (NaOH), similar ao que foi feito neste trabalho, mostrando que o pré-tratamento da biomassa aumentou a estabilidade térmica da biomassa. A propósito, para pré-tratamento básico a curva de DTG apresentou apenas um estágio de degradação observado na faixa de 187-390 °C, apontando uma perda de massa de (61,4%), mostrando que houve a remoção da hemicelulose parcialmente do bagaço pela base (ASSUMPÇÃO *et al.*, 2016).

Quando ocorre a formação dos biocarvões, parte do material lignocelulósico é degradado, levando a uma estabilização térmica do material, que inicia o processo de degradação térmica em temperaturas mais elevadas da aquela observada para a biomassa. Devido à complexidade estrutural das biomassas lignocelulósicas, quando a degradação térmica ocorre em atmosfera inerte seguem-se inúmeras reações múltiplas que ocorrem simultaneamente (MACHADO *et al.*, 2024).

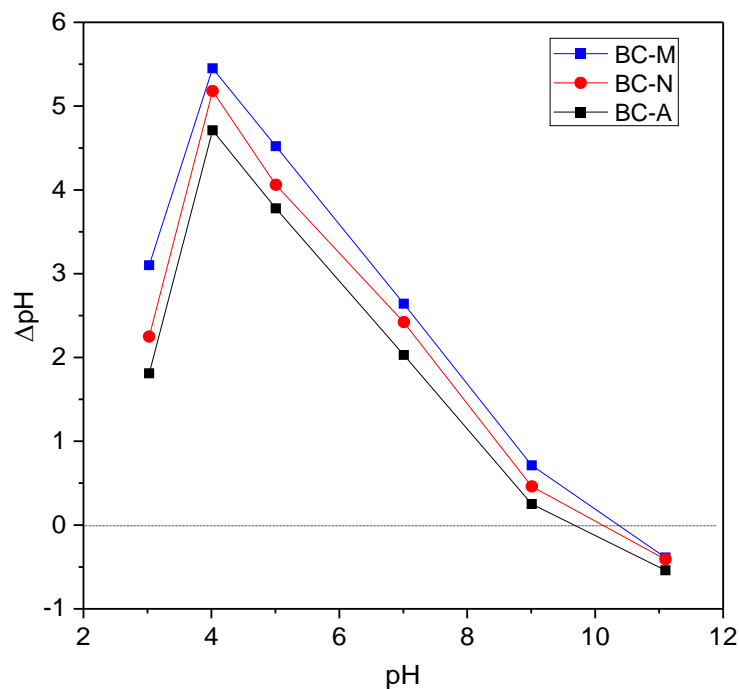
Na Figura 7 pode-se observar as diferenças de perda de massa para cada biocarvão com as diferentes atmosferas de pirólise. Para o BC-M a primeira faixa de perda de massa ocorreu em temperatura até 197 °C (perda de massa de 5,8%), seguido por uma segunda faixa de perda entre 197 e 610 °C (perda de massa de 30,8%). Por último, uma perda de massa gradual e mais lenta de cerca de 33,3% ocorreu entre 610 e 900°C associada ao processo de decomposição da lignina. Para o BC-N, a primeira faixa de perda de massa ocorreu em temperatura até 283 °C (perda de massa de 6,7%), seguido por uma segunda faixa de perda entre 283° a 610 °C (perda de massa de 32,1%). Por último, uma perda de massa gradual e mais rápida de cerca de 38% ocorreu entre 610 e 900°C. Para o BC-A a perda de massa no segundo estágio ocorreu entre 224 e 610°C (perda de massa de 30,5%) e o último estágio, na mesma faixa de temperatura que o BC-N, foi de 33,2%.

A primeira etapa de perda de massa é referente à perda de umidade e volatilização de compostos de baixa massa molar dos biocarvões (LI e CHEN, 2018), sendo o material BC-N o que apresentou maior perda de massa nessa primeira etapa. A segunda etapa é associada principalmente à decomposição de hemicelulose, celulose e principalmente lignina, que não foram degradadas durante a pirólise. Nota-se que para os materiais obtidos nas atmosferas de gases inertes, a estabilidade térmica aumentou, com o segundo estágio de perda de massa iniciando em temperaturas mais altas. A terceira etapa também apresentou maior perda de massa para o BC-N, o que concorda com uma maior manutenção de estruturas não degradadas e não grafitizadas, como sugerido pelos resultados de FTIR e de rendimento do biocarvão.

5.5 pH no ponto de carga zero

O pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é utilizado para a caracterização de biocarvões a partir do qual se obtêm informações sobre prováveis modificações superficiais de carga que o biocarvão pode sofrer quando aplicados em meio aquoso. Este parâmetro indica o valor de pH no qual o adsorvente expõe a carga eletricamente nula em sua superfície (OLIVEIRA, 2018). A Figura 10 mostra os resultados de ΔpH versus pH obtidos para estimativa do ponto de carga zero dos biocarvões obtidos.

Figura 10 - ΔpH versus $\text{pH}_{\text{inicial}}$, a 25°C, para os biocarvões BC-M, BC-N e BC-A



Fonte: Da autora (2024)

O pH_{PCZ} foi considerado como aquele em que o valor de ΔpH foi igual a 0, sendo calculado pela intersecção da reta obtida por regressão linear na região da curva de ΔpH versus $\text{pH}_{\text{inicial}}$. Os seguintes valores de pH_{PCZ} foram obtidos: 9,77 para BC-M, 9,53 para BC-N e 9,29 para BC-A. Sendo assim, observa-se que os valores de pH_{PCZ} foram praticamente independentes da atmosfera de pirólise, com uma leve tendência de diminuição para os materiais obtidos em atmosferas de N_2 e Ar. Para entender melhor este resultado, análises de determinação do número de grupo ácidos e básicos foram realizadas.

5.6 Titulação condutimétrica

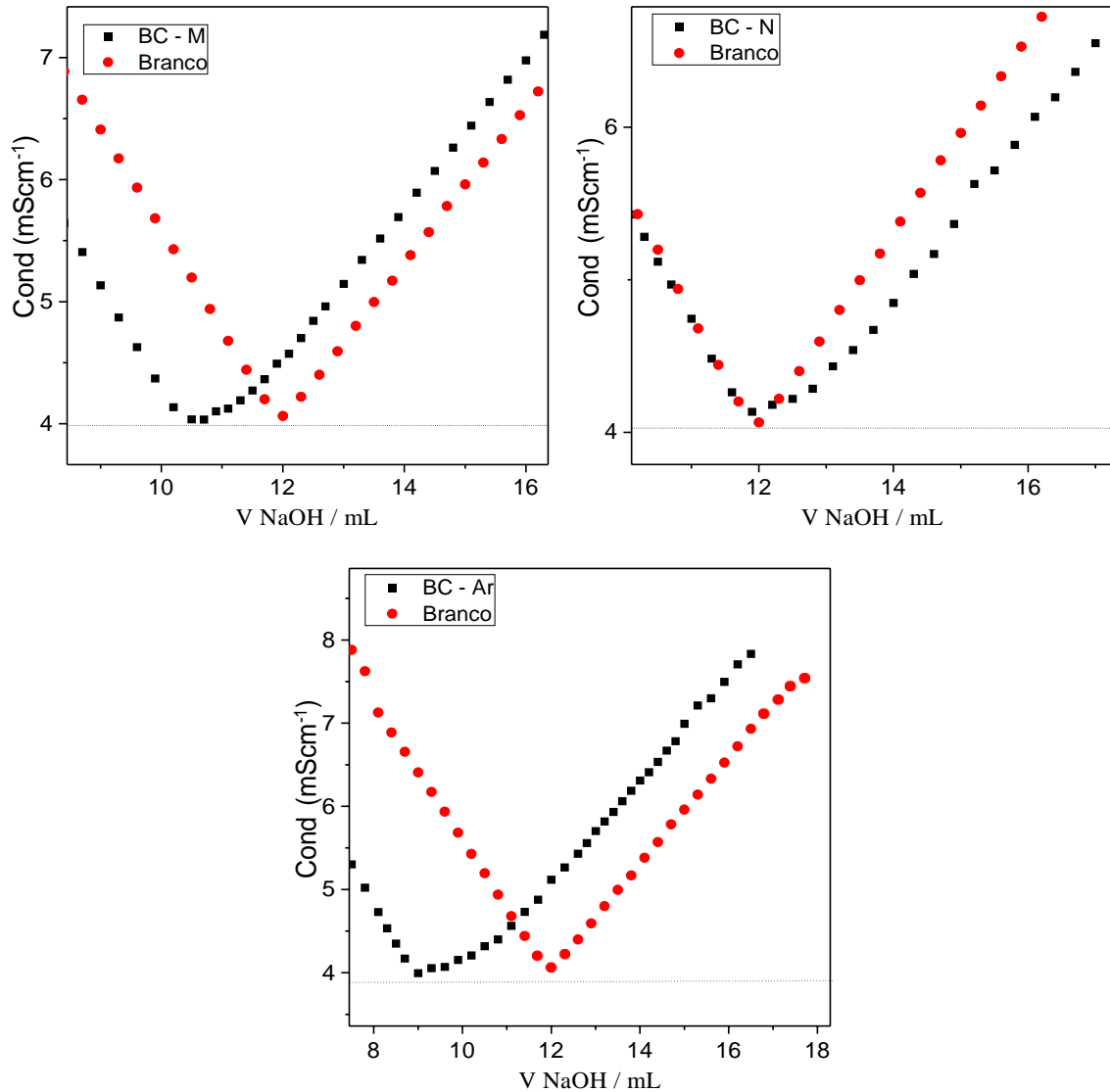
O objetivo da titulação condutimétrica consiste em conceder informações sobre os

grupos funcionais presentes na superfície dos biocarvões que estão protonados ou desprotonados. A hipótese do número de grupos ácidos e básicos na superfície dos biocarvões fundamenta-se nas desigualdades das curvas de titulação condutimétrica alcançadas quando uma solução de HCl (sem biocarvão) e uma suspensão de biocarvão em solução de HCl são tituladas com NaOH, em condições de temperatura, pressão e concentração da solução de HCl idêntica. As curvas de titulação condutimétrica alcançadas no experimento controle e nos experimentos na presença dos biocarvões (BC-M, BC-N e BC-A) são apresentadas na Figura 11.

Podemos observar que a curva relativa à titulação do branco apresenta um perfil em V, ou seja, possui duas regiões lineares distintas. Esse é um perfil característico mostrando a titulação de um ácido forte por uma base forte (ou vice-versa) e o mínimo da curva ocorre no valor de volume de titulante necessário para neutralizar a solução do titulado (RODRÍGUEZ-LAGUNA *et al.*, 2015).

Na presença dos biocarvões, as curvas de titulação condutimétrica obtidas mostram um perfil diferente, tendo sido identificadas três regiões lineares. Conforme Pereira *et al.* (2020), as três regiões presentes da curva podem ser interpretadas das seguintes formas: a primeira região linear decrescente refere-se à neutralização do ácido forte, isto é, do HCl que não reagiu com o biocarvão; a segunda região linear, que é crescente, representa a neutralização de grupos ácidos fracos presentes na superfície dos biocarvões; a terceira região linear da curva corresponde ao aumento da condutividade gerado pela adição do excesso de titulante.

Figura 11 - Curvas de titulação condutimétrica para a titulação de NaOH $0,1958 \text{ mol L}^{-1}$ sobre $70,00 \text{ mL}$ de HCl $0,0349 \text{ mol L}^{-1}$, na ausência (branco) e na presença de $0,1000 \text{ g}$ de BC-M, BC-N e BC-A, a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Da autora (2024).

A partir da Figura 11 podemos observar que as curvas relativas à titulação do branco, possuem um ponto de mudança de inclinação, como relatado acima, onde ocorre uma mudança abrupta na condutividade elétrica da solução titulada. As curvas de titulação condutimétrica obtidas na presença dos biocarvões, por outro lado, apresentaram um perfil distinto daquele obtido para a curva de titulação do branco. O formato da curva de titulação obtida na presença de BC-M, por exemplo, apresenta uma região com inclinação positiva entre cerca de $10,5$ e $12,5 \text{ mL}$, o que pode ser explicado devido à presença de grupos ácidos fracos no material. Quando é adicionada a solução NaOH, acontece a neutralização dos grupos ácidos do biocarvão

presentes.

Quando comparamos aos materiais BC-N e BC-A, ambos apresentam comportamento similar. Por outro lado, o BC-N apresenta um comportamento muito interessante, pois a primeira transição de mudança de inclinação presente na curva desse material (V_1) está bem próximo do V_0 obtido para a curva de titulação do branco. Os valores apresentados na Tabela 3 referem-se aos cálculos dos números de funções ácidas e básicas para cada biocarvão, obtidos de acordo com as equações 2 e 3.

Tabela 3. Número de funções ácidas e básicas dos biocarvões obtidos por titulação condutimétrica.

Biocarvão	V_0 / mL	V_1 / mL	V_2 / mL	m_{BC} / g	nbásicos (mmol/g)	nácidos (mmol/g)
BC-M	11,95	10,43	11,93	0,1504	2,02	1,99
BC-N	11,95	11,81	13,03	0,1504	0,18	1,66
BC-A	11,95	8,91	10,88	0,1503	4,04	2,62

Legenda: V_0 , V_1 e V_2 são os volumes de equivalência definidos pelas equações 2 e 3.

Fonte: Da autora (2024).

Observa-se que o biocarvão obtido em atmosfera de argônio apresentou o maior número de grupos básicos e ácidos dentre os BC obtidos, sugerindo que essa atmosfera favoreceu a manutenção de grupos ácido-base de superfície. É interessante que o BC-N, também obtido em atmosfera inerte de nitrogênio, apresentou o menor teor desses grupos, com número de grupos básicos bem inferior aos demais biocarvões (pelo menos 11 vezes menor). O maior número de grupo ácidos do BC-A corrobora com o menor valor de pH_{PCZ} para esse material. Além disso, a presença de maior número de funções ácidas e básicas do BC-A está em acordo com a presença de maiores teores de oxigênio para este material (Tabela 2).

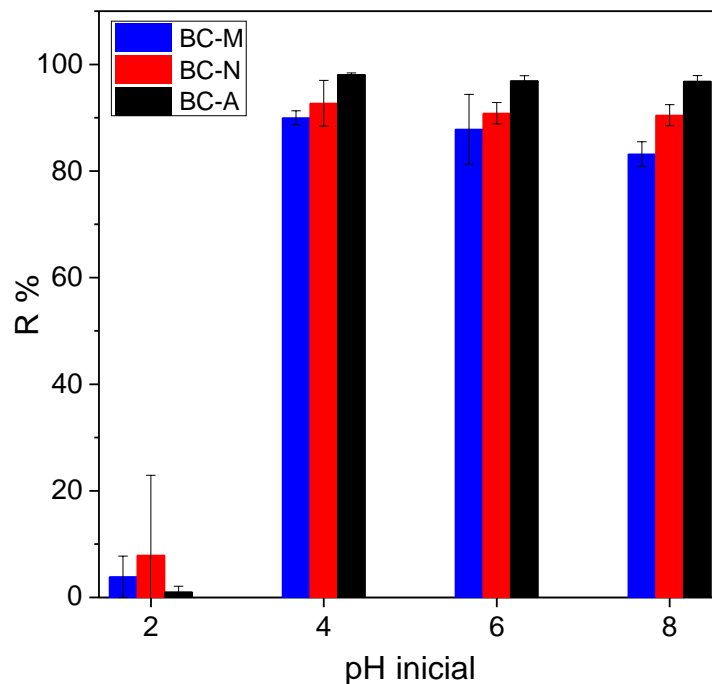
5.7 Efeito do pH sobre a adsorção de Mn(II).

O efeito do pH é um dos mais necessários nas caracterizações do processo adsorptivo de materiais para aplicações em diferentes tipos de efluentes. O pH é um fator que influencia a carga das espécies que participam do processo de adsorção. Mediante a presença de diferentes grupos funcionais protonáveis na estrutura dos biocarvões, a carga líquida em sua superfície depende do pH do meio, sendo essencial avaliar o efeito deste parâmetro que pode favorecer

ou não o processo de adsorção de íons metálicos (NAVARRO *et al.*, 2021).

A Figura 12 mostra a porcentagem de remoção (%R) de Mn(II) em diferentes valores de pH inicial da solução para os biocarvões obtidos em diferentes atmosferas de pirólise. Os estudos foram conduzidos em valor de pH inicial de até 8 porque o Mn(II) precipita na forma de hidróxido em pH acima deste valor.

Figura 12 – Efeito do pH inicial sobre a adsorção de Mn(II) em BC-M, BC-N e BC-A, a 25,0 °C.



Fonte: Da autora (2024).

Pode-se observar que a porcentagem de remoção (%R) de Mn(II) nos biocarvões dependeu do pH. Para cada biocarvão, houve um aumento da %R quando o pH aumentou de 2 para 4, permanecendo praticamente constante e atingindo valores de até 96,85% para BC-A em pH 8.

O resultado indica que forças eletrostáticas repulsivas em pH mais baixo e/ou competição do Mn(II) com íons H^+ pelos sítios de adsorção desfavoreceram a adsorção. Com o aumento do pH, as cargas positivas na superfície dos materiais certamente foram removidas, aumentando o número de sítios carregados negativamente e/ou neutros, o que diminuiu a repulsão eletrostática entre a superfície dos adsorventes e o íon Mn(II). Além disso, a diminuição da concentração de prótons diminuiu a competição destes íons pelos sítios de adsorção. Esse resultado está de acordo com outros trabalhos mostrados na literatura (SHOKRY;

HAMAD, 2016; ZHAO *et al.*, 2020).

Vale mencionar o resultado semelhante obtido no trabalho de Castro *et al.* (2023) para adsorção de Mn(II) em biocarvão de bagaço de cana também modificado com NaOH. De acordo com as discussões realizadas pelos autores, avaliando efeitos de força iônica, os resultados obtidos mostram que as atrações eletrostáticas por formação de complexos de esfera externa com grupo oxigenados foram interações responsáveis pela ocorrência do processo de adsorção.

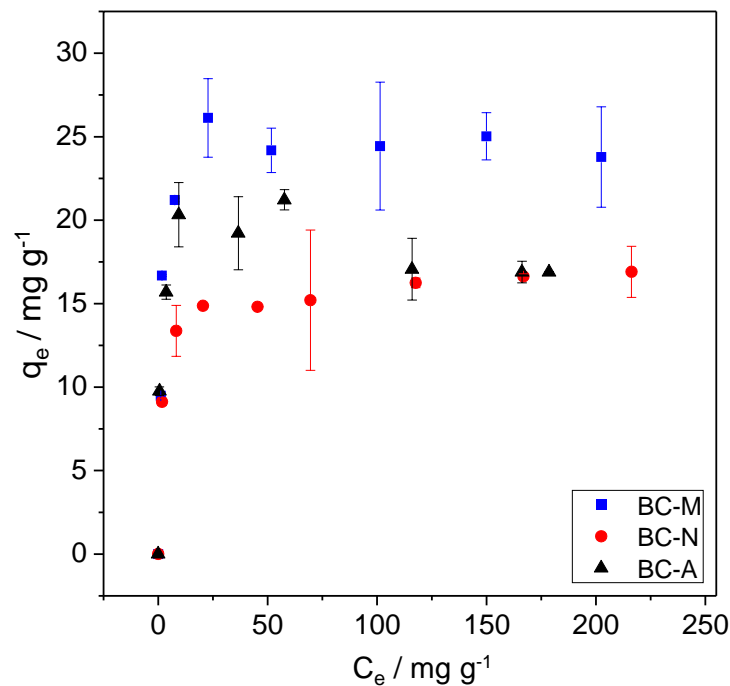
É interessante que para o BC-A a remoção apresentou valores levemente menores em pH 2 em relação aos outros materiais. Isso pode resultar de uma maior repulsão eletrostática gerada por esse material devido ao maior número de grupos protonáveis geradores de carga positiva de superfície (como mostrado na Tabela 3).

5.8 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção descrevem a relação entre a quantidade de uma substância adsorvida em uma superfície (geralmente sólida) e a concentração dessa substância na fase fluida. São curvas que associam a quantidade adsorvida (q_e) com a concentração de equilíbrio de uma espécie química (C_e), em uma dada temperatura, sendo que cada ponto da isoterma faz referência a um estado de equilíbrio termodinâmico diferente. A obtenção de isotermas é fundamental em estudos de adsorção tanto do ponto de vista prático, fornecem uma visão sobre o mecanismo de adsorção, as propriedades da superfície, bem como o grau de afinidade dos adsorventes (FOO e HAMEED, 2010). Essas curvas apresentadas são fundamentais para entender e otimizar processos de adsorção em diversas aplicações, como remoção de poluentes, bem como aspectos morfológicos do adsorvente que determinam o processo entre outros.

A Figura 13 mostra os dados experimentais e apresentando as isotermas de adsorção de Mn(II) para os biocavões avaliados.

Figura 13 – Isotermas de adsorção de Mn(II) em BC-M, BC-N e BC-A, a 25,0 °C.



Fonte: Da autora (2024).

Para os três materiais observa-se que o aumento inicial da concentração de equilíbrio promove um aumento na quantidade adsorvida do Mn(II) até que a partir de um dado valor de C_e os valores de q_e permanecem praticamente constantes (patamar de saturação). Em baixos valores de C_e (segundo ponto das isotermas) percebe-se que os valores de q_e são próximos para os três materiais, mas com uma tendência de melhor performance de remoção para o BC-A (como observado no estudo do efeito do pH). Com o aumento de C_e observa-se que o BC-M apresenta um melhor desempenho em geral de adsorção em relação ao BC-N e BC-A, com um leve aumento nos valores de quantidade adsorvida no patamar de saturação. Considerando as barras de erros, entretanto, nota-se pouca diferença em pontos específicos para os valores de q_e dos materiais obtidos em atmosfera inerte.

O consumo de gás de arraste, que é a razão entre a taxa de injeção de gás de arraste e de biomassa, é um indicador para o qual se deve manter um valor baixo, porque o gás de arraste, assim como a biomassa e os produtos da pirólise, precisam ser aquecidos e resfriados pelo aparato de pirólise, consumindo energia. Desta forma, se o consumo de gás de arraste for elevado, o consumo por unidade de biomassa se tornará muito elevado, e os custos associados impeditivos. Assim, os resultados mostram uma vantagem interessante em não se utilizar a atmosfera inerte na produção de biocarvões para remoção de Mn de efluentes aquosos

De Castro *et al.* (2023) mostraram que a incorporação do Mn(II) tem como mecanismo

a complexação entre grupos oxigenados de superfície e o metal, além da formação de MnO e troca catiônica com cátions de superfície. Esses mecanismos têm como agentes principais os grupos oxigenados de superfície que, de acordo com os resultados de EDS e número de funções ácidas e básicas, são mais presentes para o BC-A. Isso mostra que o gás de arraste argônio mantém mais grupos oxigenados mais na forma de grupos que não são eficientes para complexar ou contribuir para formação de óxidos de Mn na superfície.

Os resultados de MEV (seção 5.3) sugeriram que o tratamento básico da biomassa proporcionou uma estrutura mais porosa nos biocarvões, o que também pode contribuir com maiores quantidades adsorvidas (CABRERA-CODONY *et al.*, 2020), mas não é possível atribuir as diferenças observadas nas isotermas de adsorção aos resultados de morfologia obtidos.

A fim de ter uma melhor compressão do comportamento destes sistemas, os dados de isoterma foram analisados usando os modelos de adsorção de Langmuir, Freundlich, Temkin e Redlich-Peterson. A Tabela 4 mostra os parâmetros ajustados dos modelos de isoterma não lineares aplicando esses modelos para todos os materiais avaliados.

Tabela 4. Parâmetros de Langmuir, Freundlich, Temkin e Redlich-Peterson obtidas para análise da adsorção de Mn(II).

<i>Parâmetro</i>	BC-M	BC-N	BC-A
Modelo de Langmuir			
<i>qmáx (mg g⁻¹)</i>	25,16	16,17	18,70
<i>K_L (L mg⁻¹)</i>	0,802	0,660	1,955
<i>R²</i>	0,968	0,989	0,932
<i>ERRSQ</i>	19,52	2,461	23,65
Modelo de Freundlich			
<i>n</i>	9,415	9,808	17,97
<i>K_F (mg^{1-(1/n)})</i>	15,13	9,998	14,25
<i>R²</i>	0,878	0,978	0,828
<i>ERRSQ</i>	76,30	5,081	59,81
Modelo de Temkin			
<i>B (mg L⁻¹)</i>	1045,651	1691,097	2392,521
<i>a_T (L mg⁻¹)</i>	376,4	577,3	605920,4
<i>R²</i>	0,899	0,984	0,838
<i>ERRSQ</i>	63,31	3,600	56,22
Modelo de Redlich-Peterson			
<i>A_{RP} (L^b mg^{-b})</i>	0,564	1,187	0,897
<i>K_{RP} (L g⁻¹)</i>	16,74	15,80	22,29
<i>B</i>	1,037	0,957	1,066
<i>R²</i>	0,974	0,996	0,958
<i>ERRSQ</i>	16,31	0,892	14,49

Fonte: Da autora (2024).

Observando a Tabela 4 pode se inferir que os modelos das isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e Redlich-Peterson renderam bons ajustes levando-se em consideração valores de R² maiores que 0,95.

O modelo de Langmuir sugere que a adsorção ocorre homogeneamente em toda a superfície do adsorvente e pressupõe que a afinidade do adsorvato é igualmente distribuída

sobre a superfície do biocarvão, enquanto o modelo de Freundlich propõe que a adsorção ocorre de forma diferente no biocarvão, por sítios heterogêneos.

O modelo de Redlich-Peterson se ajustou melhor aos dados de isoterma, especialmente para adsorção do Mn(II) sobre BC-N, como indicado pelos valores de $R^2 = 0,996$, mais próximos da unidade, e menores valores de ERRSQ. Cabe ressaltar que a comparação dos valores de R^2 e RMSE mostrou melhores ajustes obtidos para o modelo de Modelo de Redlich-Peterson para todos os sistemas, com valor de β próximo a unidade.

AN *et al.* (2020) produziram biocarvão modificado com NaOH, derivado da casca de pomelo, pirolisada a 500 °C durante 2 h sob fluxo de gás de N₂, preparado para adsorção de Mn(II). Com base nos valores do coeficiente de determinação, comparados aos outros modelos, o modelo de Freundlich foi o modelo mais adequado para os dados de adsorção. Os autores propuseram esse modelo devido também a superfície heterogênea e a adsorção em multicamadas do material produzido.

De Castro *et al.* (2023) produziram biocarvões a partir do bagaço de cana-de-açúcar utilizando diferentes temperaturas de pirólise e agentes modificadores de biomassa (H₃PO₄ e NaOH). Para o biocarvão produzido com a modificação básica, o modelo de R-P também forneceu o melhor ajuste ($R^2 = 0,954$ e ERRSQ = 12,95), mas com o parâmetro β muito próximo da unidade (0,945), sugerindo que a adsorção ocorre em monocamada em sítios mais homogêneos. Esse comportamento para os íons metálicos Mn(II) investigados nas diferentes atmosferas de pirólise sugere que apesar de sítios distintos estarem envolvidos no processo de adsorção, eles podem estar associados a energias de adsorção similares no processo investigado.

6. CONCLUSÃO

Este estudo investigou a influência das diferentes atmosferas de pirólise utilizadas para produção de biocarvão a partir do bagaço de cana-de-açúcar modificado com álcali para remoção de Mn(II) de soluções aquosas. Efeitos das atmosferas de pirólise sobre aspectos estruturais e composicionais de superfície dos materiais obtidos foram observados. O biocarvão obtido em atmosfera de argônio apresentou o maior número de grupos básicos e ácidos dentre os BC obtidos, sugerindo que essa atmosfera favoreceu a manutenção de grupos ácido-base de superfície. Sendo assim, está em acordo com a presença de maiores teores de oxigênio para este material apresentado nos resultados dos resultados de EDS. A porcentagem de remoção (%R) de Mn(II) nos biocarvões dependeu do pH. Os resultados mostraram que a remoção de Mn pode ser aplicada na faixa de pH (4,00 a 8,00) de forma eficaz. Estudos de adsorção de Mn(II) sobre biocarvões revelaram um grande efeito das propriedades dos biocarvões e da solução sobre a capacidade de adsorção do material. O BC-M apresentou um melhor desempenho em geral de adsorção em relação ao BC-N e BC-A, expondo que o gás de arraste argônio manteve mais grupos oxigenados, mas na forma de grupos que em sua maioria não são eficientes para complexar ou contribuir para formação de óxidos de Mn na superfície.

Considerando a performance de adsorção obtida pelas isotermas de adsorção, o BC-M apresentou o melhor desempenho de remoção do Mn. Com base nos resultados obtidos/alcançados nesse trabalho, inúmeras possibilidades/chances de pesquisas aparecem para continuar evidenciando o potencial do uso de biocarvões obtidos a partir de biomassas em alta escala, tal é o caso do bagaço de cana-de-açúcar, considerando o conceito de economia circular como tecnologia alternativa para remoção de íons metálicos em matrizes aquosas.

REFERÊNCIAS

- AHMED, M. *et al.* Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater. **Bioresource technology**, v. 214, p. 836-851, 2016.
- AFONSO, Júlio Carlos. Manganês no Brasil: descoberta, extração, consumo e comercialização numa perspectiva histórica. **Química Nova**, v. 42, pág. 1172-1183, 2020.
- AIRES, R. D. *et al.* “**Pirólise**”III Fórum de estudos contábeis. Rio Claro - SP. 2009.
- AISSE, Miguel Mansur; OBLADEN, Nicolau Leopoldo; SANTOS, Arnaldo Scherer. Aproveitamento dos resíduos sólidos urbanos. **CNPq/ITAH/IPPUC/LHISAMA-UCPr**, 107p, Curitiba, PR, 1982.
- ALVES MACEDO, J. C. Aumento da adsorção de crômio, cádmio, chumbo e níquel por biochars modificados com adição de grupos isotiocianato. Araraquara: Universidade Estadual Paulista, 2020.
- ALVES, R. S; OLIVEIRA, L. A.; LOPES, P. L. **Crédito De Carbono: O mercado de crédito de carbono no Brasil**. X Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia. Out. 2013, Rezende, RJ.
- AMALINA, F.; RAZAK, A. S. A.; KRISHNAN, S.; SULAIMAN, H.; ZULARISAM, A.W.; NASRULLAH, M. Advanced techniques in the production of biochar from lignocellulosic biomass and environmental applications. **Cleaner Materials**, v. 6, p. 100137, 2022.
- AN, Qiang *et al.* An alkali modified biochar for enhancing Mn²⁺ adsorption: Performance and chemical mechanism. **Materials Chemistry and Physics**, v. 248, p. 122895, 2020.
- ATES. F.; ISIKDAG, M. A. Evaluation of the role of the pyrolysis temperature in straw biomass samples and characterization of the oils by GC–MS. **Energy Fuels** v. 22, n. 3, p.1936-1943, 2008.
- ATKINSON, C. J.; FITZGERALD, J. D.; HIPPS, N. A. Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review. **Plant and Soil**, v. 337, p. 1-18, 2010.
- ASSUMPCÃO, Samira MN *et al.* Pré-tratamento combinado H₂SO₄/H₂O₂/NaOH para obtenção das frações lignocelulósicas do bagaço da cana-de-açúcar. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 3, p. 803-822, 2016.
- AZARGOHAR, R; DALAI, A. K. Biochar as a precursor of activated carbon, **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 131, n.1, p.129-139, 2006.
- BAI, L. *et al.* Preparation of sugarcane bagasse bicar/nano-iron oxide composite and mechanism of its Cr (VI) adsorption in water. **Journal of cleaner production**, v. 320, p. 128723, 2021.

BARAKAT, M. A. New Trends In Removing Heavy Metals From Industrial Wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 4, p. 361–377, 2011.

BARRETO, Manuella Borges. Adsorção de metais em biocarvão: uma revisão de estudos envolvendo o uso de radiotraçadores. Trabalho de Conclusão de Curso – (Bacharelado em Química Industrial) – Universidade Federal Fluminense, Niteroi, RJ ,2018.

BASHIR, S. *et al.* Comparing the adsorption mechanism of Cd by rice straw pristine and KOH-modified biochar, **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 11875-11883, 2018.

BENTLEY, Matthew J. *et al.* Pre-pyrolysis metal and base addition catalyzes pore development and improves organic micropollutant adsorption to pine biochar. **Chemosphere**, v. 286, p. 131949, 2022.

BEZERRA, T. L.; RAGAUSKAS, A. J. A review of sugarcane bagasse for second generation bioethanol and biopower production. **Biofuels Bioproducts and Biorefining**, v.10, p. 634- 647, 2016.

BISWAS, Subrata *et al.* Batch and continuous closed circuit semi-fluidized bed operation: Removal of MB dye using sugarcane bagasse biochar and alginate composite adsorbents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 1, p. 103637, 2020.

BLASI, C. D. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.34, p.47–90, 2008.

BON, E. P. S.; FERRARA, M. A; CORVO, M. L. **Enzimas em biotecnologia: produção, aplicação e Mercado**. Rio de Janeiro: Interciência: UFRJ: CAPES: FAPERJ: FTC, Portugal, p. 506, 2008.

BOULANGER, M. B. M. Toxicidade e biorremocão de manganês pela cianobactéria microcystis protocystis. Dissertação - Pós-Graduação em Ecologia, Conservação e Manejo da Vida Silvestre, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte ,MG,2018.

BOUHADJRA, K. *et al.* Enhancing removal efficiency of anionic dye (Cibacron blue) using waste potato peels powder. **Scientific Reports**, v. 11, n 1.p 2090,2021.

BOUHADJRA, Kahina *et al.* Enhancing removal efficiency of anionic dye (Cibacron blue) using waste potato peels powder. **Scientific reports**, v. 11, n. 1, p. 2090, 2021.

BORREGO, AG; GARAVAGLIA, Luciane; KALKREUTH, Wolfgang D. Características de carvão de biomassa de alta taxa de aquecimento preparado sob atmosferas de N₂ e CO₂. **Revista Internacional de Geologia do Carvão**, v. 3-4, pág. 409-415, 2009.

BREWER, C. E.; SCHMIDT-ROHR, K.; SATRIO, J. A.; BROWN, R. C. Characterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 28, n. 3, p. 386-396, 2009.

BRIDGWATER, A. V. Review os fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68-94, 2012.

BRUUN, E. W. *et al.* Influence of fast pyrolysis temperature on biochar labile fraction and short-term carbon loss in a loamy soil. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 3, p. 1182-118, 2011.

BUTHIYAPPAN, A.; GOPALAN, J.; Abdul Aziz Abdul RAMAN, A. A. A. Synthesis of iron oxides impregnated green adsorbent from sugarcane bagasse: Characterization and evaluation of adsorption efficiency. **Journal of Environmental Management**, v. 249, p. 109323, 2019.

CABRERA-CODONY A. *et al.* From biocollagenic waste to efficient biogas purification: Applying circular economy in the leather industry **Journal Environmental Tecnology & Innovation**. - Girona : Elsevier, 2020.

CANDEIAS, C. *et al.* Heavy metal pollution in mine-soil-plant system in S. Francisco de Assis - Panasqueira mine (Portugal). **Applied Geochemistry**, v; 44, p. 12–26, 2014.

CHEN, X. *et al.* Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 19, p. 8877-8884, 2011.

CHEN, R.; LI, Q.; XU, X.; ZHANG, D. Comparative pyrolysis characteristics of representative commercial thermosetting plastic waste in inert and oxygenous atmosphere. *Fuel*, vol. 246, p. 212221, 2019.

CONAB, **Nova estimativa de cana-de açúcar traz produção de 572,9 milhões de toneladas**. 19 ago. 2022. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/ultimas-noticias/4725-nova-estimativa-de-cana-de-acucar-traz-producao-de-572-9->. Acesso em: 26 de dezembro de 2022.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Disponível em: http://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=627>. Acesso em: 11 de fevereiro de 2023.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Disponível em: http://pnqa.ana.gov.br/Publicacao/RESOLUCAO_CONAMA_n_357.pdf>. Acesso em: 27 de abril de 2023.

CUBA, R. M. F.; GUIMARÃES, M. S.; TERÁN, F. J. C. Produção de biocarvão a partir de bagaço de cana-deaçúcar para remoção de glifosato (formulação comercial) em meio aquoso. **1º Congresso Sul-Americano de Resíduos Sólidos e Sustentabilidade**, Gramado,RS, 2018.

DABROWSKI, A. Adsorption – from theory to practice. **Advances in colloidal and interface science**, v. 93, no. 1-3, pg. 135-224, 2001.

DASHTI, Amir *et al.* Biochar performance evaluation for heavy metals removal from industrial wastewater based on machine learning: Application for environmental protection. **Separation and Purification Technology**, v. 312, p.123399, 2023.

Dedavid, B. A. *et al.* Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. **EDIPUCRS**, Porto Alegre, RS, 2007.

DE CASTRO, Amanda Eugênio *et al.* Biochars de bagaço de cana modificado para remoção de manganês de efluentes de mineração. **Revista de Engenharia Química Ambiental**, v. 5, pág. 110761, 2023.

DENG, Hua *et al.* Removal of Zn(II), Mn(II) and Cu(II) by adsorption onto banana stalk biochar: adsorption process and mechanisms. **Water Science and Technology**, v. 82, p. 2962–2974, 2020.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM) - SUMÁRIO MINERAL 2011. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br>. Acesso em: 02 dezembro 2022.

DIAS, Tatiana Gonçalves; CALIXTO, F. Manganês. Recursos Minerais de Minas Gerais, Ministério das Minas e Energia: Brasília, p. 16, 2018.

DOYDORA, S. A. *et al.* Release of nitrogen and phosphorus from poultry litter amended with acidified biochar. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 8, n. 5, p. 1491-1502, 2011.

DUFFUS, John H. " Heavy metals" a meaningless term?(IUPAC Technical Report). **Pure and applied chemistry**, v. 74, n. 5, p. 793-807, 2002.

FERNANDES, C. *et al.* Heavy metals in water, sediment and tissues of *Liza saliens* from Esmoriz-Paramos lagoon, Portugal. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 136, n. 1, p. 267-275, 2008.

FEY, George Ting-Kuo; KAO, Yun-Chien. Síntese e caracterização de carbonos de açúcar pirolisados sob atmosferas de nitrogênio ou argônio como materiais anódicos para baterias de íon-lítio. **Química e física dos materiais**, v. 73, n. 1, pág. 37-46, 2002.

FOONG, S. Y. *et al.* Valorization of biomass Waste to Engineered Activated Biochar by Microwave Pyrolysis: Progress, Challenges, and Future Directions. **Chemical Engineering Journal**, v. 389, p. 124401, 2020.

FRANČIŠKOVIĆ-BILINSKI, S. An assessment of multielemental composition in stream sediments of Kupa River drainage basin, Croatia for evaluating sediment quality guidelines. **Fresenius Environmental Bulletin**, v.16, p. 561–575, 2007.

FRANCO, A. F. T, *et al.* Performance of Novel Contact Stabilization Activated Sludge System on Domestic Wastewater Treatment. **Ingeniería y Universidad**, v. 19, n. 2, p. 253-266, 2015.

FREITAS, M. C. M. B. Produção de biocarvão a partir de diferentes fontes de biomassa. In: **IX Encontro Brasileiro de Substância Humica**, Aracaju, SE, Embrapa, 2011.

FREUNDLICH, H. M. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385-470, 1906.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 407–418, 2011.

GUILHEN, S. N. Síntese e caracterização de biocarvão obtido a partir do resíduo de coco de macaúba para remoção de urânio de soluções aquosas. Tese (Doutorado), **Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares**, São Paulo, SP, 2018.

GUILHEN, Sabine Neusatz. Influence of pyrolytic temperature on uranium adsorption capability by biochar derived from macauba coconut residue. **Brazilian Journal of Radiation Sciences**, v. 7, n. 2A, 2019.

GRANADOS, D. A. *et al.* Study of reactivity reduction in sugarcane bagasse as consequence of a torrefaction process. **Energy**, v. 139, p. 818-827, Nov. 2017.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A.; Chemistry of the Elements, 2nd ed., Elsevier Butterworth-Heinemann: London, 2010, cap. 24; Rocha, R. A.; Afonso, J. C.; Quim. Nova Esc. 2012.

GRZYWACZ, Przemysław; CZERSKI, Grzegorz; GAŃCZARCZYK, Wojciech. Effect of pyrolysis atmosphere on the gasification of waste tire char. **Energies**, v. 15, n. 1, p. 34, 2022.

HAMIDZADEH, Zahra *et al.* Biomass-derived biochar and its application in agriculture. **Combustível**, v. 341, pág. 127701, 2023.

HAMMO, M. M.; AKAR, T.; SAYIN, F.; CELIK, S.; AKAR, S. Efficacy of green waste-derived biochar for lead removal from aqueous systems: Characterization, equilibrium, kinetic and application. **Journal of Environmental Management**, v. 289, p. 112490, 2021.

HE, X. *et al.* Application of chitosan- and alginate-modified biochars in promoting the resistance to paddy soil acidification and immobilization of soil cadmium. **Environmental pollution**, v.313, n°. 120175, 2022.

HUANG, Danlian *et al.* Combination of Fenton processes and biotreatment for wastewater treatment and soil remediation. **Science of The Total Environment**, v. 574, p. 1599-1610, 2017.

IDREES, Muhammad *et al.* Adsorption and thermodynamic mechanisms of manganese removal from aqueous media by biowaste-derived biochars. **Journal of Molecular Liquids**, v. 266, p. 373-380, 2018.

IHSANULLAH, A. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications. **Separation and Purification**

Technology, v. 157, p.141–161, 2016.

IWUOZOR, Kingsley O. *et al.* A Review on the thermochemical conversion of sugarcane bagasse into biochar. **Cleaner Materials**, v. 6, p. 100162, 2022.

JÄRUP, L. Hazards of heavy metal contamination. **British Medical Bulletin**, v. 68, p. 167-182, 2003.

JOSEPH, S. *et al.* “**Developing a biochar classification and test methods**”. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. *Biochar for environmental management: Science and technology*, London UK, Earthscan, 2009. p. 107-126.

KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 1126-1140, 2016.

KHAN, A. *et al.* The uptake and bioaccumulation of heavy metals by food plants, their effects on plants nutrients, and associated health risk: A review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 18, p. 13772-13799, 2015.

KIM Y, *et al.* Modification of biochar properties using CO₂. **Chemical Engineering Journal**, v. 372, p. 383-389, 2019.

KOŃCZAK, Magdalena; GAO, Yanzheng; OLESZCZUK, Patryk. Carbon dioxide as a carrier gas and biomass addition decrease the total and bioavailable polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar produced from sewage sludge. **Chemosphere**, v. 228, p. 26-34, 2019.

KUMAR, P.S.; GAYATHRI, R.; RATHI, B. S. A review on adsorptive separation of toxic metals from aquatic system using biochar produced from agro-waste. **Chemosphere**, v. 285, p. 131438, 2021.

KUPPUSAMY, S. *et al.* Agronomic and remedial benefits and risks of applying biochar to soil: Current knowledge and future research directions. **Environment International**, v. 87, p. 1-12, 2016.

LAGE J. N, C. Influência das condições de pirólise na capacidade de adsorção de íons Pb (II) pelo biochar obtido da casca de pinhão (*Araucaria angustifolia*). Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, SC, 2017.

LAIRD, D. A. *et al.* Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar. *Biofuels*. **Bioproducts and Biorefining**, v. 3, n. 5, p. 547-562, 2009.

LANDRIGAN, P.J. *et al.* Principles for prevention of the toxic effects of metals. In: NORDBERG, G.F. *et al.* (Ed.). 3.ed. **Handbook on the toxicology of metals** San Diego, California: Elsevier, Cap.16, p.319-337, 2007.

LANGMUIR, Irving. The dissociation of hydrogen into atoms. Iii. The mechanism of the reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 6, p. 1145-1156, 1916.

LI, H. *et al.* Mechanisms of metal sorption by biochars: characteristics and modifications of biochar. **Chemosphere**, v. 178, p. 466-478, 2017.

LI, Simeng *et al.* Predicting biochar properties and functions based on feedstock and pyrolysis temperature: A review and data syntheses **Journal of Cleaner Production**, v. 215, p. 890-902, 2019.

LI, Simeng; CHEN, G. Thermogravimetric, thermochemical and infrared spectral characterization of raw materials and derived biochar at different pyrolysis temperatures. **Waste Management**, v. 78, p. 198-207, 2018.

LIANG, J. *et al.* Biochar modified by magnetic oxides of nanoferrromanganese derived from pine sawdust for adsorption of tetracycline hydrochloride. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 6, p. 5892-5903, 2019.

LOPES, Renata Pereira; ASTRUC, Didier. Biochar as a support for nanocatalysts and other reagents: Recent advances and applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 426, p. 213585, 2021.

MACHADO, Régis B. *et al.* Avaliação da degradação térmica do caroço de abacate residual para a produção de biocarvões. **Química Nova**, v. 47, p. e-20230086, 2024.

MARAFON, A. C. Benefícios do silício para a cana-de-açúcar. 2013. Disponível em: <https://nforteca.cnptia.embrapa.br>. Acesso em: 10 de janeiro de 2024.

MA, Y. *et al.* Adsorptive removal of imidacloprid by potassium hydroxide activated magnetic sugarcane bagasse biochar: Adsorption efficiency, mechanism and regeneration. **Journal of Cleaner Production**, v. 292, p. 126005, 2021.

MANDAL, Sandip *et al.* Progress and future prospects in biochar composites: Application and reflection in the soil environment. **Critical reviews in environmental science and technology**, v. 51, n. 3, p. 219-271, 2021.

Mariana, M. *et al.* Recent advances in activated carbon modification techniques for enhanced heavy metal adsorption. **Journal of Water Process Engineering**, v. 43, p. 102221, 2021.

MAO, Qiming *et al.* Removal of manganese in acidic solutions utilizing *Achromobacter* sp. strain QBM-4 isolated from mine drainage. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 165, p. 920-928, 2022.

MATCHENKOV, V. V.; CALVERT, D. V. Silicon as a beneficial element for sugarcane. **Journal American Society of Sugarcane Technologists**. v. 22, n. 2, p. 21-30. 2002.

MASINDI, V.; MUEDI, K. L. Environmental Contamination by Heavy Metals. In: SALEH, Hosam. Heavy Metals. **Intech Open**, v. 10, n. 4, p. 115-133, 2018.

MATTIOLLI, Lucas. Desenvolvimento de fertilizantes de liberação lenta com base em biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar. Dissertação - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, Araraquara, SP, 2020.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 37-46, 2002.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/Biomass for bio-oil: a Critical Review. **Energy and Fuels**, v. 20, p. 848-889, 2006.

MOTASEMI, F.; AFZAL, M. T. A review on the microwaveassisted pyrolysis technique. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.28, p.317-330, 2013.

MULLIGAN, C. N.; YONG, R. N.; GIBBS, B. F. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: An evaluation. **Engineering Geology**, v. 60, p. 193-207, 2001.

NARDIS, Bárbara Olinda *et al.* Production of engineered-biochar under different pyrolysis conditions for phosphorus removal from aqueous solution. **Ciência do Meio Ambiente Total**, v. 816, p. 151559, 2022.

NASIR, A. F. A. A. *et al.* Manganese contamination affects the motor performance of wild northern quolls (*Dasyurus hallucatus*). **Environmental Pollution**, v. 241, p. 55-62, 2018.

NEVES, Daniel. *et al.* Characterization and Prediction of Biomass Pyrolysis Products. **Program Energy Combust. Sci.**, v. 37, p. 611-630, 2011.

NKELE, K.; MPENYANA-MONYATSI, L.; MASINDI, V. Challenges, advances and sustainabilities on the removal and recovery of manganese from wastewater: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 377, p. 134152, 2022.

OLIVEIRA, Y. R. Estudo da adsorção de Cu(II) utilizando biocarvões de palha de café conilon. Dissertação, Centro de Ciências e Exatas, Naturais e da Saúde, Universidade Federal do Espírito Santo,ES, 2018.

ONAY, O.; KOÇKAR, O. Fixed-bed pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus* L.). **Biomass and Bioenergy**, v. 26, n. 3, pág. 289-299, 2004.

PATEL, A. K. *et al.* Advances on tailored biochar for bioremediation of antibiotics, pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbon pollutants from aqueous and solid phases. **Science of the Total Environment**, v. 817, p. 153054, 2022.

PEREIRA, Amanda Raimundi *et al.* Aminated cellulose as a versatile adsorbent for batch removal of As(V) and Cu(II) from mono- and multicomponent aqueous solutions". **Journal of Colloid and Interface Science** v. 576, p. 158-175, 2020.

PIGATTO, J. *et al.* Adsorvente de coco de jerivá (*Syagrusromanzoffiana*) aplicado a adsorção de metais pesados presentes em águas de abastecimento. In: 12° **ENCONTRO BRASILEIRO DE ADSORÇÃO**. Gramado – RS. 2018.

POURRET, Olivier; BOLLINGER, Jean-Claude; HURSTHOUSE, Andrew. Heavy metal: um termo mal utilizado? **Acta Geoquímica**, v. 40, p. 466-471, 2021.

POLASTRELI, D. L. Caracterização química de biocarvão proveniente da casca de eucalipto da espécie “*Eucalyptus grandis*” em diferentes condições de pirólise. Dissertação, Universidade Federal do Espírito Santo, ES, 2019.

POTT, Crisla M.; ESTRELA, Carina C., Histórico ambiental: desastres ambientais e o despertar de um novo pensamento. **Estudos Avançados**, v. 31, nº 89, p. 271-283, 2017.

POURRET O., HURSTHOUSE A. It's Time to Replace the Term "Heavy Metals" with "Potentially Toxic Elements" When Reporting Environmental Research. **Int J Environ Res Public Health**, v 16, n. 22, p. 4446, 2019.

QU, J. *et al.* KOH-activated porous biochar with high specific surface area for adsorptive removal of chromium (VI) and naphthalene from water: affecting factors, mechanisms and reusability exploration. **Journal of Hazard Materials**, v. 401, p.123292, 2021.

RAFIQUE, M. I.; USMAN, A. R. A.; AHMAD, M.; AL-WABEL, M. I. Immobilization and mitigation of chromium toxicity in aqueous solutions and tannery waste-contaminated soil using biochar and polymer-modified biochar. **Chemosphere**, v. 266, p. 129198, 2021.

REDHA, A.A. Removal of heavy metals from aqueous media by biosorption. **Arab journal of basic and applied sciences**, v. 27, n. 1, p.183–193, 2020.

RENU, Agarwal, M.; Singh, K. Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: a review adsorbent: a review. **Journal of Water Reuse and Desalination**, v. 7, p. 387-419, 2016.

RIBEIRO, W. C.; dos SANTOS, C. L. S.; da SILVA, L. P. B. Conflito pela água, entre a escassez e a abundância: Marcos teóricos. **AMBIENTES: Revista de Geografia e Ecologia Política**, v. 1, n. 2, p. 11-11, 2019.

RODRIGUES, G. S. de S. C.; ROSS, J. L. S. “**A trajetória da cana-de-açúcar no Brasil: perspectivas geográfica**”, histórica e ambiental. Uberlândia. Edufu, 2020.

RODRÍGUEZ-LAGUNA, Norma *et al.* An exact method to determine the conductivity of aqueous solutions in acid-base titrations. **Journal of Chemistry**, v. 2015, 2015.

RODRIGUES, R. C.; PEIXOTO, R. R. Avaliação nutricional do bagaço de cana-de-açúcar de micro destilaria de álcool para ruminantes. **Revista da Sociedade Brasileira de Zootecnia**, v. 22, n. 2, p. 212-221, 1993.

SALES, A.; LIMA, S. A. Use of Brazilian sugarcane bagasse ash in concrete as sand replacement. **Waste Management**, v. 30, p. 1114-1122, 2010.

SANTOS, H. G. *et al.* **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 5. ed. Brasília, DF: Embrapa, 2018.

SANT'ANNA, Mércia VS *et al.* Selective carbonaceous-based (nano) composite sensors for electrochemical determination of paraquat in food samples. **Food Chemistry**, v. 373, p. 131521, 2022.

SHAKYA, Amita; AGARWAL, Tripti. Remoção de Cr (VI) da água usando biochars derivados de casca de abacaxi: Potencial de adsorção e avaliação de reutilização. **Jornal de líquidos moleculares**, v. 293, p. 111497, 2019.

SHAWAI, S. A. A Review on Heavy Metals Contamination in Water and Soil: effects, sources and phytoremediation techniques. **International Journal of Mineral Processing and Extractive Metallurgy**, v. 1, p. 21-27, 2017.

SHOKRY, Hassan *et al.* Effect of superparamagnetic nanoparticles on the physicochemical properties of nano hydroxyapatite for groundwater treatment: adsorption mechanism of Fe (II) and Mn (II). **RSC advances**, v. 6, n. 85, p. 82244-82259, 2016.

SINGH, D. *et al.* Investigation of wheat straw biodegradation by Phanerochaete chrysosporium. **Biomass and bioenergy**, v. 35, n. 3, p. 1030-1040, 2011.

SOHI, S. P. Carbon storage with benefits. **Science**, v. 338, n. 6110, p. 1034-1035, 2012.

SOUZA, Maria *et al.* PII. 053 Caracterização e Síntese de biocarvão livre de tratamento químico para adsorção de corantes. **22° CBCAT**, 2023.

SOUZA, J. V. T. M. *et al.* Adsorção de cromo (III) por resíduos de laranja in natura e quimicamente modificados. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 33, n. 1, p. 03-16, 2012

SOUZA, S. D. G. de; SOUZA, A. C. N.e de; SOUSA, M. L. M. de. Disponibilidade hídrica e a dinâmica urbano-regional do Semiárido brasileiro. **Confins. Revue franco-brésilienne de géographie/Revista franco-brasilera de geografia**, n. 57, 2022.

SOUZA, T. F.; FERREIRA, G. M. D. **Biocarvões de bagaço de cana-de-açúcar modificado com Mn em diferentes estados de oxidação para potencial remoção de herbicida 2,4-D em soluções aquosa**, Rio de Janeiro, p. 14-19, 2022.

TCHOUNWOU, P. B. *et al.* Heavy Metals Toxicity and the Environment. **PMC Journals. HHS Author Manuscripts**. v. 101, p.133–164, 2012.

TRAZZI, Paulo André *et al.* Biocarvão: realidade e potencial de uso no meio florestal. **Ciência Florestal**, v. 28, p. 875-887, 2018.

TRINDADE, R. B. E.; SOARES, P. S. M.; RIZZO, A. C. L. **Remoção de manganês residual contido em efluentes de mineração**. In: XX ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS, v1, Florianópolis, p. 617-62,2004.

VOLPATO, Samira Becker *et al.* Tratamento de efluentes ácidos para a remoção do manganês e de metais pesados associados aos efluentes da mineração de carvão por meio dos processos de floculação e flotação por ar dissolvido. **Brazilian Journal of Environmental Sciences (Online)**, v. 55, n. 4, p. 536-551, 2020.

WANG *et al.* Enhanced adsorptive removal of carbendazim from water by FeCl₃-modified corn straw biochar as compared with pristine, HCl and NaOH modification, **Journal of Environmental Chemical Engineerin**, v.10, 2022.

WANG, J.; WANG, S. Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 227, p. 1002-1022, 2019.

WANNAPEERA, J.; FUNGTAMMASAN, B.; WORASUWANNARAK, N. Effects of temperature and holding time during torrefaction on the pyrolysis behaviors of woody biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 92, p. 99-105, 2011.

XIAO, Jing *et al.* Effect of gasoline composition on oxidative desulfurization using a phosphotungstic acid/activated carbon catalyst with hydrogen peroxide. **Applied energy**, v. 113, p. 78-85, 2014.

XU, J.*et al.* Sources and remediation techniques for mercury contaminated soil. **Environment International**, v. 74, p. 42–53, 2014.

ZHANG, HONGJIE. Biochar Effects on Soil Microbial Biomass and Activity. 2014. 117 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doctor Of Philosophy In Land Resource Science, The University Of Guelph, Guelph, Ontario, Canada, 2014.

ZHAO, Wenlin *et al.* The adsorption of Mn (II) by insolubilized humic acid. **Water Science and Technology**, v. 82, p. 747-758, 2020.

ZHU, S. *et al.* Iron sludge-derived magnetic Fe⁰/Fe₃C catalyst for oxidation of ciprofloxacin via peroxymonosulfate activation. **Chemical Engineering Journal**, v. 365, p. 99-110, 2019.

ZHU, Xiefei *et al.* Comparative study of the evolution of the physicochemical characteristics of biochar produced from bio-oil distillation residue under different induction atmospheres. **Energy conversion and management**, v. 157, p. 288-293, 2018.