

JOÃO CARLOS ALVES MACEDO

Aumento da adsorção de crômio, cádmio, chumbo e níquel por biochars modificados com adição de grupos isotiocianato

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. André Henrique Rosa

Araraquara

2020

FICHA CATALOGRÁFICA

M141a Macedo, João Carlos Alves  
Aumento da adsorção de crômio, cádmio, chumbo e níquel por biochars modificados com adição de grupos isotiocianato / João Carlos Alves Macedo. – Araraquara : [s.n.], 2020  
87 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química  
Orientador: André Henrique Rosa

1. Biocarvão. 2. Sólidos - Superfícies. 3. Adsorção. 4. Contaminantes emergentes na água. 5. Metais pesados.  
I. Título.



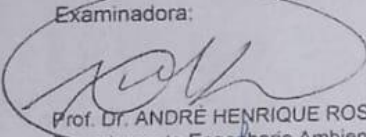
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

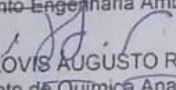
TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Aumento da adsorção de crômio, cádmio, chumbo e níquel por biochars modificados com adição de grupos isotiocianato"

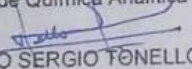
AUTOR: JOÃO CARLOS ALVES MACEDO  
ORIENTADOR: ANDRÉ HENRIQUE ROSA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em QUÍMICA, pela Comissão

Examinadora:

  
Prof. Dr. ANDRÉ HENRIQUE ROSA  
Departamento Engenharia Ambiental / Instituto de Ciência e Tecnologia - UNESP - Sorocaba

  
Prof. Dr. CLOVIS AUGUSTO RIBEIRO  
Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

  
Prof. Dr. PAULO SERGIO TONELLO  
Departamento de Engenharia Ambiental / Instituto de Ciência e Tecnologia - UNESP - Sorocaba

Araraquara, 17 de fevereiro de 2020

## **IDENTIFICAÇÃO**

Nome: João Carlos Alves Macedo

Nome em citações bibliográficas: MACEDO, J. C. A.

## **ENDEREÇO PROFISSIONAL**

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho,  
Instituto de Química de Araraquara  
Jardim Quitandinha – Araraquara, 1480-900, SP - Brasil

## **FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO**

- 2018 Mestrado em Química.  
Instituto de Química - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil  
Área de concentração: Química Analítica, Título: Aumento da adsorção de crômio, cádmio, chumbo e níquel por biochars modificados com adição de grupos isotiocianato sob orientação do Prof. Dr. André Henrique Rosa
- 2012 - 2017 Graduação em Química.  
Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, São Carlos, Brasil
- 2013 - 2015 Graduação em Licenciatura em Química.  
Universidade de Coimbra, UC, Coimbra - Portugal, período sanduíche

## **ATUAÇÃO PROFISSIONAL**

- 1. Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq**  
2013 - 2015 Vínculo: Bolsista
- 2. Escola Estadual Monteiro Lobato**  
2013 - 2013 Vínculo: Servidor público
- 3. Universidade Federal de São Carlos - UFSCAR**  
2014 - 2014 Vínculo: Estagiário

## **FORMAÇÃO COMPLEMENTAR**

Workshop de curta duração “Cromatografia líquida de alta eficiência - HPLC” (Carga horária: 6h) na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, 2014.

## **ESTÁGIOS E BOLSAS AUXÍLIO**

1. Bolsa de mestrado no período de 2018 a 2020 da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

2. Bolsa PLI (Programa de Licenciaturas Internacionais/CAPES) no período de 2013 a 2015, com graduação sanduíche na Universidade de Coimbra (Portugal) e realização de estágio laboratorial (“Síntese de Pirróis N-Aril substituídos para estudos de captura de CO<sub>2</sub>”) sob orientação do Prof. Dr. Abílio Sobral.
3. Bolsa PIBID (Programa Institucional de Bolsas de Iniciação à Docência/CAPES) no período de 2016 a 2018 com projeto sob orientação da Prof. Dr. João Batista Santos Jr.

## PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

### Trabalhos submetidos ou preparados a periódicos indexados

1. Macedo, J.C.A.; Gontijo, E. S. J; Rangel, E. C.; Ribeiro, C. A; Komatsu, D.; Rosa, A. H.; Organosulphur modified biochar for production of highly effective green adsorbent for Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup> removal. **Submetido em Journal Chemical Engineering em 30-12-2019**
2. Andrade, M. A. M de; Monteiro, A. S. C; Gontijo, E. S. J.; Bueno, C. C; Macedo, J.C.A.; Rangel, E. C.; Melo, D. S.; Montero, J. I. Z.; Rosa, A. H. Combined analytical Py-GC/MS, SEM, FTIR and <sup>13</sup>C NMR for investigating the removal of trace metals from aqueous solutions by biochar. **Aceito em Journal of the Brazilian Chemical Society**

### Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

1. CARDOSO, B. A. A.; MORAIS, G. H.; BETTIM, H. C. M.; **MACEDO, J. C. A.**; MAGELA, M. Y.; OLIVEIRA, N. M.; BASILIO, C.; LEITE JR, L. C.; SANTOS JUNIOR, J. B. Os focos de aprendizagem docente: uma ferramenta para analisar as percepções do supervisor no PIBID no papel de coformador. In: IX Encontro Paulista de Pesquisa em Ensino de Química, 2017, Sertãozinho. **Anais do IX EPPEQ - IFSP campus Sertãozinho - 2017.**
2. **MACEDO, J. C. A.**; SILVA, J. A. E.; ARRANJA, C. T.; SOBRAL, A. Síntese de Pirróis N-Aril substituídos para estudos de captura de CO<sub>2</sub> In: XXIV Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química, 2015, Coimbra. **Livros de Resumo - XXIV Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química.** 2015.

## PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

1. **3º Congresso Brasileiro de Qualidade em Laboratórios**, 2019.
2. Apresentação de Pôster no **I Simpósio de Pesquisa e Inovação em Materiais Funcionais**. Increased adsorption of chromium, cadmium, lead and nickel for modified biochars with addition of isothiocyanate groups. 2019.
3. Apresentação de Pôster no **IX Encontro Paulista de Pesquisa em Ensino de Química**, 2017. Os focos de aprendizagem docente: uma ferramenta para analisar as percepções do supervisor no PIBID no papel de coformador.

4. **VI Semana da Química**, 2016.
5. **III Encontro Nacional de estudantes de Química**, 2015.
6. **V Semana da Química**, 2015.
7. Apresentação de Pôster no **XXIV Encontro Nacional da SPQ**, 2015 Síntese de pirroles substituídos por grupos aromáticos no nitrogênio para estudos de captura de CO<sub>2</sub>
8. **III Semana da Química**, 2013.
9. **II Semana da Química UFSCar e Uniso**, 2012.
10. **5º Prêmio Construindo a Igualdade de Gênero**, 2010 - Programa Mulher e Ciência.
11. Apresentação no **XXIV Prêmio Jovem Cientista/ Energia e Meio Ambiente- Soluções para o futuro**, 2010 - Energia e Meio Ambiente - Teto Solar.

#### **ORGANIZAÇÃO DE EVENTO**

1. **MACEDO, J. C. A. VI Semana da Química**, 2016.
2. **MACEDO, J. C. A. VIII EPPEQ - Encontro Paulista de Ensino em Química**, 2015.

## **AGRADECIMENTO**

A Deus por ter me dado o dom da vida, me guiando sempre com saúde, e me fortalecendo para superar as dificuldades encontrados pelo caminho.

Presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – código de financiamento 01.

Agradeço ao Instituto de Química Unesp Araraquara e a Unesp – campus Sorocaba, seu corpo docente, a direção e administração que oportunizaram a minha obtenção do título de Mestre em Química.

Ao orientador e professor Dr. André Henrique Rosa, por toda atenção e ajuda que deste durante a pesquisa e pelo suporte no pouco tempo que lhe coube, pelas suas correções e incentivos.

Ao Prof. Dr. Daniel Komatsu, pelas análises de FTIR, e contribuindo para o entendimento do material estudado.

Ao Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro, pelas análises imediata, ajudando assim nos estudos de composição dos materiais.

A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Elidiane Cipriano Rangel, pela análise de EDS no LAPTEC – Unesp Sorocaba, contribuindo para as análises de morfologia e composição.

Ao Parque Tecnológico de Sorocaba pela infraestrutura para realização da parte experimental deste trabalho.

A minha mãe, por estar presentes em todos os momentos da minha vida, sempre me apoiando e tornando a pessoa/profissional que me constituo hoje, sempre estando ao meu lado escutando meus desabafos, minhas alegrias e sempre me orientando a me tornar uma ótima pessoa com princípios e guerreiro, como ela é.

Ao meu irmão Jonathan por ser o meu eterno companheiro, meu eterno amigo e sua noiva Aline por sempre cuidar e estar ao lado dele.

Ao me afilhado Pietro e a minha afilhada Beatriz, que deixaram a produção desse trabalho mais inspirador.

Aos meus avôs maternos Benedito Carlos Alves (in memorian) e Vera Lucia Alves (in memorian) e a minha avó Maria Josefa da Silva (in memorian), que me ajudaram a ser o que sou hoje e mesmo não estando presentes sempre farão parte das minhas conquistas.

Ao meu namorado Gustavo Pollis, meu amado companheiro e fiel amigo pelo amor incondicional e pelo apoio infinito.

À toda minha família, Tamara, Lucas, Wellington, Cláudia, Carol, Tiago e Pamela, sempre presentes na minha vida, na qual sem eles não sou nada, eles são minha base, aqueles pelo qual tenho inspiração para criar meu caráter como pessoa.

Às amigas Ana Paula, Laíza, Renata Pelegrini, Carol Maia, Fox, Giu e o ao meu amigo William Max, que são muito especiais para mim, sempre presentes e me escutando em todos os momentos da minha vida.

Aos meus amigos do GEA, Cláudia, Minéia, Erik, Carol Bueno, Carol, Dani, Mariana, Ignácio e Santiago pelo apoio, risadas e amizade incondicional que vocês me deram.

A todos os meus amigos da pós-graduação, que sempre estiveram do meu lado proporcionando sempre momentos de alegria e ensinamento, se tornando assim eternos amigos. A meus amigos da República Breja Flor por serem tão divertidas e companheiras, me proporcionando diversos momentos de alegria e descontração.

Obrigado a todos vocês por participarem desta minha etapa, pois diretamente, ou indiretamente me fizeram crescer, tanto pessoalmente como profissionalmente.

Celebrar!  
Como se amanhã o mundo fosse acabar  
Tanta coisa boa a vida tem pra te dar  
O pensamento leve faz a gente mudar  
(Canção: Celebrar)

## RESUMO

O biochar modificado produzido a partir do bagaço da cana-de-açúcar pode ser usado como adsorvente verde para remoção de íons metálicos potencialmente tóxicos de sistemas aquosos e efluentes. Neste trabalho, foi modificado quimicamente a superfície do biochar a partir do bagaço de cana de açúcar com ancoramento de grupos isotiocianato, utilizando tiocianato de potássio. Os biochars foram utilizados como adsorvente para remoção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  de soluções aquosas mono e multielementar. A caracterização dos biochars foi realizada por espectroscopia no infravermelho com transformada por Fourier (FTIR), pirólise acoplada a cromatografia gasosa/espectrometria de massa (Pi-CG-EM), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e análise imediata por termogravimetria. Os resultados mostraram que a modificação aumentou os teores de S e N na superfície dos biochars, particularmente de grupos isotiocianato. As adsorções máximas foram observadas para biochars sem e com modificação produzidos a  $700^\circ\text{C}$  e a pH 7. A cinética de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  pelos biochars sem e com modificação foi melhor descrita pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Os resultados indicaram que a remoção de íons metálicos pelo biochar modificado segue a ordem de  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Cd}^{2+} \cong \text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} \cong \text{Cr}^{3+}$  para o sistema mono e multielementares, respectivamente. Adsorção por fisissorção e quimissorção, complexação, co-precipitação e troca iônica foram os principais mecanismos de adsorção envolvidos. A presença de outros metais na solução multielementar causou um efeito sinérgico na adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  e um efeito antagônico na adsorção de  $\text{Pb}^{2+}$ . O biochar modificado por moléculas organossulfuradas pode ser um adsorvente eficaz para remover  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  de soluções aquosas e efluentes industriais.

**Palavras-chave:** Biocarvão, sólidos – superfícies, adsorção, contaminantes emergentes, metais pesados.

## ABSTRACT

Modified biochar produced from sugarcane bagasse can be used as green adsorbent for removal of potentially toxic metal ions from aqueous solutions and effluents. In this study, a surface chemical-modified sugarcane bagasse biochar with anchored isothiocyanate groups was prepared using potassium thiocyanate. The biochars were used as an adsorbent for removal of  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  from mono- and multi-element aqueous solutions. The characterisation of the biochars was performed by Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR), pyrolysis/gas chromatography-mass spectrometry (Py-GC-MS), proximate analysis and energy dispersive spectroscopy (EDS). The results showed that organosulphur modification increased S and N contents on the surface of the biochars, particularly isothiocyanate groups. The maximal adsorptions were observed for raw and modified biochars produced at  $700^\circ\text{C}$  and pH 7. The adsorption kinetics of  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  before and after biochar modification was best described by pseudo-second-order kinetic model. The results indicated that the removal of metal ions by modified-biochars follows the order of  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Cd}^{2+} \cong \text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} \cong \text{Cr}^{3+}$  for mono-element and multi-element system, respectively. Adsorption for physisorption and chemisorption, complexation, co-precipitation and ion exchange were the adsorption mechanisms involved. The presence of other metals in the multi-element system caused a synergistic effect on adsorption of  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  and antagonistic effect on adsorption of  $\text{Pb}^{2+}$ . Organosulphur modified biochar can be an effective adsorbent for removing  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  from aqueous solutions.

**Keywords:** Biochar, solids - surfaces, adsorption, emerging contaminants, heavy metals.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Distribuição anual (2009-2018) de artigos científicos sobre biochar como remediador ambiental na remoção de metais potencialmente tóxicos em sistemas aquosos .....	26
<b>Figura 2.</b> Atuação potencializada e os mecanismos do biochar modificado quimicamente.....	27
<b>Figura 3.</b> Diagrama das modificações do biochar .....	28
<b>Figura 4.</b> Fluxograma dos procedimentos experimentais utilizando neste trabalho .	29
<b>Figura 5.</b> Rendimento mássico na produção dos biochar da biomassa do bagaço de cana .....	39
<b>Figura 6.</b> Mecanismos de reação entre o biochar e o íon tiocianato .....	40
<b>Figura 7.</b> Espectro de FTIR do precipitado amarelo de HO--SCN .....	41
<b>Figura 8.</b> Análise imediata das amostras de biochar normal e modificados usando método termogravimétrico.....	44
<b>Figura 9.</b> Espectros de FTIR para biochars normal e modificado com KSCN/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	46
<b>Figura 10.</b> Cromatogramas Pi-CG-EM das amostras de biochar (A) BMCA300; (B) BMCA400; (C) BMCA500; (D) BMCA600; (E) BMCA700 .....	48
<b>Figura 11.</b> Cromatogramas Pi-CG-EM das amostras de biochar modificado (F) BMCA300SCN; .....	50
<b>Figura 12.</b> Abundância relativa de compostos aromáticos e derivado de celulose ([1] -tolueno, [2] -fenol, [3] - 4-metilfenol, [4] - 4-etilfenol e [5] - levoglucosano).....	53
<b>Figura 13.</b> Abundância relativa de derivados organossulfurados ([6] - guanidina, [7] - dissulfeto de carbono, [8] - isotiocianato de metila, [9] - ciclohexasulfeto, [10] - 6- (1,1-dimetil-tioureido) benzotiazol-2 (3H) -tiona e [11] - enxofre octatômico cíclico) .....	54
<b>Figura 14.</b> Estrutura do composto 6- (1,1-dimetil-tioureido) benzotiazole - 2 (3H) –tiona .....	55
<b>Figura 15.</b> Retrossíntese (a) e síntese (b) do composto 6- (1,1-dimetil-tioureido) benzotiazole - 2 (3H) –tiona .....	55
<b>Figura 16.</b> Simulação da distribuição das espécies de cádmio, chumbo, níquel e cromo usando o software visual MINTEQ a partir da concentração de 1 mg L <sup>-1</sup> variando o pH da solução de 3,0 a 8,0, para aplicação nos estudos de adsorção....	57

<b>Figura 17.</b> Efeito do pH na capacidade de adsorção dos íons metálicos Cd <sup>2+</sup> (a), Cr <sup>3+</sup> (b), Ni <sup>2+</sup> (c) e Pb <sup>2+</sup> (d) pelas amostras de biochar sem modificação a 25°C .....	58
<b>Figura 18.</b> Efeito do pH na capacidade de adsorção dos íons metálicos Cd <sup>2+</sup> (a), Cr <sup>3+</sup> (b), Ni <sup>2+</sup> (c) e Pb <sup>2+</sup> (d) pelas amostras de biochar sem modificação a 25°C .....	59
<b>Figura 19.</b> Efeito da temperatura de pirólise na capacidade de adsorção dos íons metálicos Cd <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Ni <sup>2+</sup> e Pb <sup>2+</sup> pelas amostras de biochar sem e com modificação a 25°C .....	60
<b>Figura 20.</b> Isotermas adsorções teóricas e experimental da adsorção de Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> e Ni <sup>2+</sup> por BMCA700: Cd <sup>2+</sup> (a), Pb <sup>2+</sup> (b), Cr <sup>3+</sup> (c) e Ni <sup>2+</sup> (d), e BMCA700SCN Cd <sup>2+</sup> (e), Pb <sup>2+</sup> (f), Cr <sup>3+</sup> (g) e Ni <sup>2+</sup> (h) a 25° C em solução monoelementar .....	64
<b>Figura 21.</b> Isotermas adsorção teóricas e experimental da adsorção de Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> e Ni <sup>2+</sup> por BMCA700: Cd <sup>2+</sup> (a), Cr <sup>3+</sup> (b), Ni <sup>2+</sup> (c) e Pb <sup>2+</sup> (d) e BMCA700SCN Cd <sup>2+</sup> (e) , Cr <sup>3+</sup> (f), Ni <sup>2+</sup> (g) e Pb <sup>2+</sup> (h) a 25°C em solução multielementar .....	65
<b>Figura 22.</b> Concentração de K, Ca e Mg em solução antes (SM) e após (CM) adsorção de Cd <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Pb <sup>2+</sup> e Ni <sup>2+</sup> pelas amostras BMCA700 e BMCA700SCN .....	72
<b>Figura 23.</b> Concentração de fosforo (P) total na solução antes (SM) e após (CM) adsorção de Cd <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Pb <sup>2+</sup> e Ni <sup>2+</sup> pelas amostras BMCA700 e BMCA700SCN ....	72
<b>Figura 24.</b> Eficiência de dessorção de Cd <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Pb <sup>2+</sup> e Ni <sup>2+</sup> de BCMA700 e BCMA700SCN .....	75
<b>Figura 25.</b> Eficiência de re-adsorção de Cd <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Pb <sup>2+</sup> e Ni <sup>2+</sup> de (a) BCMA700 e (b) BCMA700SCN .....	75
<b>Figura 26.</b> Adsorção de Cd <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Pb <sup>2+</sup> e Ni <sup>2+</sup> em coluna de leito fixo por BCMA700 e BCMA700SCN .....	76

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Efeito da temperatura de pirólise e da modificação química no pH de biochar da biomassa de bagaço de cana de açúcar .....	42
<b>Tabela 2.</b> Ponto de carga zero determinados para as amostras de biochar sem modificação e biochar modificado quimicamente .....	43
<b>Tabela 3.</b> Porcentagem de umidade, carbono volátil, carbono fixo e cinzas obtidos das amostras de biochar normal e modificados usando o método termogravimétrico.....	44
<b>Tabela 4.</b> Principais bandas presentes nos biochars produzidos e modificados .....	47
<b>Tabela 5.</b> Derivados das amostras de biochar normal identificados por Pi-CG-EM ..	50
<b>Tabela 6.</b> Derivados das amostras de biochar modificado identificados por Pi-CG-EM .....	52
<b>Tabela 7.</b> Análise semi-quantitativa dos elementos da superfície das amostras de biochar por EDS: Intensidade e porcentagem em massa dos elementos encontrados .....	56
<b>Tabela 8.</b> Parâmetros cinéticos da adsorção de $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ e $\text{Ni}^{2+}$ ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) em soluções monoelementar e multielementar por BMCAB700 e BMCA700SCN .....	62
<b>Tabela 9.</b> Parâmetros das isotermas de adsorção de uma solução de $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ e $\text{Ni}^{2+}$ ( $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ) monoelementar por BMCA700 e BMCA700SCN .....	66
<b>Tabela 10.</b> Parâmetros das isotermas de adsorção de uma solução de $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ e $\text{Ni}^{2+}$ ( $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ) multielementar por BMCA700 e BMCA700SCN.....	67
<b>Tabela 11.</b> Sequências de metais de acordo com suas propriedades físico-químicas .....	70

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

As – Arsênio

$\text{Cd}^{2+}$  - Cádmio bivalente

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

$\text{Cr}^{3+}$  - Crômio trivalente

DQO – Demanda química de oxigênio

EDS – Espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X

FTIR – Infravermelho de transformada de Fourier

$\text{H}_2\text{O}_2$  – peróxido de hidrogênio

Hg - Mercúrio

KSCN – Tiocianato de potássio

m /z – razão massa carga

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

$\text{Ni}^{2+}$  - Níquel bivalente

$\text{Pb}^{2+}$  - Chumbo bivalente

$\text{pH}_{\text{pcz}}$  - pH no ponto de carga zero

Pi-CG-EM - Pirólise associada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas

$R^2$  – Coeficiente de correlação

UGRHI - Unidades hidrográficas de gerenciamento de recursos hídricos

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	18
1.1. Remediação/tratamento em ambientes aquáticos/efluentes contaminados por metais potencialmente tóxicos .....	18
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	19
2.1.1. Objetivos gerais .....	19
2.1.2. Objetivos específicos .....	19
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	20
3.1. Poluição ambiental por metais potencialmente tóxico em água .....	20
3.2. Impactos da presença de metais nos sistemas hídricos .....	21
3.3. Métodos para remoção de íons metálicos de sistemas aquáticos e efluentes. ....	23
3.4. Biochar: modificação para potencialização na retenção de metais potencialmente tóxicos .....	24
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	29
4.1. Preparo das amostras .....	30
4.2. Condições de pirólise da amostra BMCA .....	30
4.3. Modificação química dos biochar utilizando tiocianato de potássio (KSCN) .....	31
4.4. Rendimento da biomassa pirolisada .....	31
4.5. Potencial hidrogeniônico .....	31
4.6. Determinação do pH de carga zero .....	32
4.7. Espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X (EDS) .....	32
4.8. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	33
4.9. Pirólise acoplada a cromatografia gasosa e espectrometria de massa (Pi-CG-EM) .....	33
4.10. Análise imediata pela técnica termogravimétrica .....	34
4.11. Ensaio de adsorção multielementar ( $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ ) em diferentes pH .....	34
4.12. Estudo cinético da adsorção monoelementar e multielementar ( $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ ) .....	35
4.13. Estudo da adequação das isothermas de adsorção multielementar e monoelementar .....	36
4.14. Influência da capacidade de troca iônica e precipitação na adsorção de $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ .....	37

4.15. Estudo de dessorção e re-adsorção .....	38
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>38</b>
5.1. Rendimento mássico da produção do biochar.....	38
5.2. Modificação química dos biochar por adição de grupos isotiocionatos.....	40
5.3. Influência da temperatura de pirólise e da modificação química no pH das amostras .....	42
5.4. Influência da temperatura de pirólise e da modificação no pH do ponto de carga zero (pH <sub>cz</sub> ) .....	42
5.5. Análise imediata.....	43
5.6. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	46
5.7. Pirólise acoplada a cromatografia gasosa/espectrometria de massa (Pi-CG-EM) .....	48
5.8. Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) .....	56
5.9. Ensaio de adsorção multielementar (Cd <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Ni <sup>2+</sup> e Pb <sup>2+</sup> ) em diferentes pH e amostras de biochar .....	57
5.10. Estudo cinético .....	61
5.11. Estudo da adequação das isothermas de adsorção multielementar e monoelementar .....	63
5.12. Influência da capacidade de troca iônica e precipitação na adsorção de Cd <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Ni <sup>2+</sup> e Pb <sup>2+</sup> .....	71
5.13. Mecanismo de adsorção de Cd <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Ni <sup>2+</sup> e Pb <sup>2+</sup> no sistema mono e multielementar pelas amostras BMCA700 e BMCA700SCN .....	73
5.14. Ciclos de dessorção e adsorção de Cd <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Pb <sup>2+</sup> e Ni <sup>2+</sup> por biochar sem e com modificação.....	74
5.15. Adsorção em coluna de leito fixo .....	76
<b>6. CONCLUSÃO .....</b>	<b>77</b>
<b>7. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>78</b>
<b>ANEXO 1 .....</b>	<b>83</b>
1.1. Espectros de massas e suas respectivas fragmentações .....	83

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Remediação/tratamento em ambientes aquáticos/efluentes contaminados por metais potencialmente tóxicos

A poluição ambiental causada pela contaminação por metais potencialmente tóxicos presentes em rios e lagos afetados principalmente por efluentes industriais, é um dos problemas mundiais a serem resolvidos. Estes podem causar diversos problemas tanto ambiental quanto patológico, como encefalopatia, comprometimento cognitivo, distúrbios comportamentais, danos nos rins, anemia e entre outras patologias (SARAVANAN e RAVIKUMAR, 2015).

A contaminação das águas por íons metálicos pode afeta todo um ecossistema, como atividades de pesca, transporte, dentre outras, além que dependendo da concentração, no meio, os metais podem apresentar elevada toxicidade (MA, LIU, *et al.*, 2014).

Estes contaminantes inorgânicos se originam nos recursos hídricos de diversas fontes antropogênicas ou eventos da natureza, tais como de indústrias de galvanoplastias, na produção de pigmentos, soldas, equipamentos eletrônicos, lubrificantes, estrume animal, combustíveis, lodo de esgoto, acessórios fotográficos, bem como por poluição difusa causada por fertilizantes e poluição do ar local (AHMAD, RAJAPAKSHA, *et al.*, 2014).

Existem muitas opções que possibilitam a recuperação dos recursos naturais e tratamentos de efluentes, como tratamentos químicos (oxidação/redução, neutralização, precipitação, absorção e eletroquímica), biológicos e físicos (adsorção, filtração, floculação/coagulação e flotação) (MALDONADO e WENDLING, 2009).

Pesquisas de substâncias sustentáveis e eficientes, capazes de reter esses metais são de grande importância para o desenvolvimento de métodos para a descontaminação ambiental desses sistemas hídricos e efluentes industriais.

À vista disso, a aplicação do biochar, um material eficiente e sustentável obtido através do processo termoquímico da biomassa, se apresenta como uma alternativa mais econômica aos carvões ativados.

As propriedades do biochar dependem da biomassa, condições de pirólise e tratamento posterior para aumento da sua capacidade adsorptiva. Essas condições são de suma importância para o desenvolvimento de uma adsorvente que seja além de

economicamente mais interessante, hábil a concorrer com os atuais tratamentos ou até substituí-los.

Assim, o tratamento químico do biochar oferece algumas oportunidades no aumento da capacidade adsortiva de metais em sistemas multielementar.

Desta forma, a principal motivação deste trabalho foi modificar quimicamente um adsorvente produzido a partir da pirólise da biomassa de cana-de-açúcar, aumentando sua capacidade adsortiva, capaz de remover estes metais ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ ) da água, otimizando suas condições de síntese e de parâmetros de adsorção.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1.1. Objetivos gerais**

Modificar quimicamente o biochar provindo da biomassa de cana-de-açúcar e avaliar a influência dessa modificação nas características estruturais e funcionais, na capacidade de adsorção dos metais ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ ) em solução aquosa, visando o desenvolvimento de um material com aplicação em tratamento de águas e efluentes.

### **2.1.2. Objetivos específicos**

- Obter o biochar a partir da pirólise do bagaço da cana-de-açúcar em diferentes temperaturas (300°C, 400°C, 500°C, 600°C e 700°C).
- Modificar quimicamente as amostras de biochar por adição do grupo funcional isotiocianato.
- Caracterizar os biochars sem e com modificação por diferentes técnicas instrumentais: espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e pirólise acoplada à cromatografia gasosa/espectrometria de massa (Pi-CG-EM).
- Determinar a capacidade adsortiva dos biochars com e sem modificação na retenção dos metais  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  presentes numa solução multielementar e monoelementar.

- Verificar os mecanismos de interação entre o biochar e os metais, analisando o impacto das propriedades química e física dos elementos no sistema.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1. Poluição ambiental por metais potencialmente tóxicos em recursos hídricos**

A descarga de metais em rios e lagos é um problema de grande preocupação em todo o mundo, devido às crescentes concentrações desses poluentes inorgânicos nos ambientes aquáticos e seus efeitos adversos na biota e na saúde humana (SHAKOOR, ALI, *et al.*, 2013). Alguns íons metálicos, como cádmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ), crômio ( $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$ ), níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) e chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ) são muito tóxicos e estão associados a diferentes problemas patológicos, como encefalopatia, comprometimento cognitivo, distúrbios comportamentais, danos nos rins, anemia e outras condições (SARAVANAN e RAVIKUMAR, 2015).

Segundo dados da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) apresentados nos relatórios de 2017/2018, os metais Níquel, Zinco, Cádmio, Chumbo e Crômio apresentam resultados desconformes com os estabelecidos para águas no Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 05 de 2017 do Ministério da Saúde e os padrões de qualidade de água doce Classe 3 da Resolução do CONAMA 357/05 (CETESB, 2018).

Dentre os dados, a maior porcentagem de resultados desconformes foi verificada em pontos localizados na Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI) 6 – Alto Tietê, podendo esses está associado intrinsecamente aos lançamentos de efluentes industriais.

Em um estudo na Região Amazônica, amostras de água, sedimentos e solo mostraram que alguns pontos do Rio Xingu, do Rio Fresco e de poços de mineração na região sudeste da Amazônia Oriental estavam contaminados principalmente com As, Hg, Cr, Pb e Ni, onde se concluiu que as atividades de mineração e cassiterita influenciam fortemente a mobilização de metais, especialmente em compartimentos abióticos (RIBEIRO, FACCIN, *et al.*, 2017).

De acordo com Bakayita (BAKYAYITA, NORRSTRÖM e KULABAKO, 2019), em estudos na bacia do Lago Victoria, Uganda para avaliação dos níveis, especiação e toxicidade de metais, foi observado que as águas superficiais, as águas residuais,

os lixiviados de aterros sanitários e o escoamento superficial das várias sub-bacias da bacia hidrográfica do Lago Victoria estavam contaminados com metais, provavelmente devido a atividades antropogênicas. Os córregos urbanos e o lixiviado de aterro sanitário estudados apresentaram níveis elevados de metais vestigiais: boro, antimônio, arsênico, níquel, selênio, bário e chumbo, sendo esses provindos das minas de extração de minérios (BAKYAYITA, NORRSTRÖM e KULABAKO, 2019)

As principais fontes de contaminação por metais em sistemas aquáticos são agroquímicas, produção de combustível, atividades de mineração e indústrias (PARK, OK, *et al.*, 2016), o que torna essencial o tratamento eficiente dos recursos hídricos e efluentes, a fim de remover os metais das águas residuais e efluentes industriais.

### **3.2. Impactos da presença de metais nos sistemas hídricos**

O termo “metal” está ligado no entendimento de muitas pessoas a substâncias extremamente tóxicas, o que não é verdade diante as evidências científicas. O efeito de qualquer substância em um sistema vivo depende sempre da concentração disponível para as células (APPENROTH, 2010). Portanto, não existe substâncias extremamente tóxicas, existe substâncias que em concentrações elevadas podem causar toxicidade aos organismos.

Diversos íons metálicos são elementos essenciais para o metabolismo das células em baixas concentrações (micronutrientes), mas são tóxicos em altas concentrações, como por exemplo o cromo trivalente, onde este é essencial para o controle da concentração de lipoproteínas de baixa densidade no corpo humano, mas que em concentrações elevadas no organismo humano é associado ao câncer (BATOOLA, IDREESA, *et al.*, 2019).

O níquel ( $Ni^{2+}$ ) apresenta uma toxicidade aos organismos vivos, podendo causar efeitos graves como bronquite crônica, câncer no pulmão e seios nasais (CETESB, 2017), classificado dentro do Grupo 2 de um possível agente cancerígeno, segundo a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC Monographs, 2017). Segundo a Portaria 2914/11 o valor máximo de níquel permitido é  $0,07 \text{ mg L}^{-1}$  em água potável, mas em 2015 foi observado uma toxicidade aguda nas águas do Rio Atibainha, associado a uma concentração de níquel acima do permitido ( $0,7 \text{ mg L}^{-1}$ ) (BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2011).

O chumbo ( $Pb^{2+}$ ) é um metal que pode afetar quase todos os órgãos, sendo o sistema nervoso o mais sensível. Apresenta como efeitos à exposição aguda, sede intensa, inflamação gastrintestinal, vômitos e diarreias, já em exposição prolongada são observados efeitos renais, cardiovasculares, neurológico, nos músculos e ossos. A Portaria 2914/11 do Ministério da saúde estabelece um valor máximo permitido de  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$  de chumbo em água potável (BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2011).

O cádmio ( $Cd^{2+}$ ), igual ao crômio hexavalente ( $Cr^{6+}$ ) é classificado como um agente cancerígeno do Grupo 1, devido aos casos de tumores pulmonares em trabalhadores e animais expostos (IARC Monographs, 2017), sendo estabelecido um valor máximo de  $0,005 \text{ mg L}^{-1}$  de cádmio em água potável (BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2011). A ingestão de alimentos ou água contendo altas concentrações de cádmio causa irritação no estômago, levando ao vômito, diarreia e, às vezes, morte. No Japão, na década de 60, a contaminação por cádmio da água que irrigava as plantações de arroz causou a doença conhecida como “Itai-Itai”, caracterizada por extrema dor generalizada, dano renal e fragilidade óssea (SUWAZONO, WATANABE, *et al.*, 2019).

O crômio trivalente é um micronutriente essencial para o metabolismo das células em baixas concentrações, já na sua forma hexavalente, o crômio, como também citado, é altamente tóxico, cancerígeno e teratogênico para o corpo humano (CHU, AMANO e MACHIDA, 2019) sendo permitido concentração de até  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$  de cromo total em água potável (BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2011).

Mesmo sendo o  $Cr^{6+}$  aproximadamente 100 vezes mais tóxico que o  $Cr^{3+}$  e ter atraído mais preocupações devido à sua alta solubilidade em água e mobilidade em comparação ao trivalente, o risco potencial de  $Cr^{3+}$  não pode ser negligenciado devido à sua conversão viável a  $Cr^{6+}$ . Raja et al (2008) em estudos recentes sugerem que o cromo trivalente realmente produz danos as organelas celulares, DNA e proteínas e pode ser letal para os organismos sendo que este interfere no processo biológico dependendo o ambiente do ligante ao redor do complexo (RAJA e UNNI.NAIR, 2008).

Além de impactos ambientais, o descarte de efluentes industriais sem tratamento acarreta um impacto nos custos industriais, sendo que em diversos município a cobrança pelo tratamento ou coleta do efluente ocorre sobre parâmetros de volume, DQO (demanda química de oxigênio) e sólidos suspensos (MIGLINO e HARRINGTON, 1984).

O Decreto N°10631 de 25 abril 2014 do Município de Araraquara, que fixa a tarifa para o abastecimento de água, para coleta, afastamento e tratamento de esgoto, considera que a tarifa sobre o esgoto corresponde a 100% do volume de água consumida, sendo que se uma industrial gasta R\$ 1.000,00 em consumo de água este valor é dobrado e a indústria pagaria por volta de R\$ 2.000,00 (desconsiderando dos valores os gastos sobre os resíduos sólidos) (ARARAQUARA, 2014).

Como forma de incentivar o tratamento de efluentes, o Decreto N°10631 de 25 abril 2014 explicita em seu 4º Artigo que o esgoto ou efluente com volume acima de 200 m<sup>3</sup> pré tratado terá tarifa reduzida, conforme parâmetros matemático dispostas no Decreto, que considera o valor de DQO no efluente a ser descartado (ARARAQUARA, 2014).

Assim, considerando-se a toxicidade destes metais ao ecossistema e o os custos no descarte desses efluentes industriais, pesquisas de materiais capazes de reter esses metais são de grande importância para o desenvolvimento de métodos para a descontaminação ambiental de sistemas hídricos e efluentes industriais.

### **3.3. Métodos para remoção de íons metálicos de sistemas aquáticos e efluentes**

Vários métodos têm sido utilizados para a remoção de metais de soluções aquosas e efluentes incluindo bioacumulação, precipitação química, troca iônica, separação de membranas, adsorção, floculação, coagulação, eletrodeposição, etc. (LI, LIU, *et al.*, 2016)

A precipitação inorgânica é o tratamento mais usado para a remoção de metais dos sistemas aquáticos e efluentes, onde esse processo consiste na adição de um agente precipitante, que ao reagir com os íons metálicos precipita em espécie insolúvel. Essa técnica apresenta vantagens como baixo custo e simplicidade no processo, porém a produção excessiva de lodo de precipitados requer tratamento adicional e a longo prazo o descarte desses lodos gera impactos ambientais (BARAKAT, 2011).

O uso da filtração utilizando membrana tem recebido uma atenção atualmente, e dependendo do tamanho da partícula do contaminante inorgânico a ser removida há vários tipos de filtração por membranas, como ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa. Na filtração por membranas é utilizado membrana permeável para separar

metais pesados, macromoléculas e sólidos em suspensão de solução inorgânica com base no tamanho dos poros e no peso molecular dos compostos separadores, sendo essa de alta seletividade de separação tem como desvantagem os requisitos de alta energia envolvidas nesses processos (BARAKAT, 2011).

O método de adsorção são os mais populares devido ao seu fácil manuseio, uso em ampla faixa de pH, propriedades de regeneração, simplicidade e alta capacidade de ligação com os metais (MA, LIU, *et al.*, 2014) (LI, LIU, *et al.*, 2016). A eficiência desse método depende principalmente das características do adsorvente usado (por exemplo, morfologia da superfície, porosidade e grupos funcionais) (ALI, HAMAD, *et al.*, 2016).

Adsorventes produzidos a partir de resíduos agrícolas são usados recentemente como uma alternativa verde em relação aos métodos de adsorção convencionais (por exemplo, adsorventes à base de carvão ativado e sílica). Esses adsorventes verdes podem agregar valor aos resíduos agrícolas que, de outra forma, seriam queimados ou descartados no meio ambiente, contribuindo para redução no custo do adsorvente (KYZAS e KOSTOGLU, 2014)(ALI, HAMAD, *et al.*, 2016). Biochar é um exemplo de adsorvente verde derivado da pirólise de matéria orgânica que pode ser usado com sucesso para remover metais e poluentes orgânicos das águas residuais e efluentes (LEHMANN e JOSEPH, 2019) (PARK, OK, *et al.*, 2016).

### **3.4. Biochar: modificação para potencialização na retenção de metais potencialmente tóxicos**

O biochar é um subproduto da pirólise da matéria orgânica, que representa cerca de 25% em massa da biomassa (LEHMANN e JOSEPH, 2019), sendo essa matéria na maioria dos casos resíduos agrícolas, como bagaço de cana-de-açúcar (ZHOU, GAO, *et al.*, 2013), hastes de algodão (XIONG, SHIHONG, *et al.*, 2013); palha de arroz (QIAN, ZHAO e XU, 2013), entre outros detritos orgânicos.

O subproduto da pirólise da biomassa é rico em carbono estável e poros, em geral produzidos em temperaturas altas (300°C – 900°C), e este apresenta demasiadas estruturas aromáticas, bem organizadas com menor presença de N e O, grupos funcionais estes que devido a pirólise sofrem desidratação e desoxigenação (RAJAPAKSHA, CHEN, *et al.*, 2016).

Os parâmetros para o processo de pirólise, principalmente o tipo de biomassa e a temperatura do reator, são de suma importância para a qualidade do biochar, como avaliado no trabalho de Bueno (2017), havendo um aumento dos poros do material de  $1,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para  $473,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  com o aumento da temperatura de pirólise de  $250^\circ\text{C}$  a  $600^\circ\text{C}$ .

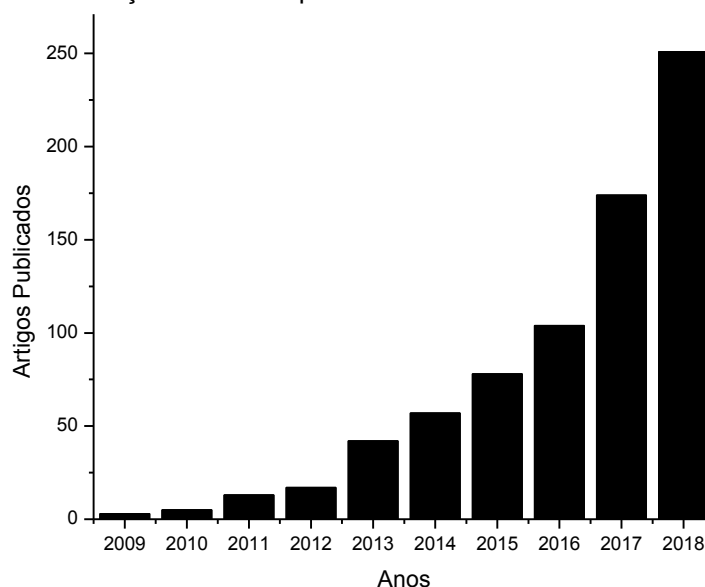
A composição química e física do biochar fornece uma excelente semelhança com compostos ricos em carbono, como o grafeno (JIN et al. 2018), e como eles também apresenta grande atividade para remoção de contaminantes através de interações químicas ou físicas (RAJAPAKSHA, CHEN, et al., 2016).

Apesar de todas as vantagens do biochar, sua eficiência de remoção de metal é geralmente menor que a eficiência dos métodos de adsorção convencionais por carvão ativado (KYZAS e KOSTOGLU, 2014). Essa menor capacidade de adsorção é atribuída a grupos funcionais superficiais insuficientes na superfície do biochar que, conseqüentemente, apresentam menor quantidade de sítios ativos (MA, LIU, et al., 2014)

Estudos relacionados à modificações e aplicações de biochars modificados são recentes. Os principais artigos foram publicados a partir de 2010, e o um tema tem aumentado exponencialmente nos últimos 10 anos, como ilustrado na Figura 1. Possíveis causas para esse aumento estejam relacionadas às vantagens que o biochar fornece em relação aos métodos terciários de tratamento de água, na remoção dessas substâncias tóxicas (AHMAD, RAJAPAKSHA, et al., 2014).

Os dados reportados foram obtidos no banco de dados do site “Web of Science”, de janeiro de 2009 a dezembro de 2018, pesquisando artigos que apresentam no título as palavras: biochar, adsorption or removal, metal e aqueous como tópico.

**Figura 1.** Distribuição anual (2009-2018) de artigos científicos sobre biochar como remediador ambiental na remoção de metais potencialmente tóxicos em sistemas aquosos



**Fonte:** Autoria própria

Dos 764 artigos sobre a adsorção de íons metálicos potencialmente tóxicos por biochar, apenas 10% envolve a modificação do biochar para aumento da capacidade de adsorção destes íons e 4% apresenta estudos com base em sistemas multielementar, mostrando assim uma discrepância entre o número de artigos publicados com base em sistemas monoelementares e multielementares.

Como resultado, a modificação do biochar surgiu como alternativa para aumentar a capacidade de adsorção e a seletividade do biochar para remoção de metais através da formação de novos grupos funcionais de superfície (MA, LIU, *et al.*, 2014) (YANG e JIANG, 2014).

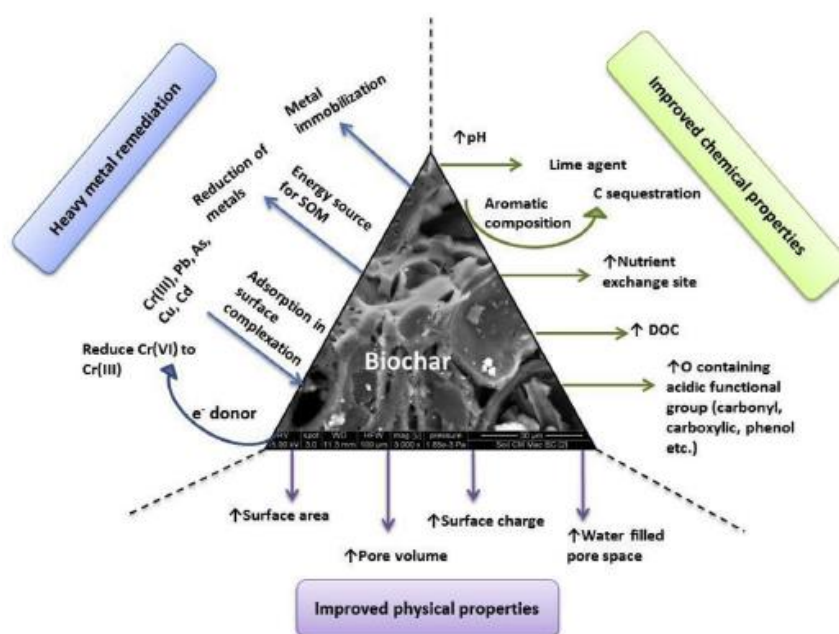
Há diversos métodos de modificação disponíveis, que estão bem descritos na literatura e que podem ser divididos em quatro categorias principais, ou seja, modificações químicas (JING, WANG, *et al.*, 2014; YANG e JIANG, 2014; MA, LIU, *et al.*, 2014), modificações físicas (FUNGO, GUERENA, *et al.*, 2014), impregnação com sorventes minerais (LIMA, BOATENG e KLASSON, 2010; LIMA, BOATENG e KLASSON, 2010); (RAJAPAKSHA, VITHANAGE, *et al.*, 2015) e modificações magnéticas (MOHAN, KUMAR, *et al.*, 2014; WANG, GAO, *et al.*, 2015).

Na modificação química diferentes reagentes podem ser utilizados para a produção de biochar com maior capacidade de remoção de contaminantes. A polietilenimina (MA, LIU, *et al.*, 2014) e o reagente de nitração (YANG e JIANG, 2014),

por exemplo, foram utilizados para ancorar grupos amino (-NH<sub>2</sub>) no biochar para remoção de Cr<sup>6+</sup> e Cu<sup>2+</sup>, respectivamente.

A modificação química do biochar melhora sua capacidade de sorção pois aumenta os locais de sorção e área de superfície, tornando a superfície do biochar mais propícia a atração eletrostática, complexação na superfície e / ou co-precipitação superficial, além de permitir maior afinidade de sorção através de interações mais fortes com grupos superficiais específicos, conforme descrito na Figura 2.

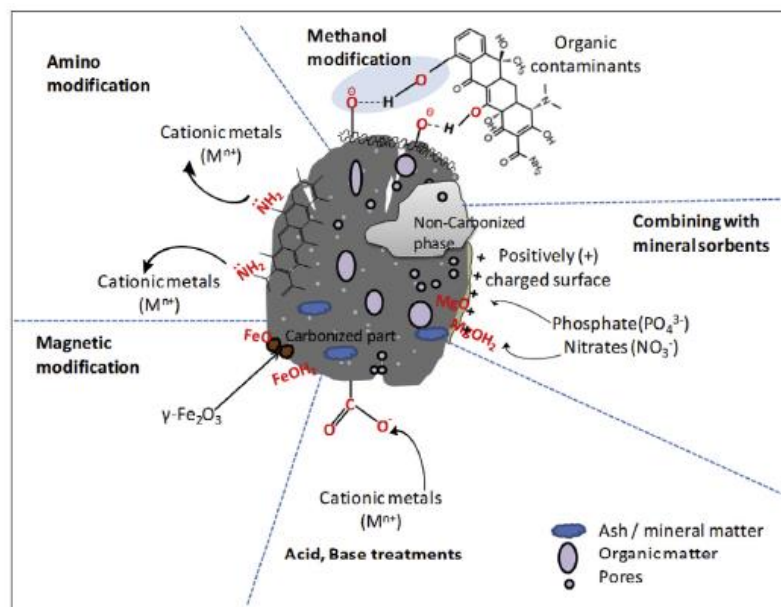
**Figura 2.** Atuação potencializada e os mecanismos do biochar modificado quimicamente



Fonte: Rajapaksha, 2014

A aplicação dos biochars modificados no tratamento aquático/efluente para remoção de contaminantes está concentrado principalmente em estudos, como mostrado na Figura 3, da adsorção de metais potencialmente tóxicos ( (XUE, GAO, *et al.*, 2012); (MA, LIU, *et al.*, 2014); (SAMSURI, SADEGH-ZADEH e SEH-BARDAN, 2013)), moléculas orgânicas (JUNG, BOATENG, *et al.*, 2015; LI, QU, *et al.*, 2014; JING, WANG, *et al.*, 2014) e gases poluentes (FUNGO, GUERENA, *et al.*, 2014; ZHANG, ZHANG, *et al.*, 2014 ;XIONG, SHIHONG, *et al.*, 2013), sempre visando o máximo de adsorção desses poluentes do ambiente em estudo.

**Figura 3.** Diagrama das modificações do biochar



**Fonte:** Rajapaksha, 2014

A modificação química proposta neste trabalho utilizando o tiocianato de potássio (KSCN), é interessante pois esta molécula contém enxofre atômico (S) e nitrogênio (N) em sua estrutura, que são bases moles e duras de Lewis, os quais possuem pares de elétrons livres que podem ser compartilhados. Assim, espécies metálicas podem ser adsorvidas através de quimissorção ou fissorção na molécula de isotiocianato. A base macia (S) e (N) dura, exibem forte capacidade de adsorção e seletividade para íons metálicos considerados ácidos duros e moles (ALFARRA, FRACKOWIAK e BEGUIN, 2004). Portanto, os íons metálicos podem se ligar ao isotiocianato por meio de complexação ou interação eletrostática.

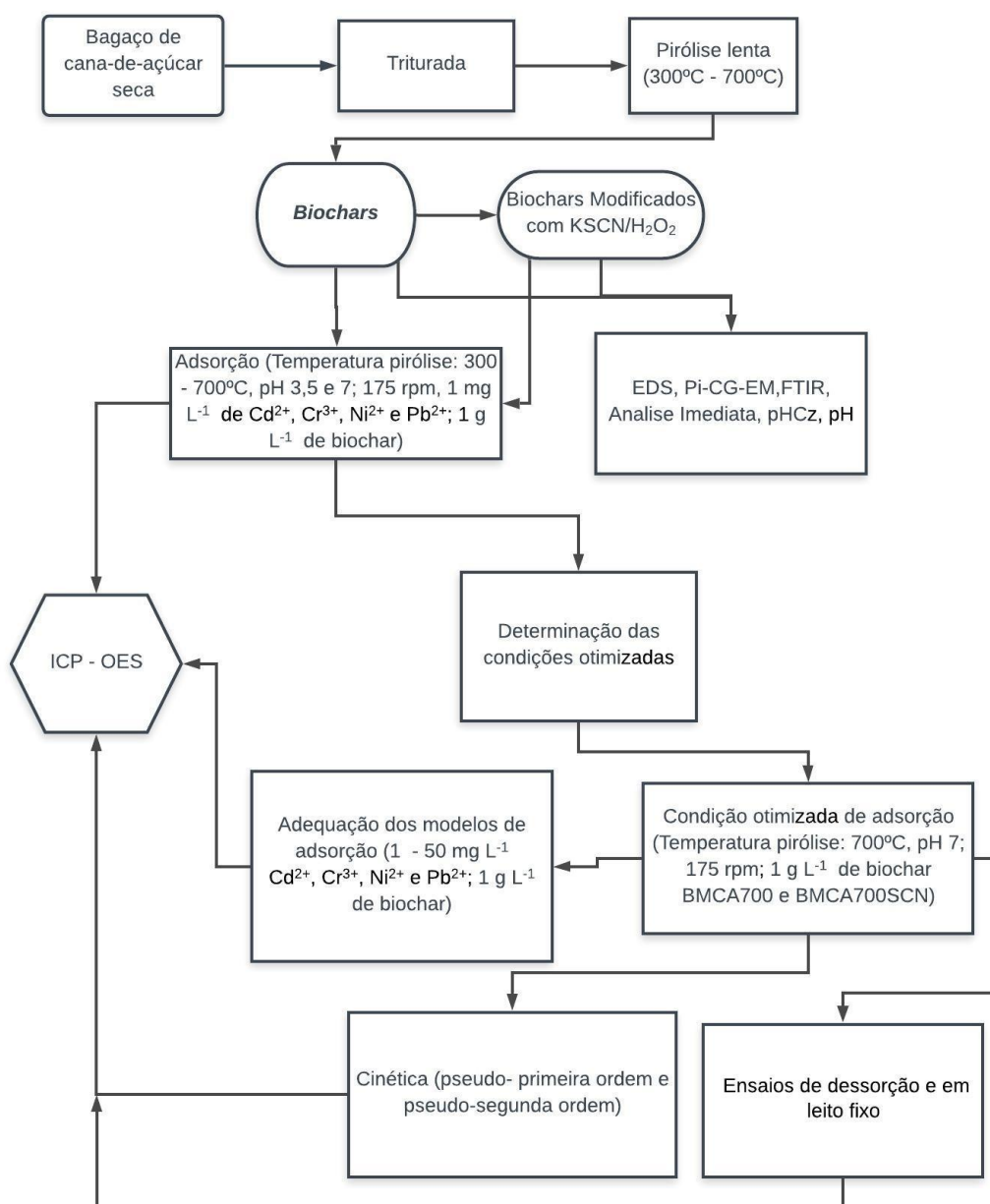
Assim, com o problema ambiental causado pelo crômio, chumbo, cádmio e níquel, e sendo esses ácidos duros ( $\text{Cr}^{3+}$ ), moles ( $\text{Cd}^{2+}$ ) e intermediários ( $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ ) o uso do biochar modificado com adição de grupos isotiocianato se mostra como uma alternativa promissora na descontaminação ambiental.

Neste contexto o trabalho proposto pretende desenvolver a modificação estrutural do biochar a partir do bagaço de cana-de-açúcar para adsorção de crômio, chumbo, cádmio e níquel em meio aquoso em sistemas mono e multielementar.

#### 4. METODOLOGIA

O trabalho consistiu de cinco etapas principais: (i) o preparo do biochar por pirólise lenta do bagaço de cana-de-açúcar em diferentes temperaturas; (ii) modificação química do biochar pela adição de grupos isotiocianato; (iii) caracterização dos materiais obtidos (iv) ensaios de adsorção multielementar e monoelementar de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  determinando-se os modelos cinéticos e modelos isotérmicos de adsorção e (v) estudos de dessorção/re-adsorção e em leito fixo. A Figura 4 apresenta um panorama do trabalho.

**Figura 4.** Fluxograma dos procedimentos experimentais utilizando neste trabalho



Fonte: Autoria própria

#### 4.1. Preparo das amostras

A biomassa (bagaço de cana-de-açúcar, espécie *Saccharum spp*) para a produção do biochar, foi inicialmente lavada com água da torneira, seca em estufa a 80 °C por 12h e depois triturada em um moinho de facas tipo Willye (NL -226-02 – New Lab) com rotação fixa de 1730 rpm, e a amostra designada com a sigla BMCA (biomassa de cana de açúcar). Após a moagem, a biomassa do bagaço de cana de açúcar foi peneirada numa peneira de malha de 65 mesh (0,210 mm de abertura) para padronização o tamanho das partículas, visto que o tamanho das partículas de biomassa interfere significativamente no rendimento da produção do biochar (DEMIRBAS, 2004).

#### 4.2. Condições de pirólise da amostra BMCA

A pirólise da amostra de BMCA foi realizada utilizando um forno mufla modelo 1800 3P (EDG), com controlador microprocessador modelo EDGCON-3P para ciclos completos de rampas, patamares e resfriamentos. A pirólise da amostra BMCA foi realizada num reator anular de aço inoxidável de 9,0 cm de diâmetro interno e 12,5 cm de comprimento (0,82 cm<sup>3</sup>).

Os biochars foram obtidos por 5 diferentes temperaturas: 300°C, 400°C, 500°C, 600°C e 700°C, sendo esses designados pelas siglas BMCA300, BMCA400, BMCA500, BMCA600 e BMCA700. Na pirólise das amostras, o aquecimento ocorreu de forma lenta, num regime de 5°C min<sup>-1</sup>, pois em regime lento o rendimento é de aproximadamente 35% de porção sólida em comparação aos 10% obtidos em pirólise rápida (> 5°C min<sup>-1</sup>) (BEN e RAGAUSKAS, 2013). Após atingir a temperatura programada, a amostra permaneceu em pirólise por 120 minutos em temperatura constante (MONTERO, MONTEIRO, *et al.*, 2018).

Seguidamente, as amostras foram resfriadas por 12 horas a temperatura ambiente, peneiradas novamente em malha de 65 mesh (0,210 mm de abertura), pesadas e suas massas registradas para os cálculos de rendimento na produção do biochar.

### 4.3. Modificação química dos biochar utilizando tiocianato de potássio (KSCN)

A modificação química das amostras BMCA300, BMCA400, BMCA500, BMCA600 e BMCA700 foi desenvolvida com base em estudos de tiocianação de aminas aromáticas (KHALILI, 2016). Para a reação de modificação, 20 g de amostra de biochar foi transferida para 400 mL de solução de tiocianato de potássio (1 mol) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (400 mmol). Esta solução foi agitada a 175 rpm por 24 horas a 25°C.

Após a reação, o biochar modificado foi lavado com água destilada, filtrado a vácuo e seco em estufa a 70°C por 6 horas. Após a secagem o biochar tratado teve sua massa mensurada para os cálculos de rendimento mássico.

Os produtos obtidos a 300, 400, 500, 600 e 700°C foram designados pelas siglas BMCA300SCN, BMCA400SCN, BMCA500SCN, BMCA600SCN e BMCA700SCN, respectivamente.

### 4.4. Rendimento mássico da biomassa pirolisada

O rendimento dos produtos pirolisados e dos biochar modificados foram calculados a partir da Equação 1, onde a partir das massas iniciais antes dos processos (massa da biomassa e massa do biochar sem modificação) e com as massas finais pós os processos (pirolise e modificação química) foi calculado o rendimento.

$$R_b = 100 \times \left( \frac{m_f}{m_i} \right) \quad \text{Equação (1)}$$

Sendo:

R<sub>b</sub> = rendimento dos produtos pirolisados ou dos *biochar* modificados (%)

m<sub>i</sub> = massa inicial antes dos processos (g)

m<sub>f</sub> = massa final após os processos (g)

### 4.5. Potencial hidrogeniônico

O potencial hidrogeniônico (pH) dos diferentes biochars sem modificação e modificados foram obtidos segundo o método proposto pelo *International Biochar*

*Initiative* (IBI,2015). Este método consiste na mistura de uma suspensão sólido: líquido na relação 1:20 ( $m v^{-1}$ ) com tempo de residência de 90 minutos, entre a massa de biochar e volume de água destilada, seguida da imersão de um eletrodo na suspensão para determinação do pH do biochar. Todas as amostras foram filtradas antes da aferição por uma membrana de 0,45  $\mu m$ .

#### **4.6. Determinação do pH de carga zero**

Para a determinação do pH de carga zero dos biochars sem modificação e modificados foram utilizadas soluções de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> e HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> para ajustar o pH entre 2 a 12 das suspensões contendo 50 mL de água deionizada e 50 mg dos biochars. As suspensões com diferentes valores de pH foram colocadas em um shaker a 25°C com agitação constante a 175 rpm.

Após 24 horas, os pH das suspensões foram novamente aferidos, e a variação determinada ( $\Delta pH = pH_{final} - pH_{inicial}$ ), para a construção do gráfico de  $\Delta pH$  versus  $pH_{inicial}$ . O pH no qual a curva cruza o eixo horizontal é denominado como o pH de carga zero, isto é, onde o biochar apresenta uma igualdade entre a quantidade de cargas negativas e cargas positivas em sua superfície (MONTERO, *et al.*, 2018).

#### **4.7. Espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X (EDS)**

Os materiais foram caracterizados quanto à sua informação qualitativa de composição realizada por meio da espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As análises de EDS foram feitas utilizando um detector Hyper SD Dry de raios-X acoplado ao equipamento Analytical Scanning Electron Microscope - JEOL JSM-6010LA

As amostras foram colocadas numa fita de carbono e em seguidas metalizadas utilizando um metalizador Denton Vacuum Desk V, onde este pelo processo de sputtering deposita sobre as amostras uma fina camada de 10 nm de ouro (Au) e paládio (Pd), com a finalidade de melhorar a condutividade da superfície das amostras e como consequência gerar melhores imagens do material.

Para a quantificação de C, N, O e S aplicou-se um potencial de aceleração de 10 kV nas resoluções entre 5 e 10  $\mu m$ , sendo realizadas análises pontuais e total das áreas selecionadas das amostras na ampliação de 3500x.

#### **4.8. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

As amostras sem e com modificação (sem nenhum pré-tratamento) foram caracterizadas quanto aos grupos funcionais presentes em sua superfície, sendo utilizado um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 65. Todos os espectros de FTIR foram coletados na região espectral compreendida entre 4000 e 650  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando 4  $\text{cm}^{-1}$  de resolução espectral e 32 scans  $\text{s}^{-1}$  de varredura usando a técnica de reflexão total atenuada (ATR).

#### **4.9. Pirólise acoplada a cromatografia gasosa e espectrometria de massa (Pi-CG-EM)**

Pirólise acoplada a cromatografia gasosa e espectrometria de massa é uma ferramenta analítica muito utilizada na análise de matérias macromoleculares e é amplamente aplicado aos estudos de proteínas, polímeros e matéria orgânica complexa (GALLOIS, TEMPLIER e DERENNE, 2007).

Nas análises por Pi-CG-EM, durante a pirólise as moléculas grandes clivam em suas ligações mais fracas, gerando assim fragmentos moleculares menores e mais voláteis. Esses fragmentos são separados então por cromatografia gasosa e analisados por espectrometria de massa, onde os dados gerados podem ser usados como impressão digital para comprovar as características do material ou para se obter informações estruturais (HALKET e ZAIKIN, 2006).

A pirólise acoplada a cromatografia gasosa e espectrometria de massa foi realizada com um sistema integrado consistindo de um pirolisador de filamento aquecido (CDS Pyroprobe 5150) equipado com uma sonda de platina e um suporte de amostra de tubo de quartzo, um cromatógrafo de gás capilar (Varian 450) equipado com uma coluna SPB-5 de fase ligada 5% polidifenil/95% poliidimetilsiloxano (30 m comprimento x 0,25 mm diâmetro interno, 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura de filme) (Sigma-Aldrich) e um espectrômetro de massa íon trap (Varian 220 –MS).

O instrumento Pi-CG-EM foi operado sob as condições: pirólise a 600°C por 5s com a interface Pi-CG a 150°C; cromatografia em fase gasosa de 50 a 280°C a 10°C  $\text{min}^{-1}$ , fluxo de hélio 1  $\text{mL min}^{-1}$ , split 1:120, injetor a 250°C e linha de transferência

CG/EM a 220°C; os espectros de massa foram adquiridos a 70 eV usando um analisador de *íon trap*, a 1 scans s<sup>-1</sup> entre 40 a 350 m/z com o software MS Data Review Version 6.9.2. (CHIAVARI e GALLETTI, 1992). Cerca de 3 mg de cada *biochar* foi adicionada no tubo de amostra de quartzo, onde as extremidades foram preenchidas com lã de quartzo.

Os fragmentos de pirólise foram identificados a partir dos espectros de massa obtidos e comparados com a biblioteca espectral da plataforma da *National Institute of Standards and Technology* (NIST).

#### **4.10. Análise imediata pela técnica termogravimétrica**

A análise imediata é amplamente utilizada para determinar a umidade, a matéria volátil (VM), o carbono fixo (FC) e o teor de cinzas dos biochars. Amostras de 10 mg foram introduzidas em cadinhos de alumina no aparelho SDT TG-DTA 2960 simultâneo da TA Instruments.

O método termogravimétrico foi iniciado em temperatura ambiente e aquecido até 110° C, com taxa de aquecimento de 50°C min<sup>-1</sup> em atmosfera de CO<sub>2</sub> com vazão de 110 mL / min e isoterma de 15 min em atmosfera de CO<sub>2</sub> para determinação da % de umidade do material, seguido de um aquecimento em atmosfera de CO<sub>2</sub> de 110°C a 600° C com taxa de aquecimento de 50 °C min<sup>-1</sup>, isotérmica por 30 min em atmosfera de CO<sub>2</sub> para quantificação da % de material volátil e isotérmica por 30 min em ar sintético com vazão de 110 mL / min para determinação da % de carbono fixo dos materiais (TORQUATO, CRNKOVIC, *et al.*, 2017). A % de cinzas foi determinando subtraindo de 100% o somatório das % de umidade, material volátil e carbono fixo.

#### **4.11. Ensaio de adsorção multielementar (Cd<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>) em diferentes pH**

Os estudos do efeito de pH 3, 5 e 7 na adsorção dos metais Cd<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> foi realizado pelas análises de especiação obtidas no software Visual MINTEQ 3.1 e ensaios de adsorção nas amostras sem e com modificação. Em batelada os testes foram realizados em duplicatas, adicionando a 100 mL da solução multielementar de 1 mg L<sup>-1</sup> de cada metal, uma massa de 100 mg de amostra de biochar. A suspensão foi mantida em agitação a 175 rpm por 24 horas a 25°C. Durante

esse período, foram coletadas alíquotas de 2 mL no tempo inicial de 0 minutos e no tempo final após 24 horas.

Após a retirada das alíquotas estas foram filtradas em filtros de 0,45 µm e analisadas utilizando um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, marca Varian modelo 720 (ICP – OES).

A capacidade de adsorção dos biochars foi calculado a partir da Equação 2.

$$Q_e = V \times \left( \frac{C_i - C_f}{m} \right) \quad \text{Equação (2)}$$

Sendo:

$Q_e$  = capacidade de adsorção do biochar (mg g<sup>-1</sup>)

$c_i$  = concentração inicial do metal (mg L<sup>-1</sup>)

$c_f$  = concentração final do metal (mg L<sup>-1</sup>)

$v$  = volume da suspensão (L)

$m$  = massa do adsorvente (g)

#### **4.12. Estudo cinético da adsorção monoelementar e multielementar (Cd<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>)**

O estudo cinético traz informação importante sobre os mecanismos e a eficácia da adsorção em estudo, demonstrando os processos de controle da taxa de adsorção (MONTERO, *et al.*, 2018).

Análises da cinética de adsorção foram realizados em enlermeyer contendo 100 mg de BCMA700 / BCMA700SCN com 100 mL da solução mono ou multielementar de 50 mg L<sup>-1</sup> (Cd<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup>) a pH 7. As suspensões foram agitadas a 175 rpm por 300 minutos. Alíquotas (2 mL) foram coletadas aos 0, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240 e 300 min e filtradas com filtros de seringa de celulose de 0,45 µm. Os metais Cd<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup> no filtrado foram quantificados por ICP-OES.

Os estudos cinéticos de adsorção fornecem informações importantes sobre a taxa de remoção do soluto da solução aquosa. A cinética de adsorção depende das características físicas e químicas do adsorvato e adsorvente, e condições experimentais como pH, temperatura de pirólise, etc. (MONTERO, MONTEIRO, *et al.*, 2018).

Modelos teóricos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foram utilizados para descrever os mecanismos de sorção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  nos biochar com e sem modificação, em sistemas mono e multielementares. Os modelos cinéticos linearizados de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem são descritos pelas Equações 3 e 4, respectivamente:

$$\log(Q_e - q_t) = \log Q_e - \left(\frac{k_1}{2,303}\right) \cdot t \quad \text{Equação (3)}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad \text{Equação (4)}$$

onde  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $k_2$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) é a constante da taxa de adsorção da pseudo-primeira ordem e da pseudo-segunda ordem, respectivamente,  $Q_e$  é a capacidade de adsorção do biochar ( $\text{mg g}^{-1}$ ) (Equação 2),  $q_t$  é a capacidade de adsorção no momento  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $t$  é o tempo (min).

#### 4.13. Estudo da adequação das isothermas de adsorção multielementar e monoelementar

Os estudos da adequação das isothermas de adsorção foram realizadas através da adição de 100 mg de BCMA700 ou BCMA700SCN em 100 mL de soluções multielementar e monoelementar de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , nas concentrações variando de 1 a 50  $\text{mg L}^{-1}$  a pH 7 e 25°C. As suspensões foram agitadas a 175 rpm por 300 min. Alíquotas (2 mL) foram retiradas no tempo inicial 0 min e após 5 horas, filtradas com filtros de seringa de celulose de 0,45  $\mu\text{m}$ . Os metais no filtrado foram quantificados por ICP-OES.

Os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Dubinin- Radushkevich foram utilizados para descrever o comportamento de adsorção das amostras de biochar nos sistemas mono e multielementares ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ ) antes e depois da modificação. Os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Dubinin- Radushkevich são descritos pelas equações 5, 6, 7 e 8, respectivamente:

$$\text{Langmuir: } Q_e = \frac{K_L q_{\max} C_e}{1 + b C_e} \quad \text{Equação (5)}$$

$$\text{Freundlich: } Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad \text{Equação (6)}$$

$$\text{Sips: } Q_e = \frac{K_q q_{\max} C_e^n}{1 + K_q C_e^n} \quad \text{Equação (7)}$$

$$\text{Dubinin- Radushkevich : } Q_e = Q_s e^{(-\beta [RT \ln(1 + \frac{1}{C_e})]^2)} \quad \text{Equação (8)}$$

onde  $K_L$ ,  $K_f$  e  $K_q$  são a constante de ligação de Langmuir relacionada às energias de interação ( $L \text{ mg}^{-1}$ ), a constante de Freundlich relacionada à capacidade de adsorção relativa do adsorvente, e constante de equilíbrio da reação de adsorção, respectivamente (MA, LIU, *et al.*, 2014) ;  $q_{\max}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente,  $C_e$  a concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $n/n$  é a constante da intensidade de adsorção (Freundlich / Sips) (MONTERO, MONTEIRO, *et al.*, 2018). O modelo de Dubinin- Radushkevich apresenta em sua equação  $Q_s$  que é a constante de Dubinin- Radushkevich ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $\beta$  que está relacionado a energia livre de adsorção  $E$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) por molécula de adsorvato no momento da transferência da fase líquida para a superfície do sólido sendo determinada pela razão  $E = 1/2\sqrt{2\beta}$  (HU e ZHANG, 2019).

#### 4.14. Influência da capacidade de troca iônica e precipitação na adsorção de $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$

Como forma de investigar a influência da capacidade de troca iônica e precipitação na adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , 100 mg de BCMA700 ou BCMA700SCN em 100 mL de solução multielementar de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , na concentração de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  a pH 7, se manteve sob agitação a 175 rpm por 5 h. Para controle amostras sem metais foram preparadas nas mesmas condições.

Foram retiradas alíquotas no tempo inicial e após 5 horas, filtradas com filtros de seringa de celulose de  $0,45 \mu\text{m}$  e estas analisadas por ICP-OES para Ca, Mg, K, P,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  (PENIDO, MELO, *et al.*, 2019).

#### 4.15. Estudo de dessorção e re-adsorção

Experimentos de dessorção e re-adsorção foram realizados para analisar se a adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  no biochar sem e com modificação é reversível ou irreversível. Os testes foram realizados adicionando 100 mg de BCMA700 ou BCMA700SCN a 100 mL de soluções multielementares ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ ) na concentração de  $1 \text{ mg L}^{-1}$ . As suspensões foram ajustadas para pH 7 e agitadas a 175 rpm por 300 min a  $25^\circ\text{C}$ .

Após a adsorção, as amostras de biochar foram recuperadas por filtração a vácuo e secas a temperatura de  $25^\circ\text{C}$ . Posteriormente, a dessorção foi realizada adicionando 100 mL de uma solução de  $\text{HNO}_3$  a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  aos biochars secos, conforme descrito por KOŁODYŃSKA, KRUKOWSKA e THOMAS (2017). As suspensões foram agitadas a 175 rpm por 300 minutos e alíquotas foram retiradas no tempo inicial e após 300 minutos. As alíquotas foram filtradas através de membranas de  $0,45 \mu\text{m}$  e os metais quantificados por ICP-OES. Os ciclos de dessorção e re-adsorção foram realizados em 3 ciclos, conforme metodologia descrita anteriormente.

#### 4.16. Experimentos de adsorção multielementar em coluna de leito fixo

Os ensaios de adsorção em coluna de leito fixo foram realizados com as amostras de BCMA700 e BCMA700SCN, empacotados em uma coluna de vidro com 3 cm de comprimento e 2,0 cm de diâmetro. Aproximadamente 2,3 g de BCMA700 ou BCMA700SCN foram empacotados em colunas separadas. Um 1 L da solução de alimentação contendo  $5 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  a pH 7 foi bombeada na coluna por uma bomba peristáltica (Milão, Brasil) com vazão de  $3,2 \text{ mL min}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ . Alíquotas de efluente de 2 mL foram coletadas em intervalos de tempos determinados e analisadas por ICP OES.

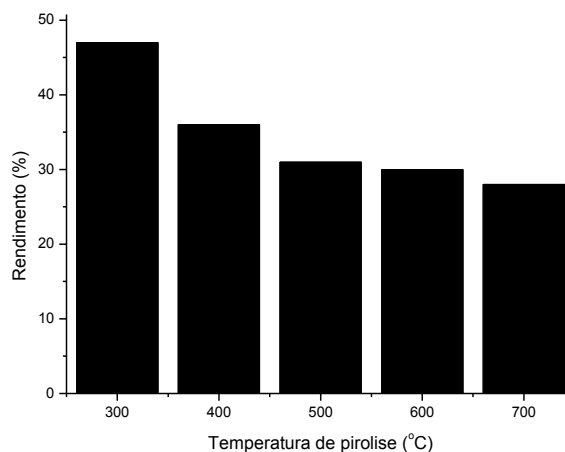
### 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 5.1. Rendimento mássico da produção do biochar

Observa-se na Figura 5, que o biochar produzido a partir de BMCA apresenta um decréscimo no rendimento de produção, da menor temperatura de pirólise para a

maior. A partir dos valores de rendimento, percebe-se que a pirólise em um reator anular é um processo que apresenta um rendimento mássico considerável sendo uma via significativa por não utilizar gás nitrogênio.

**Figura 5.** Rendimento mássico na produção dos biochar da biomassa do bagaço de cana



**Fonte:** Autoria própria

O rendimento mássico na pirólise da biomassa do bagaço da cana de açúcar é influenciado em grande parte pelos componentes presente na estrutura da biomassa: celulose, hemicelulose e lignina. A decomposição da hemicelulose ocorre entre 200 e 300°C, seguido da decomposição da celulose entre 200 e 500°C e da lignina em 200 e 600°C, sendo classificado esse processo de decomposição primária, sendo nessa etapa que ocorreu a maior degradação de biomassa (RANGABHASHIYAM e BALASUBRAMANIAN, 2019). Acima de 600°C o processo de pirólise é denominado decomposição secundária onde com o aumento da temperatura do processo, reações secundárias ocorrem dentro da matriz sólida (RANGABHASHIYAM e BALASUBRAMANIAN, 2019).

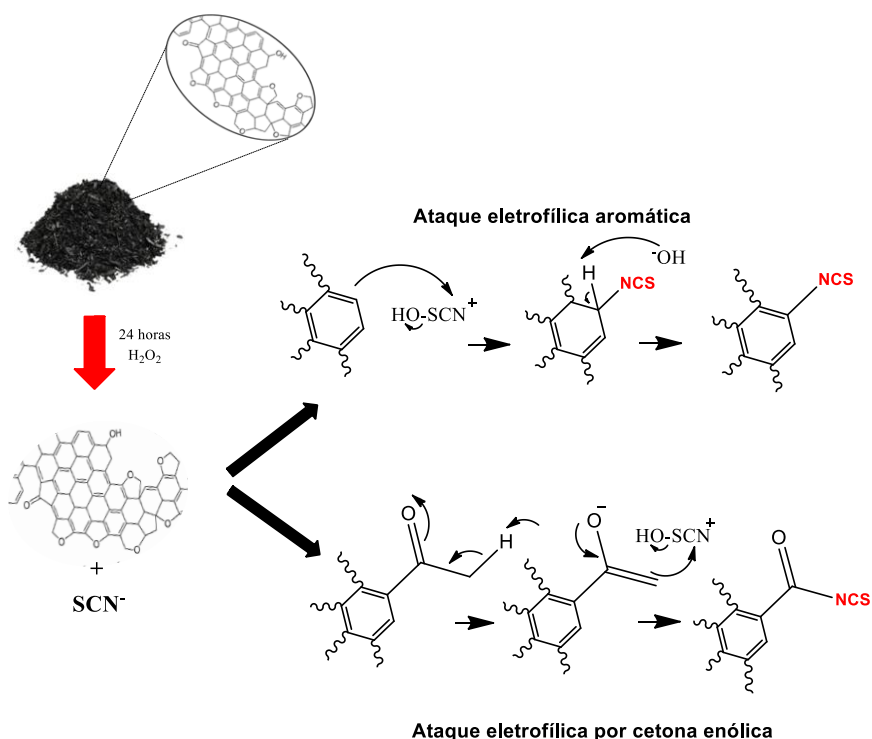
Em pirólise acima de 600°C reações secundárias ocorrem na fase de vapor ou na fase sólido, sendo predominante a formação de gases com mínima de biochar (RANGABHASHIYAM e BALASUBRAMANIAN, 2019), e as amostras tendem a estabilizar o rendimento de produção, onde, portanto, a temperatura de pirólise não é mais um parâmetro significativo no rendimento mássico.

## 5.2. Modificação química dos biochar por adição de grupos isotiocianato

A partícula de biochar é constituída principalmente por moléculas aromáticas e grupos oxigenados, que se acomoda superficialmente no material, nas formas de ácidos carboxílicos, fenóis e lactonas. Já a molécula do ligante isotiocianato (NCS), apresenta átomo de nitrogênio e enxofre, elementos estes que apresentam pares de elétrons não ligantes, podendo se comportar como base de Lewis e complexar com as espécies metálicas.

A funcionalização do material, demonstrada na Figura 6, apresenta uma possível reação de substituição eletrofílica, onde eventualmente o eletrófilo ( $^+SCN-OH$ ) é atacado por areno / cetona enolizável presente na superfície do biochar, ocorrendo assim a modificação da superfície.

**Figura 6.** Mecanismos de reação entre o biochar e o íon tiocianato



**Fonte:** Autoria própria

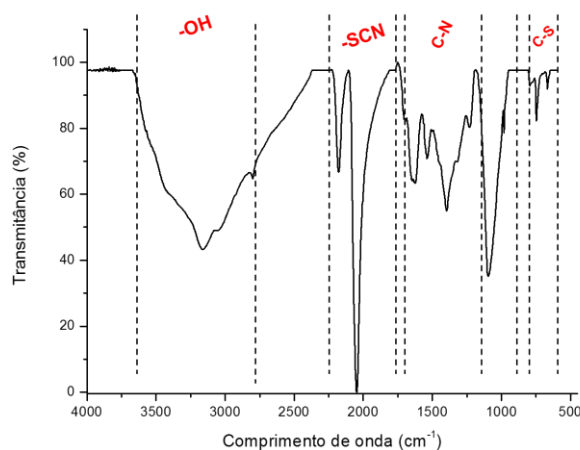
Ambas hipóteses de reação começam na ativação pelo peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) que gera  $(SCN-OH)^+$  e produz assim o cátion  $-SCN^+$ . Na substituição eletrofílica aromática/ cetona enólica, este eletrófilo é atacado por grupos aromáticos / cetona

enólica presente no biochar, modificando assim o material e adicionando grupamentos isoticianatos na superfície do biochar.

Observando os espectros de FTIR na Figura 9 da Seção 5.6, percebe-se que as bandas entre  $1104 - 1166 \text{ cm}^{-1}$  relacionadas as bandas do estiramento axial da ligação  $-\text{CO}$  de compostos fenólicos, apresenta uma modificação em sua banda na comparação entre as amostras com e sem modificação, sendo evidências que o mecanismo de modificação do biochar esteja relacionado com a substituição eletrofílica aromática. A técnica de Pi-CG-EM também confirma a substituição eletrofílica aromática quando se realiza a retróssíntese do anel 1,3-tiazolidina-2-tiona da molécula 6- (1,1-dimetil-tioureido) benzotiazole - 2 (3H) -tiona, tópico discutido com maior detalhe na Seção 5.7.

Para confirmar a hipótese da formação de  $(\text{OH}-\text{SCN})^+$ , retirou uma amostra da reação e isolou-se um precipitado amarelo após a filtração do biochar da solução. O espectro de infravermelho desse precipitado amarelo, demonstrado na Figura 7, mostra bandas características de tiocianato ( $-\text{SCN}$ ) entre  $2054$  e  $2186 \text{ cm}^{-1}$  e grupo hidroxila ( $-\text{OH}$ ) em  $3178 \text{ cm}^{-1}$

**Figura 7.** Espectro de FTIR do precipitado amarelo de  $\text{HO}-\text{SCN}$



**Fonte:** Autoria própria

Toda discussão acima sobre a modificação química dos biochar por adição de grupos isoticianatos foi confirmada e corroboram com as técnicas analíticas de caracterização utilizadas e sequencialmente apresentadas neste trabalho.

### 5.3. Influência da temperatura de pirólise e da modificação química no pH das amostras

Da mesma maneira que o rendimento altera com o aumento da temperatura de pirólise, o pH do biochar também varia com temperatura de pirólise. Assim, analisando a Tabela 1, com o aumento da temperatura de pirólise, temos também um aumento no pH das amostras de biochars produzidas. Isto ocorre por que o aumento na temperatura de pirólise contribui para uma maior perda de grupos funcionais ácidos (ácidos carboxílicos, fenóis e lactonas), e o aumento da basicidade da solução aquosa, devido a maior concentração de grupos funcionais básicos na superfície do material, tais como cetonas, carbonatos, pirenos e cromenos (RANGABHASHIYAM e BALASUBRAMANIAN, 2019).

**Tabela 1.** Efeito da temperatura de pirólise e da modificação química no pH de *biochar* da biomassa de bagaço de cana de açúcar

Temperatura de pirólise (°C)	pH	
	Biochar Sem modificação	Biochar modificado
300	5,5	5,2
400	6,4	7,3
500	6,8	7,5
600	7,1	7,6
700	10,2	7,7

Quanto ao pH das amostras de biochars modificados na Tabela 1, se observa que para a amostra de biochar sem e com modificação a 300°C os valores de pH estão próximos, quanto que para as demais amostras os valores de pH tendem a permanecer dentro do intervalo entre 7,33 - 7,72.

### 5.4. Influência da temperatura de pirólise e da modificação no pH do ponto de carga zero (pH<sub>cz</sub>)

O pH afeta diretamente no processo de adsorção, de maneira que esse determina o grau de distribuição das cargas na superfície do adsorvente. Dessa forma, o estudo do pH de carga zero é necessário para se compreender como é a interação eletrostática entre o adsorvente e o adsorvato, sendo que a carga do adsorvente e do

adsorvato devem ser opostas para que haja uma maior interação eletrostática entre ambos (NASCIMENTO, LIMA, *et al.*, 2014).

O pH do ponto de carga zero ( $pH_{pzc}$ ) é o ponto onde o pH abaixo desse valor a superfície do adsorvente é positivo, enquanto que acima do valor do  $pH_{pzc}$  é negativa. Assim, analisando a Tabela 2 obtida a partir dos gráficos de  $\Delta pH$  versus  $pH_{inicial}$ , é possível observar que as amostras BMCA300, BMCA300SCN, BMCA500SCN, BMCA600SCN e BMCA700SCN apresentam  $pH_{pzc}$  com valores próximos de 6, sendo que em  $pH < 6$  a superfície das amostras se encontram carregadas positivamente e em  $pH > 6$  carregadas negativamente. Quanto as amostras BMCA400, BMCA500, BMCA600, BMCA700 e BMCA400SCN apresentam  $pH_{pzc}$  de valores próximos de 7,5, sendo que em  $pH < 8$  a superfície das amostras se encontram carregadas positivamente e em  $pH > 8$  carregadas negativamente.

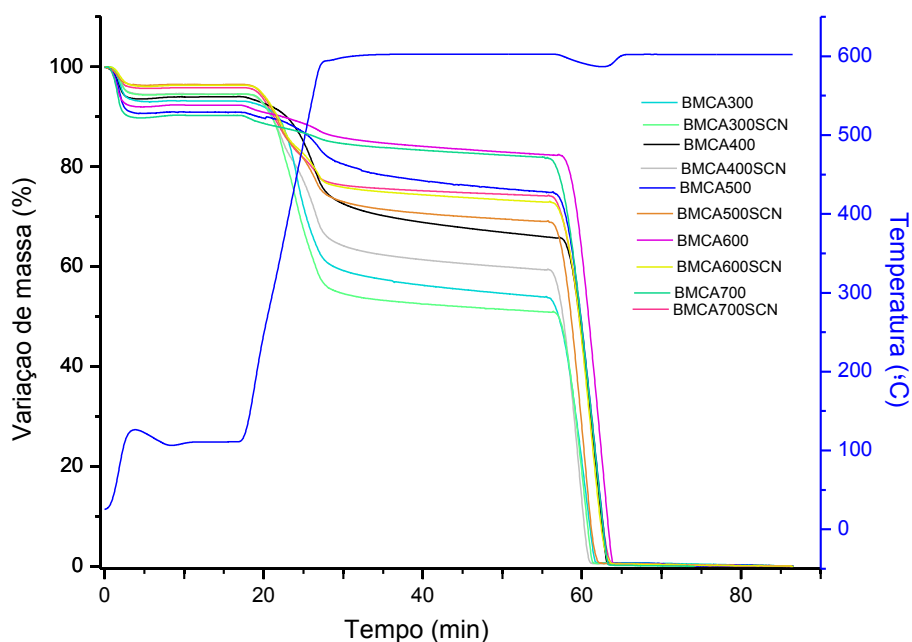
**Tabela 2.** Ponto de carga zero determinados para as amostras de biochar sem modificação e biochar modificado quimicamente

Temperatura de pirólise (°C)	pH	
	Biochar sem modificação	Biochar modificado
<b>300</b>	6	5,5
<b>400</b>	7	7,25
<b>500</b>	8	6
<b>600</b>	7,75	6,25
<b>700</b>	7,5	6,35

### 5.5. Análise imediata

A Figura 8, apresenta as curvas termogravimétricas utilizadas para a obtenção dos resultados da análise imediata de BMCA300, BMCA400, BMCA500, BMCA600, BMCA700, BMCA300SCN, BMCA400SCN, BMCA500SCN, BMCA600SCN e BMCA700SCN. A partir da sequência de aquecimento, é possível a quantificação de umidade, matéria volátil, carbono fixo e cinzas de forma significativa em tempos curtos em comparação com o método convencional (TORQUATO, CRNKOVIC, *et al.*, 2017).

**Figura 8.** Análise imediata das amostras de biochar normal e modificados usando método termogravimétrico.



**Fonte:** Autoria própria

Este método forneceu perfis termogravimétricos específicos para cada amostra, demonstrando claramente as diferenças de composição entre elas, principalmente quando se compara as amostras sem e com modificação (TORQUATO, CRNKOVIC, *et al.*, 2017)

Na Tabela 3, são apresentadas as porcentagem de umidade, matéria volátil, carbono fixo e cinzas das amostras de biochar normal e modificado.

**Tabela 3.** Porcentagem de umidade, carbono volátil, carbono fixo e cinzas obtidos das amostras de biochar normal e modificados usando o método termogravimétrico.

<b>Amostras</b>	<b>% Umidade</b>	<b>% Voláteis</b>	<b>% Carbono Fixo</b>	<b>% Cinzas</b>
<b>BMCA300</b>	6,87	37,46	51,54	4,13
<b>BMCA300SCN</b>	6,93	36,42	53,86	2,79
<b>BMCA400</b>	5,78	26,67	62,98	4,57
<b>BMCA400SCN</b>	5,18	32,22	58,68	3,92
<b>BMCA500</b>	8,84	14,09	74,18	2,89
<b>BMCA500SCN</b>	3,42	25,20	67,26	4,12
<b>BMCA600</b>	7,44	8,02	80,91	3,63
<b>BMCA600SCN</b>	3,73	21,84	74,39	0,04
<b>BMCA700</b>	9,28	2,34	83,94	4,44
<b>BMCA700SCN</b>	3,98	19,60	71,13	5,30

Analisando os dados de umidade na Tabela 3, observa-se uma variação nas amostras de biochar sem modificação entre 5,78 – 9,28%, sendo nas amostras de biochar modificado essa variação menor, entre 3,42 – 6,93%. Essa diminuição da umidade dentre as amostras modificadas, mostra que a adição de grupos isotiocianato possivelmente desobstruiu poros dos biochars sem modificação que estavam preenchidos com moléculas de água, tornando estes disponíveis para a adsorção (KLIEVE e SEMMENS, 1980).

O aumento de carbono fixo entre as amostras BMCA300, BMCA400, BMCA500, BMCA600 e BMCA700 é diretamente proporcional ao aumento da temperatura de pirólise, devido ao aumento nas concentrações de matéria volátil liberada da biomassa de cana-de-açúcar com o aumento de temperatura da pirólise e gerando uma matriz de carbonos rígidos e amorfos (CROMBIE, MASEK, *et al.*, 2013).

Comparando o teor de material volátil das amostras de biochar sem modificação, percebe-se que os valores são inversamente proporcionais ao aumento da temperatura de pirólise. Devido ao aumento relativo da perda de matéria volátil da biomassa com o aumento da temperatura, também a proporção de carbonos aromáticos no biochar aumenta, pois ocorre a perda inicialmente de água, seguido de hidrocarbonetos, H<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub> e da conversão de grupos alquila a arila por mecanismos de desidratação, descarboxilação, aromatização, condensação intramolecular e polimerização (LIU, JIANG e YU, 2015).

As amostras BMCA400SCN, BMCA500SCN, BMCA600SCN e BMCA700SCN apresentaram um teor de material volátil maior, tendo um aumento entre 17,2% e 88,1% em comparação com as amostras de biochar não modificado, sendo esse aumento diretamente proporcional a temperatura de pirólise. O carbono fixo das amostras modificadas é menor em comparação as amostras BMCA400, BMCA500, BMCA600 e BMCA700, variando entre -4,3% e -15,3%, sendo esse aumento diretamente proporcional a temperatura de pirólise. Tanto o aumento do material e volátil e a diminuição do carbono fixo pode estar associado a modificação química, onde os grupos isotiocianato são volatilizados entre 110°C e 600°C, durante a análise termogravimétrica das amostras modificadas.

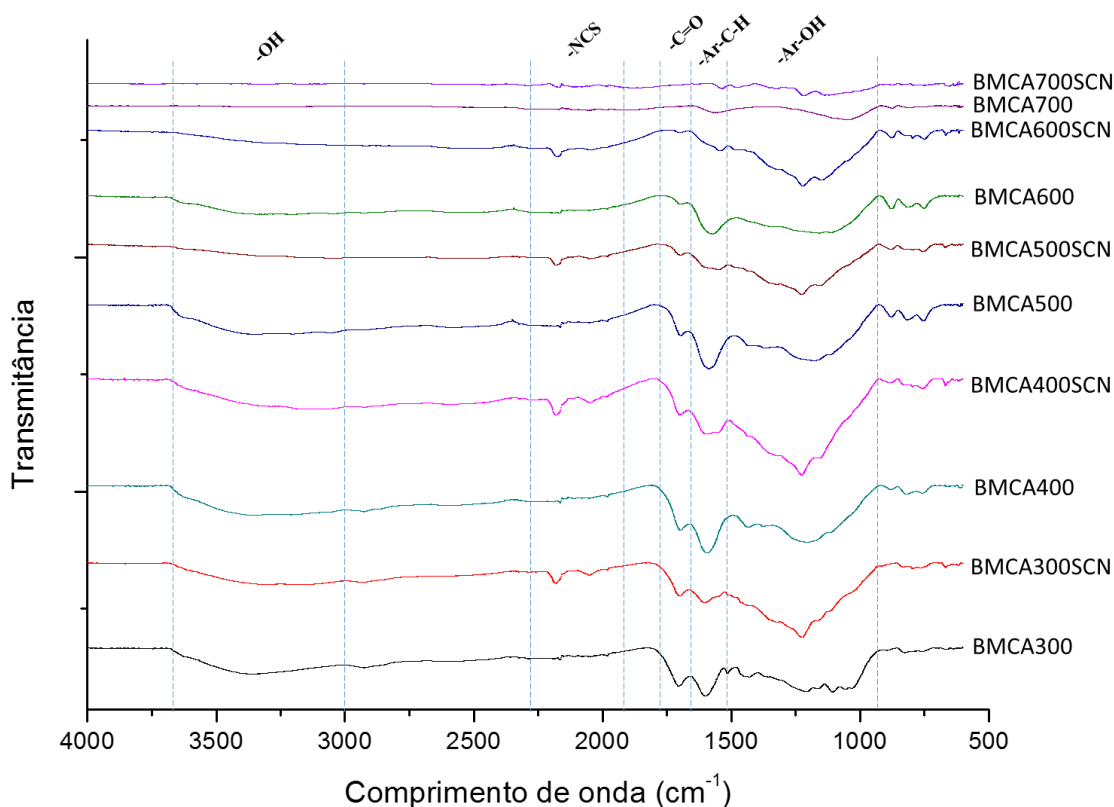
## 5.6. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os principais grupos funcionais dos biochars, normalmente são carbonos aromáticos e heterocíclicos (AHMAD, RAJAPAKSHA, *et al.*, 2014). Contudo, dependendo das características da biomassa utilizada na pirólise, as condições no processamento térmico e o tratamento químico nos materiais, os grupos funcionais presentes nos biochars podem variar, influenciando diretamente no processo de adsorção (LI, DONG, *et al.*, 2017).

Analisando os espectros de FTIR na Figura 9, nota-se que os espectros dos biochar modificados em comparação com biochars sem modificação apresentam duas bandas entre 2100-2200  $\text{cm}^{-1}$  que indicam a presença de grupos isotiocianato na superfície das amostras de biochar, e permitem afirmar a ocorrência da reação.

Na Tabela 4 são destacadas as principais bandas que caracterizam cada biochar sem e com modificação, nos cinco regimes de pirólise.

**Figura 9.** Espectros de FTIR para biochars normal e modificado com KSCN/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



Fonte: Autoria própria

O grupo tiocianato no reagente da modificação dos biochar apresenta banda característica em  $2140\text{ cm}^{-1}$ , mas ao reagir com o biochar este se converte a isotiocianato e assim há uma diminuição na frequência característica devido a contribuição do efeito de ressonância presente na molécula de isotiocianato (LIEBER, RAO e RAMACHANDRAN, 1959).

**Tabela 4.** Principais bandas presentes nos biochars produzidos e modificados

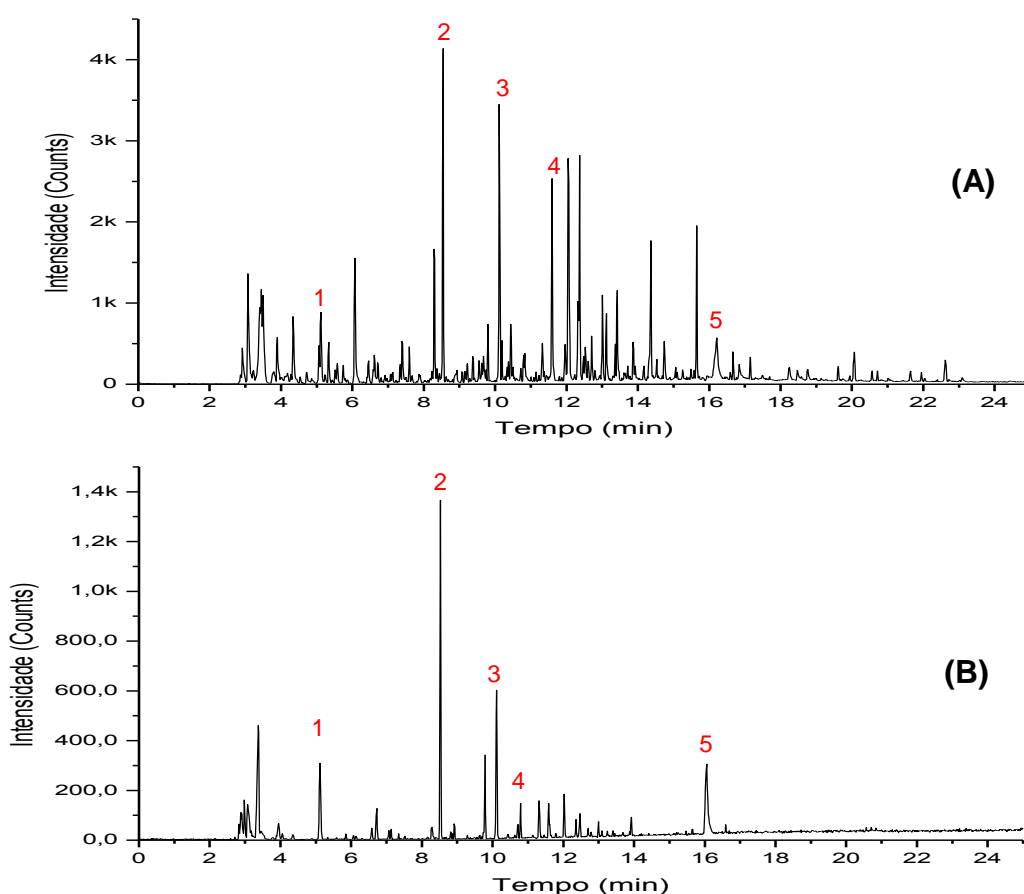
	Amostras										Grupos Funcionais
	BMCA 300	BMCA 400	BMCA 500	BMCA 600	BMCA 700	BMCA 300SCN	BMCA 400SCN	BMCA 500SCN	BMCA 600SCN	BMCA 700SCN	
Comprimento de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	3368	3368	3633	3362	3317	3320	3333	3320	3319	-	Deformação axial de -OH ou NH
	2922	2922	2917	2924	-	2929	2922	3050	2915	-	Estiramento axial da ligação -CH
	-	-	-	-	-	2181	2183	2177	2177	2164	Estiramento N=C=S
	-	-	-	-	-	2046	2041	2047	2039	2288	
	1702	1689	1695	1692	-	1695	1701	1698	1704	1710	Estiramento C=O de grupos carbonilas do aldeído
	1594	1594	1581	1572	1563	1594	1594	1550	1543	1535	Vibração angular fora do plano da ligação C-H de aromáticos
	1425	1439	1425	1348	-	-	-	-	-	-	Absorção da ligação -CH angular fora do plano de aromático
	1210	1203	-	-	1258	1217	1226	1219	1220	1210	Estiramento axial da ligação -CO de compostos fenólicos
	1156	1105	1166	1162	1104	-	-	-	1137	1122	Estiramento axial da ligação -CO de compostos fenólicos
	1055	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Estiramento de silicatos, polissacarídeos e vibrações de compostos fosfato
	819	883	876	870	879	832	883	883	875	871	Dobramentos fora do plano C-H de aromáticos
	751	747	747	745	753	793	753	760	743	734	

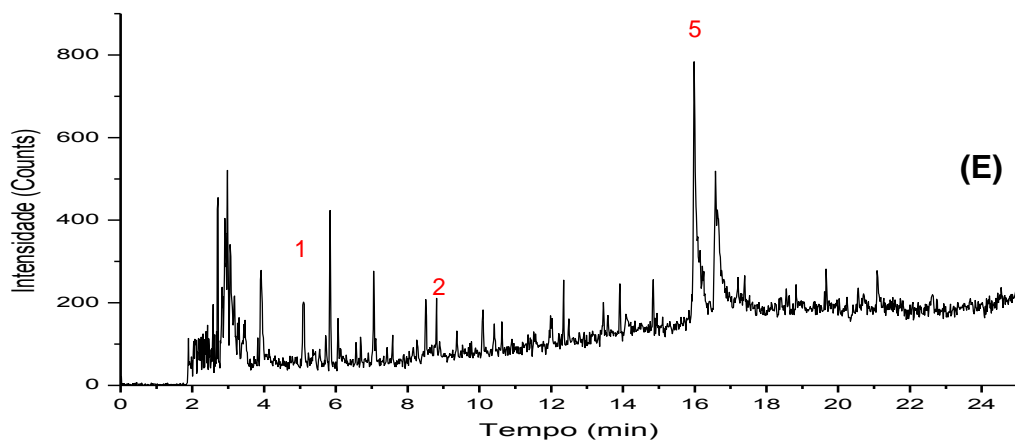
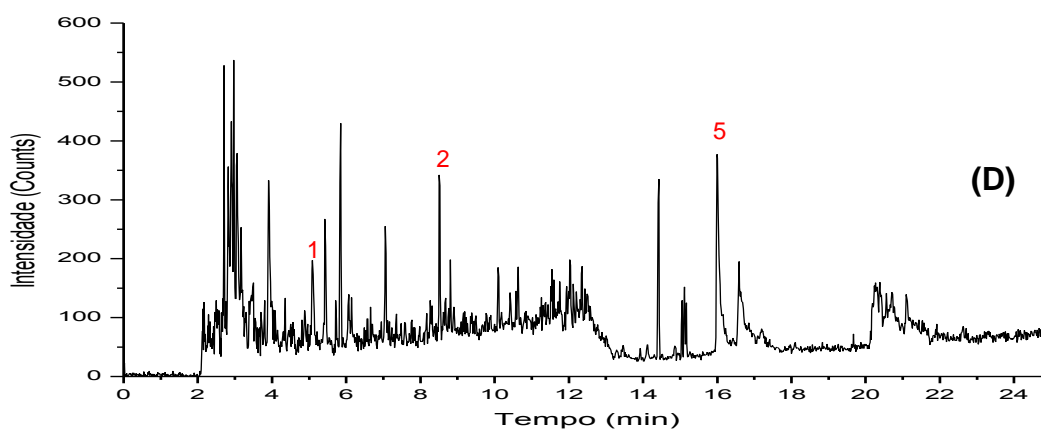
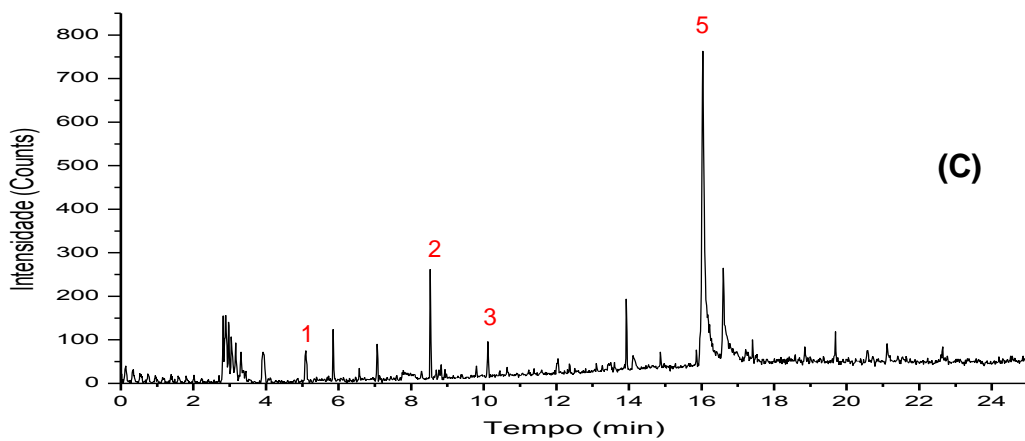
### 5.7. Pirólise acoplada a cromatografia gasosa/ espectrometria de massa (Pi-CG-EM)

A técnica de Pi-CG-EM foi utilizada para a verificação da modificação química das amostras do biochar, onde a partir dos fragmentos gerados no pirolisador e analisados por cromatografia gasosa e espectrometria de massa foi possível obter informações de moléculas presentes na composição do material.

Avaliando os dados obtidos a partir da técnica de Pi-CG-EM apresentados no Anexo 1 (a - e), Figura 10 e Tabela 5, percebe-se que as amostras BMCA300, BMCA400, BMCA500, BMCA600 e BMCA700 apresentaram picos significativos para o método aplicado, sendo esses compostos típicos de amostras de biochar como alquilbenzenos, aromáticos policíclicos, alcenos/alcinos, ácidos graxos, compostos contendo nitrogênio, heterocíclicos contendo nitrogênio, furanos e seus derivados, fenol e compostos fenólicos (SONG e PENG, 2010).

**Figura 10.** Cromatogramas Pi-CG-EM das amostras de biochar (A) BMCA300; (B) BMCA400; (C) BMCA500; (D) BMCA600; (E) BMCA700



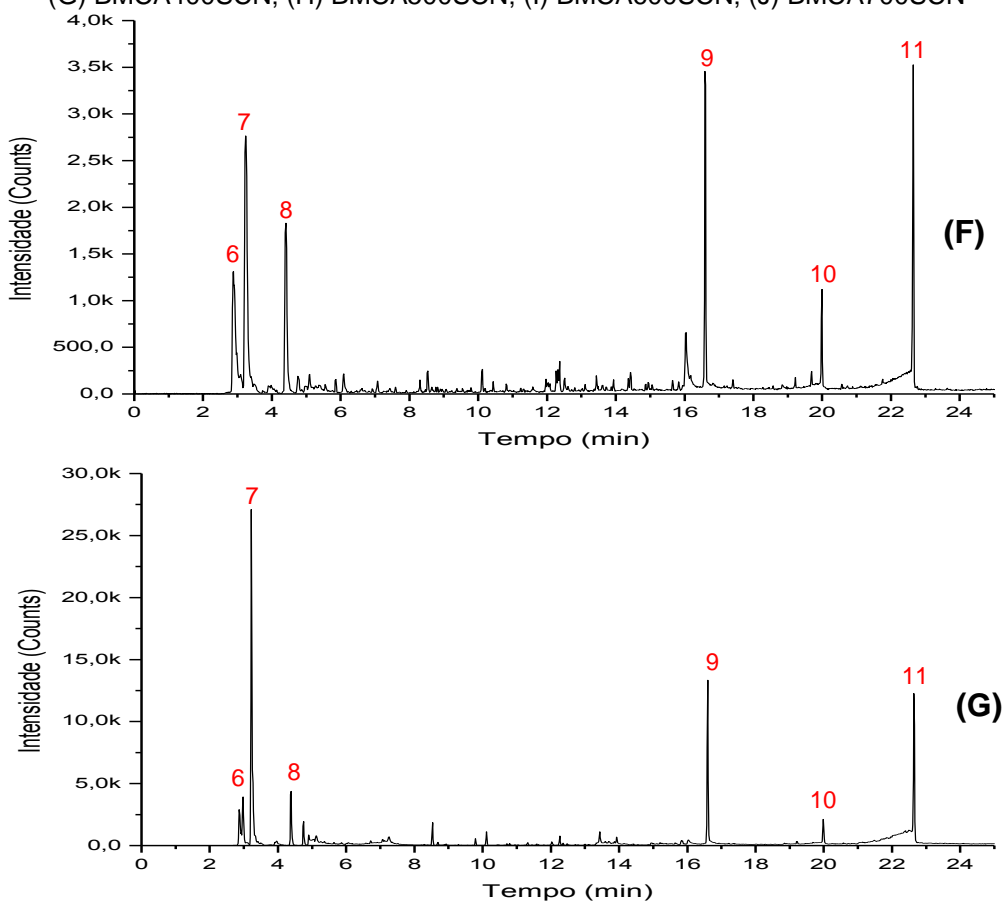


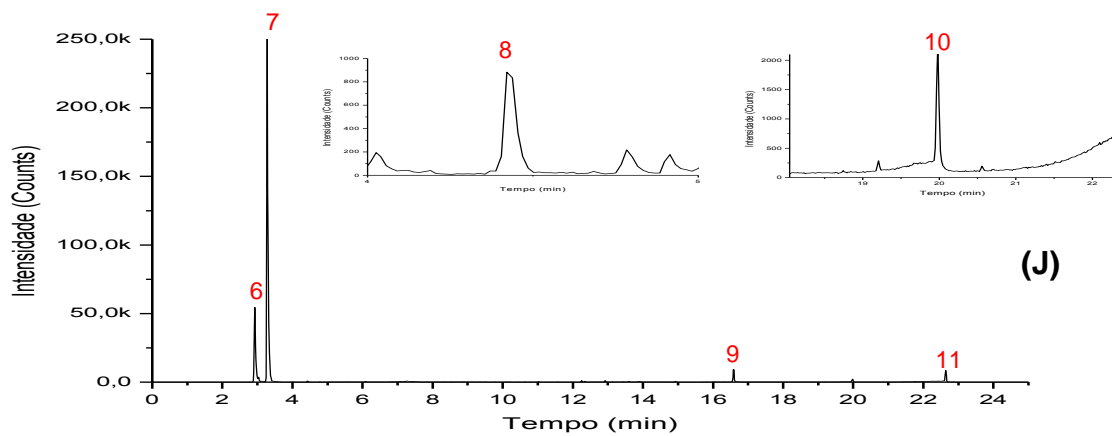
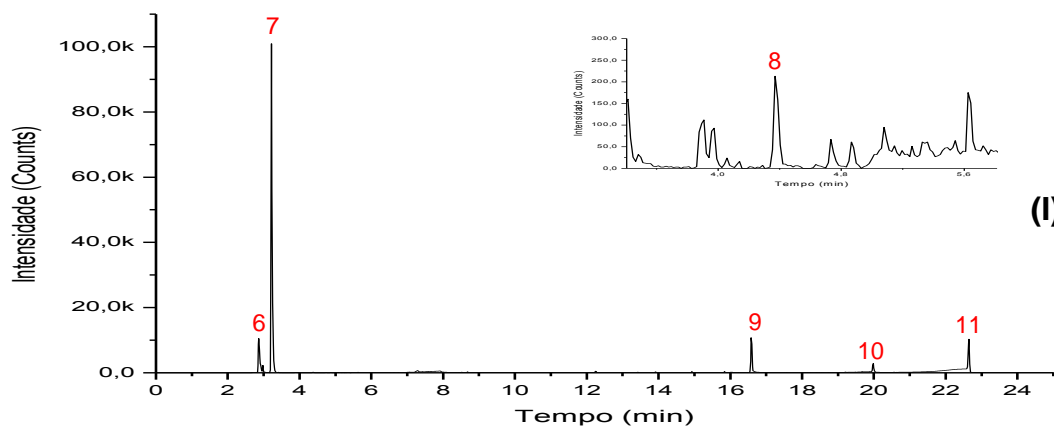
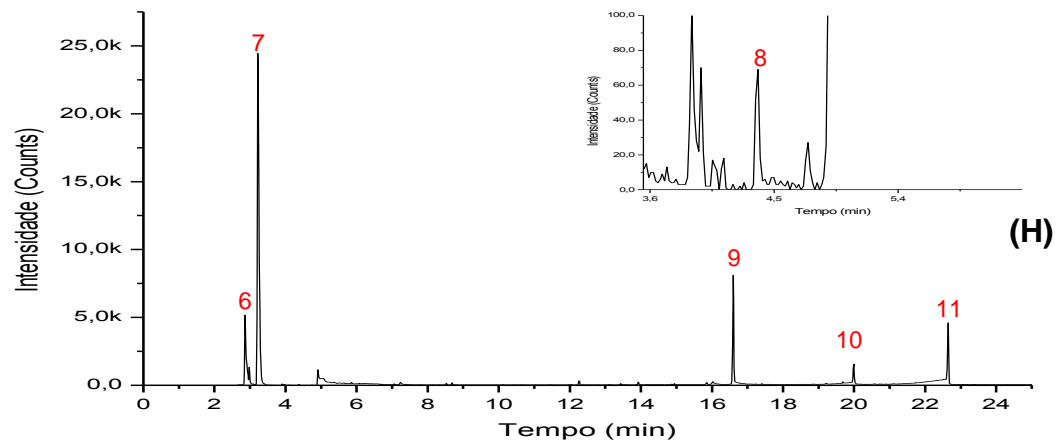
Fonte: Autoria própria

**Tabela 5.** Derivados das amostras de biochar normal identificados por Pi-CG-EM

Número do pico	Tempo de retenção (min)	Composto	Composição elementar	m/z (intensidade em %)
1	5,099	Tolueno	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92 (20), 91 (100)
2	8,531	Fenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	94 (100), 66 (21)
3	10,115	4-Metilfenol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	108 (55), 107 (100), 77 (16)
4	11,589	4-Etilfenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	122 (28), 107 (100), 77 (12)
5	16,041	Levoglucosano	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	73 (38), 60 (100), 57 (25), 40 (62)

Quanto os cromatogramas das amostras BMCA300SCN, BMCA400SCN, BMCA500SCN, BMCA600SCN e BMCA700SCN descritos também no Anexo 1 (f – k), na Figura 11 e na Tabela 6, é verificado o surgimento de 7 picos nos tempos 2.878, 3.2377 4.421, 16.581, 19.981 e 22.651, sendo esses fragmentos marcadores de unidades de grupos isotiocianato nas amostras modificadas.

**Figura 11.** Cromatogramas Pi-CG-EM das amostras de biochar modificado (F) BMCA300SCN; (G) BMCA400SCN; (H) BMCA500SCN; (I) BMCA600SCN; (J) BMCA700SCN



Fonte: Autoria própria

**Tabela 6.** Derivados das amostras de biochar modificado identificados por Pi-CG-EM

Número do pico	Tempo de retenção (min)	Composto	Composição elementar	m/z (intensidade em %)
6	2,878	Guadinina	CH <sub>5</sub> N <sub>3</sub>	59 (80), 57 (9), 46 (48), 45 (70), 44 (42), <b>44 (80)</b> , <b>43(80)</b> , 42 (46), 41 (20)
7	3,277	Dissulfeto de carbono	CS <sub>2</sub>	77 (3), 75 (20), <b>76 (100)</b>
8	4,421	Isotiocianato de metila	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NS	73 (83), 45 (35), <b>43 (96)</b>
9	16,581	Ciclohexassulfureto	S <sub>6</sub>	194 (25), <b>192 (98)</b> , 64 (55)
10	19,981	6- (1,1-dimetil-tioureido) benzotiazole - 2 (3H) -tiona	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> S <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	226 (23), 224 (76), 162 (12), 160 (68), 96 (30), <b>63 (100)</b> , 43 (8)
11	22,651	Ciclo octatômico de enxofre	S <sub>8</sub>	258 (37), <b>256 (100)</b> , 192 (6), 160 (10), 128 (12), 96 (4), 64 (52)

As análises dos espectros de massa das amostras de biochar modificado, apresentado na Tabela 6, mostrou a predominância de compostos organossulfurados derivados do tratamento das amostras de biochar com KSCN/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, corroborando com os obtidos por EDS (Tabela 7). Confirmando assim a presença de grupos sulfônicos na estrutura do biochar modificado.

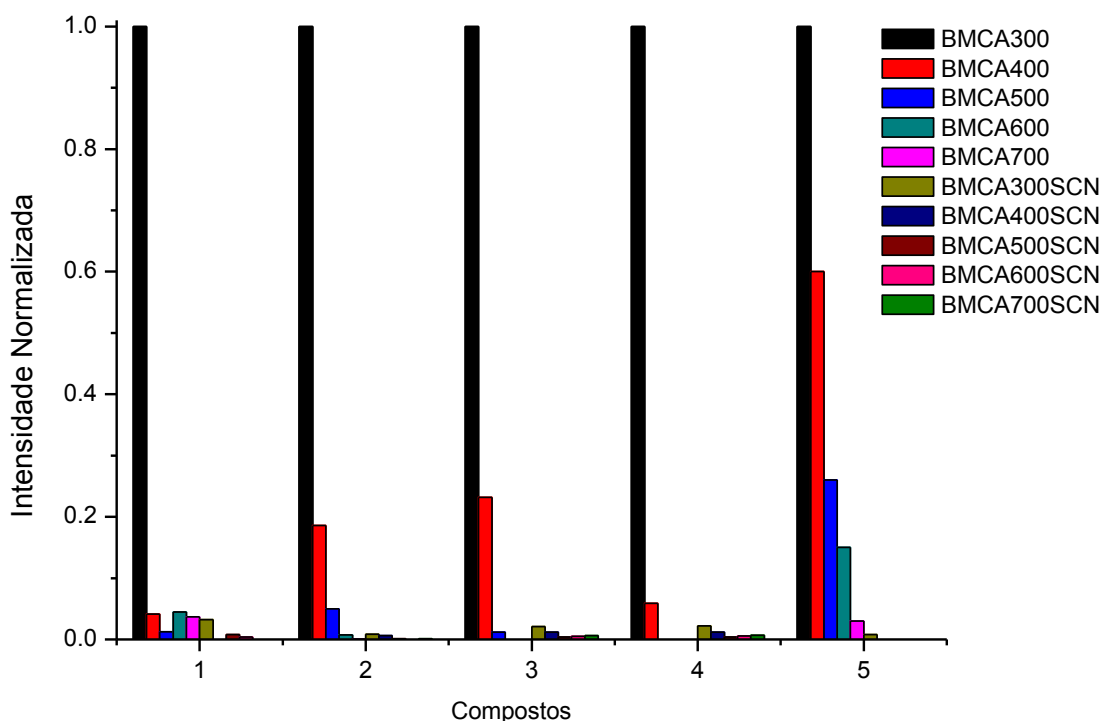
A Figura 12 e 13 mostra a abundância normalizada dos compostos representados nos cromatogramas das amostras de biochar sem e com modificação.

Diferenças relevantes na Figura 12 são encontradas para a distribuição relativa de compostos nos biochar sem modificação, assim, com o aumento da temperatura de pirólise é observado uma diminuição entre os compostos aromáticos, relacionado com a perda de OH e CH<sub>3</sub> na forma de água e metano durante a pirólise.

Quanto a abundância da molécula de levoglucosano, está relacionada com a pirólise de carboidratos, como amido e celulose (LIU, JIANG e YU, 2015), assim é observado na Figura 12 que há uma maior abundância de levoglucosano gerado pelas amostras de biochar sem modificação, principalmente nas amostras de BMCA300 e BMCA400, como esperado.

Levoglucosano é um intermediário importante da pirólise da celulose, onde este durante a pirólise pode formar levoglucosenona através de uma desidratação, que então pode prosseguir para uma desidratação, descarboxilação, aromatização e condensação intramolecular, para formar o biochar (LIU, JIANG e YU, 2015).

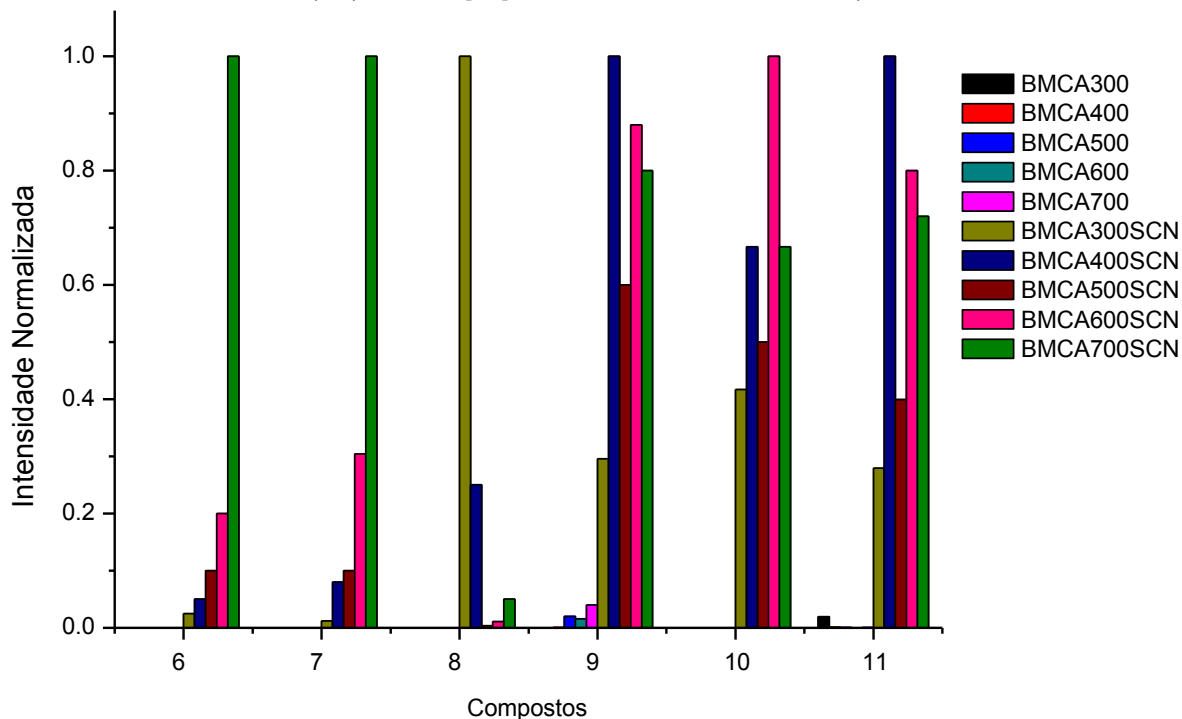
**Figura 12.** Abundância relativa de compostos aromáticos e derivado de celulose ([1] -tolueno, [2] - fenol, [3] - 4-metilfenol, [4] - 4-etilfenol e [5] - levoglucosano)



Fonte: Autoria própria

Analisando a abundância de compostos nos cromatogramas das amostras modificadas, da Figura 13, percebe-se que há uma diminuição dos compostos aromáticos e um aumento na abundância de compostos organossulfurados.

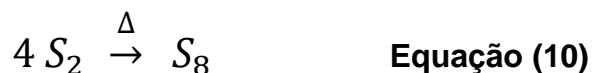
**Figura 13.** Abundância relativa de derivados organossulfurados ([6] - guanidina, [7] - dissulfeto de carbono, [8] - isotiocianato de metila, [9] - ciclohexassulfeto, [10] - 6- (1,1-dimetil-tioureido) benzotiazol-2 (3H) -tiona e [11] - ciclo octatômico de enxofre)



Fonte: Autoria própria

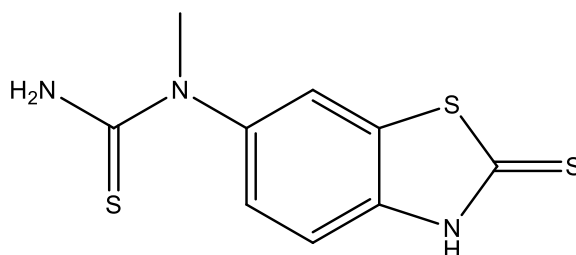
Avaliando os cromatogramas da Figura 11, o pico 6 e 7 está relacionado com a conversão do isotiocianato em tioureia e tiocianato de guanidina, sendo o pico 7 o de maior intensidade dentre os cromatogramas das amostras modificada. O pico 6 pertencente a molécula de guanidina, é gerada possivelmente da conversão do grupo isotiocianato em tioureia e tiocianato de guanidina em 200°C, sendo que ao sofrer desaminação e polimerização a 350°C o tiocianato de guanidina produz dicianodiamida e melamina, tendo como liberação desses processos as moléculas de amônia (NH<sub>3</sub>) e dissulfeto de carbono (CS<sub>2</sub>), respectivo esse ao pico 7 dos cromatogramas (ZHANG, LI, *et al.*, 2018)

Os compostos dos picos 9 e 11, ciclohexassulfureto e ciclo octatômico de enxofre respectivamente, forma-se durante a pirólise no pirolisador com os radicais S<sub>2</sub>, que são altamente reativos, como demonstrado nas Equações 9 e 10. A formação desses dois compostos se assemelha aos produzidos no processo Claus, onde a carga de gás ácido do processo é convertida a enxofre gasoso nas formas alotrópicas S<sub>2</sub>, S<sub>6</sub> e S<sub>8</sub> (GUIMARÃES, 2006).



Na compreensão do mecanismo envolvido na modificação, o composto 6- (1,1-dimetil-tioureido) benzotiazole - 2 (3H) -tiona, respectivamente o 10, auxilia nessa compreensão ao analisarmos sua estrutura. Observando a estrutura desse composto na Figura 14, este contém um anel 1,3-tiazolidina-2-tiona ligado a um anel aromático.

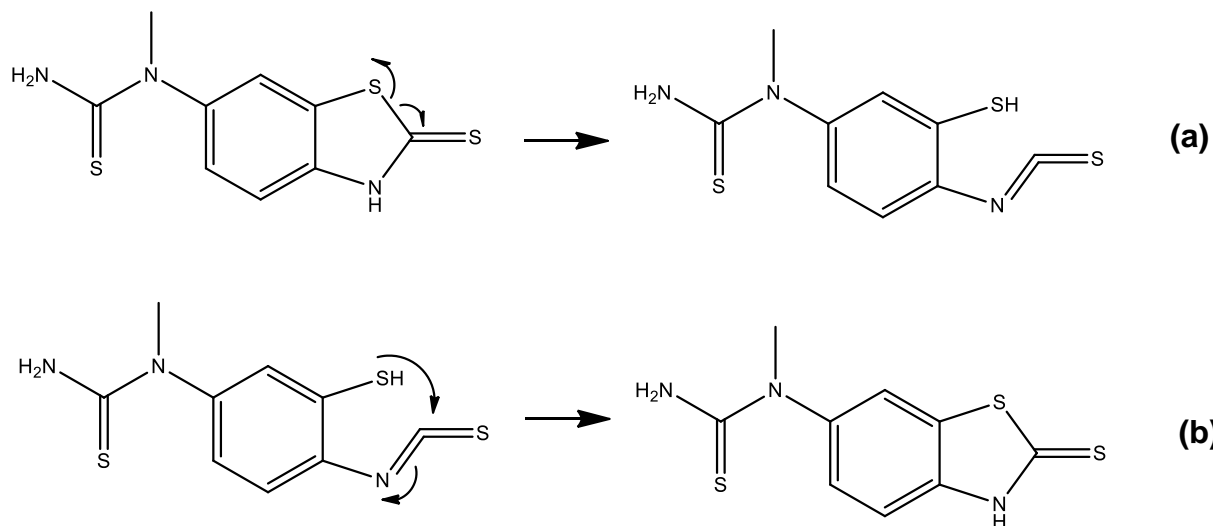
**Figura 14.** Estrutura do composto 6- (1,1-dimetil-tioureido) benzotiazole - 2 (3H) -tiona



**Fonte:** Autoria própria

Realizando a retróssíntese anel 1,3-tiazolidina-2-tiona, como demonstrado na Figura 15, percebe-se que possivelmente este foi gerado da reação entre o grupo isotiocianato e tiol ligados ao anel aromático.

**Figura 15.** Retrossíntese (a) e síntese (b) do composto 6- (1,1-dimetil-tioureido) benzotiazole - 2 (3H) -tiona



**Fonte:** Autoria própria

Isso evidencia que possivelmente durante a modificação, o grupo tiocianato tenha se ligado nos anéis aromáticos da estrutura do biochar, hipótese essa que também é confirmada ao se avaliar a ligação do grupo tioureia na outra extremidade do anel aromático.

### 5.8. Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Por meio das análises semi-quantitativas dos elementos presentes na superfície dos biochars sem modificação a partir da técnica de EDS, nota-se avaliando a Tabela 7, que os principais elementos presentes na superfície são o carbono, oxigênio e nitrogênio. Observa-se que com o aumento da temperatura de pirólise há uma diminuição da porcentagem de oxigênio, devido à perda dos grupos funcionais oxigenados como hidroxila, ácidos carboxílicos e amino pelos mecanismos de descarboxilação, decarbonilação, desidratação e despolimerização (RANGABHASHIYAM e BALASUBRAMANIAN, 2019).

**Tabela 7.** Análise semi-quantitativa dos elementos da superfície das amostras de biochar por EDS: Intensidade e porcentagem em massa dos elementos encontrados

Amostra	Teor (%)			
	C	N	O	S
<b>BMCA</b>	68,8	2,0	23,9	0
<b>BMCA300</b>	80,5	1,9	17,5	0
<b>BMCA300SCN</b>	81,6	3,5	12,5	2,4
<b>BMCA400</b>	83,5	2,4	14,1	0
<b>BMCA400SCN</b>	76,9	9,5	11,3	2,3
<b>BMCA500</b>	85,5	2,9	10,8	0,1
<b>BMCA500SCN</b>	81,1	7,7	7,3	3,8
<b>BMCA600</b>	88,0	3,5	7,6	0,1
<b>BMCA600SCN</b>	83,8	7,3	4,7	3,7
<b>BMCA700</b>	88,4	3,73	5,7	0,1
<b>BMCA700SCN</b>	69,6	14,51	3,9	10,7

É possível também verificar um aumento nas porcentagens elementares de nitrogênio e enxofre nas amostras de biochar modificados, estas em relação as amostras de biochar sem modificação. Assim, com uma maior presença de átomos de nitrogênio e enxofre, isso indica que ocorreu a modificação química na superfície do biochar.

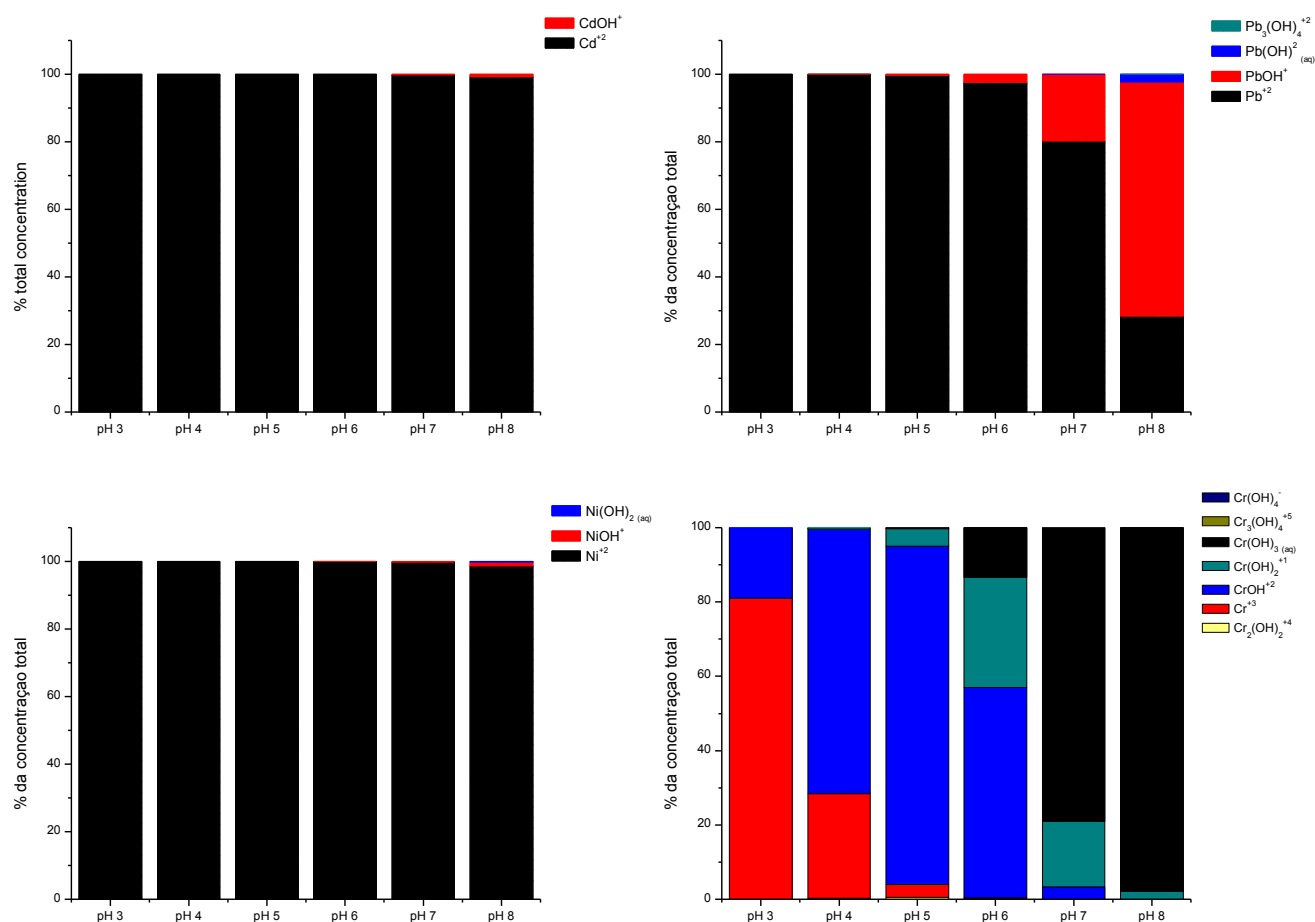
### 5.9. Ensaio de adsorção multielementar ( $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ ) em diferentes pH e amostras de biochar

O pH é um parâmetro que influencia diretamente a sorção de metais pelo biochar, já que este determina a especiação do metal na solução e a carga superficial do material (LI, DONG, *et al.*, 2017).

Para a determinação dos pH para o teste experimental de adsorção com as amostras com e sem modificação, foi utilizado o software visual MINTEQ que contribuiu para verificar a especiação dos metais em solução aquosa a 25°C.

Como resultado, simulações foram realizadas antes dos testes usando o software Visual MINTEQ para prever a especiação química dos metais  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  em diferentes valores de pH (3, 4, 5, 6, 7 e 8) a 25°C.

**Figura 16.** Simulação da distribuição das espécies de cádmio, chumbo, níquel e cromo usando o software visual MINTEQ a partir da concentração de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  variando o pH da solução de 3,0 a 8,0, para aplicação nos estudos de adsorção



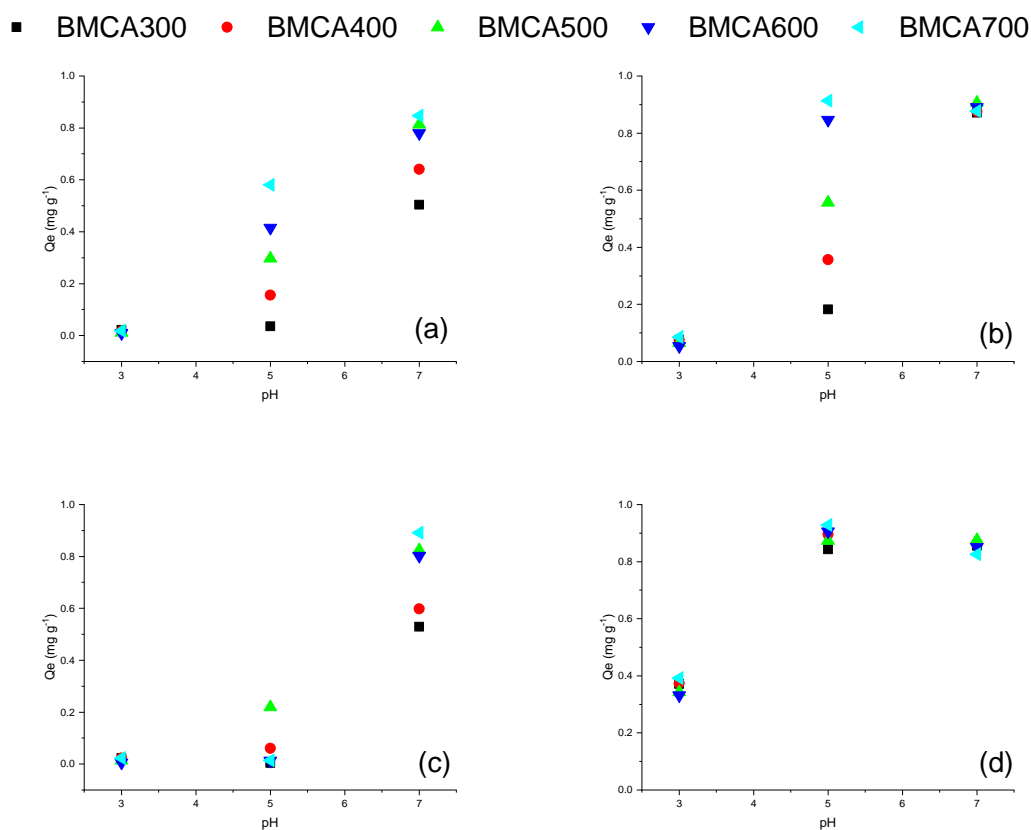
Fonte: Autoria própria

Os resultados das simulações apresentado na Figura 16 mostraram que as espécies solúveis livres  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  foram predominantes em todos os valores de pH entre 3 e 8, em porcentagem de concentrações entre 99 – 100%. Além disso, espécies solúveis de  $\text{Cr}^{3+}$  estavam presentes em maior concentração no pH 3 (81 %), tendo entre pH 4 e 6 maior concentração da espécie  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$  (71 – 56 %) e entre pH 7 e 8 maior concentração de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  (78 - 97%).As espécies solúveis de  $\text{Pb}^{2+}$  foram predominantes apenas em pH entre 3 e 7 (99 – 80%), sendo em pH 8 maior predominação de espécie de  $\text{PbOH}^+$  (69 %).

Assim, sendo o  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  predominante em todo valor de pH entre 3 e 7, e o  $\text{Cr}^{3+}$  predominante em pH 3, os testes da influência do pH na adsorção com as amostras de biochar com e sem modificação foram realizados em pH 3, 5 e 7, permitindo visualizar a influência da distribuição química das espécies de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  no comportamento adsorptivo das amostras de biochar.

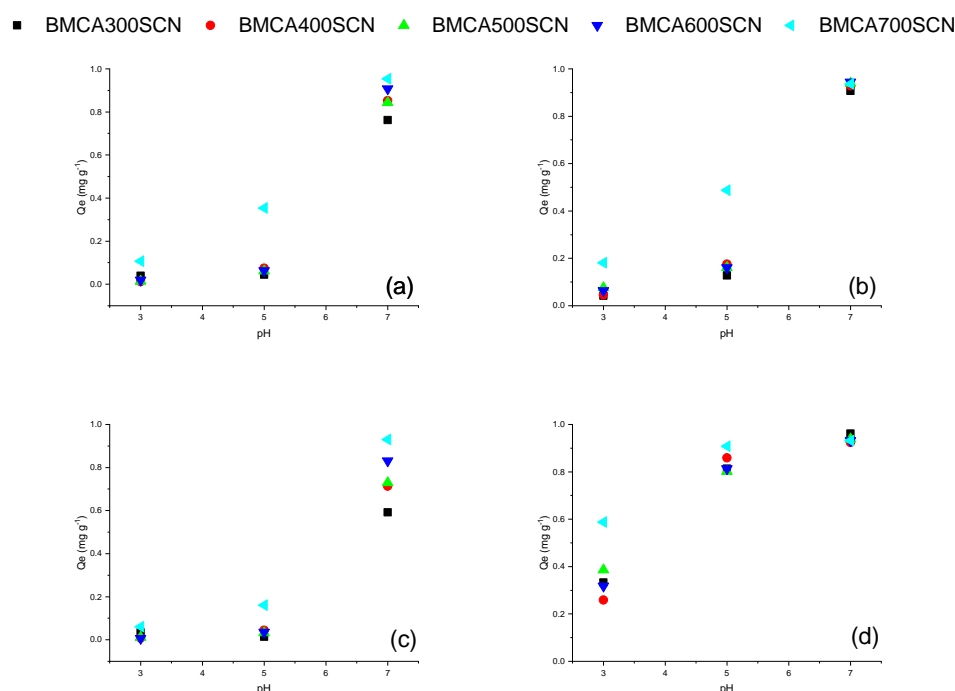
A Figura 17 e 18 mostra a capacidade de adsorção pelas amostras de biochar em função do pH para os íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ .

**Figura 17.** Efeito do pH na capacidade de adsorção dos íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$  (a),  $\text{Cr}^{3+}$  (b),  $\text{Ni}^{2+}$  (c) e  $\text{Pb}^{2+}$  (d) pelas amostras de biochar sem modificação a 25°C



Fonte: Autoria própria

**Figura 18.** Efeito do pH na capacidade de adsorção dos íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$  (a),  $\text{Cr}^{3+}$  (b),  $\text{Ni}^{2+}$  (c) e  $\text{Pb}^{2+}$  (d) pelas amostras de biochar sem modificação a 25°C



Fonte: Autoria própria

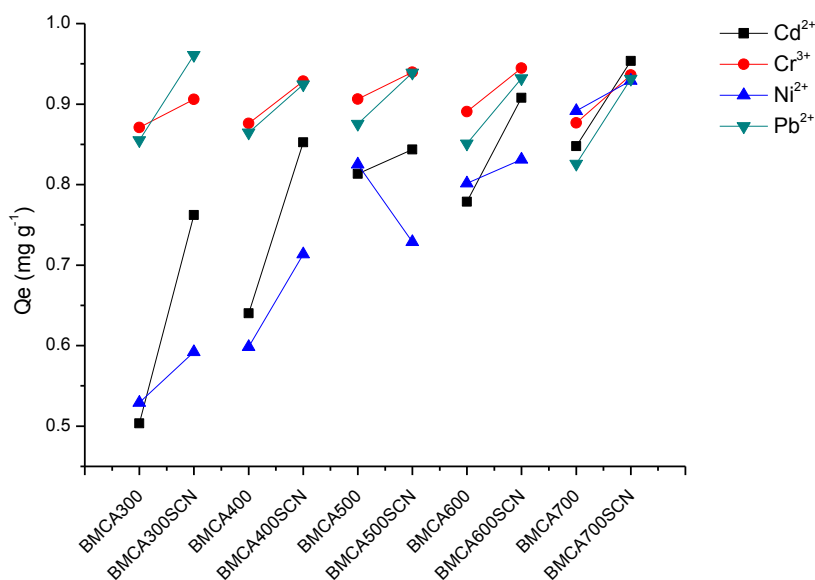
Conforme pode ser observado nas Figuras 17 e 18, o valor de pH onde o processo de adsorção foi mais favorecido foi o pH 7 para todos os metais em ambos sistemas (mono e multielementar). Em pH 3 e 5 houve uma forte repulsão eletrostática, hipótese corroborada com os resultados obtidos para a determinação do pH de carga zero (Seção 5.4).

Todas as amostras de biochar apresentaram um valor de pH de carga zero superior a 5,5, isto é, a superfície dos biochars se encontram mais carregadas positivamente entre pH 3 e 5 e como analisado pelas simulações do MINTEQ, temos maior presença de cátions de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ , o que não proporciona uma elevada adsorção pelos biochars. A medida que os valores de pH se tornam menores ( $\text{pH} < 5$ ), é observado outro fenômeno que explica a baixa adsorção, que seria a presença de uma maior concentração de íons  $\text{H}^+$ , tornando como consequência a protonação dos sítios negativos de adsorção.

A adsorção favorável em pH 7 se deu devido à redução da repulsão de cátions dos complexos pela superfície dos biochar, dado que todas as amostras apresentavam uma superfície mais carregada negativamente, que em pH 3 e 5.

Como forma também de otimizar a condição de temperatura de pirólise na produção do biochar, foram analisados os dados da capacidade adsortiva pelas amostras BMCA300, BMCA500, BMCA600, BMCA700, BMCA300SCN, BMCA500SCN, BMCA600SCN e BMCA700SCN em pH 7, e estes apresentados na Figura 19.

**Figura 19.** Efeito da temperatura de pirólise na capacidade de adsorção dos íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  pelas amostras de biochar sem e com modificação a  $25^{\circ}\text{C}$



Fonte: Autoria própria

Os dados dos experimentos de adsorção para verificar a influência e a otimização da temperatura de pirólise, realizadas em pH 7, foram submetidos à análise de variância (ANOVA) por meio do teste F e as médias comparadas pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade, usando-se o programa Past versão 3.

Observa-se que entre os materiais testados, as amostras de biochar BMCA700 e BMCA700SCN apresentaram maior eficiência na adsorção (para os íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ ) entre os biochar com e sem modificação, respectivamente, sendo que na adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  pela amostra BMCA700 (0.85, 0.88, 0.89 e 0.82 mg g<sup>-1</sup> respectivamente) e BMCA700SCN (0.95, 0.93, 0.92 e 0.93 mg g<sup>-1</sup>), estas diferem estatisticamente entre si e entre as demais amostras testadas, pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

A maior eficiência de remoção dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  pelas amostras BMCA700 pode ser explicado pela maior área superficial da amostra (LIU, JIANG e YU, 2015),

uma vez que com o aumento da temperatura de pirólise, os elementos (como a matéria volátil, por exemplo) que podem obstruir os poros são eliminadas ou são decompostas termicamente, aumentando assim a área de superfície (RAFIQ, BACHMANN, *et al.*, 2016).

Para a amostra modificada BMCA700SCN, a maior eficiência de remoção dos contaminantes inorgânicos pode estar relacionado pela maior presença de sítios ativos no material, pois de acordo com os dados de EDS (Seção 5.8), se nota que a amostra a BMCA700SCN é a que apresenta maior teor de átomos de nitrogênio e enxofre na superfície, átomos estes que interagem por atração eletrostática com os íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$

Assim, baseado nos resultados obtidos as amostras BMCA700 e BMCA700SCN em pH 7, foram aplicadas nos experimentos subsequente de cinéticas e isotermas de adsorção.

#### **5.10. Estudo cinético**

A cinética de adsorção entre as espécies de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  e as amostras sem e com modificação foram avaliadas usando modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, descritos nas Equações 3 e 4. Os parâmetros obtidos para o estudo cinético da adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ , pelas amostras BMCA700 e BMCA700SCN para as soluções monoelementar e multielementar são apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8.** Parâmetros cinéticos da adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) em soluções monoelementar e multielementar por BMCAB700 e BMCA700SCN

<b>Solução monoelementar (<math>\text{Cd}^{2+}</math>, <math>\text{Cr}^{3+}</math>, <math>\text{Pb}^{2+}</math> e <math>\text{Ni}^{2+}</math>)</b>								
Adsorvente	Íons	$Q_{\text{exp}}$	Modelo Cinético					
			Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
			$Q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$Q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )	$R^2$
BMCA700	$\text{Cr}^{3+}$	46,58	1,20	0,0443	0,73	43,29	0,0395	0,99
	$\text{Ni}^{2+}$	2,61	9,22	0,0109	0,90	2,77	0,0160	0,93
	$\text{Cd}^{2+}$	2,95	5,41	0,0150	0,92	2,97	0,0222	0,98
	$\text{Pb}^{2+}$	47,18	1,49	0,0331	0,95	47,17	0,0999	1
BMCA700SCN	$\text{Cr}^{3+}$	48,20	11,34	0,0038	0,71	48,31	0,3296	0,99
	$\text{Ni}^{2+}$	7,99	1,13	0,0176	0,89	6,82	0,0187	0,99
	$\text{Cd}^{2+}$	7,06	2,62	0,0092	0,92	8,69	0,0314	0,99
	$\text{Pb}^{2+}$	47,18	2,64	0,0496	0,92	47,17	0,0864	1
<b>Solução multielementar (<math>\text{Cd}^{2+}</math> + <math>\text{Cr}^{3+}</math> + <math>\text{Pb}^{2+}</math> + <math>\text{Ni}^{2+}</math>)</b>								
Adsorvente	Íons	$Q_{\text{exp}}$	Modelo Cinético					
			Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
			$Q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$Q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$K_2$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )	$R^2$
BMCA700	$\text{Cr}^{3+}$	36,48	342,24	0,0229	0,96	38,46	0,2181	0,99
	$\text{Ni}^{2+}$	34,48	344,95	0,0248	0,61	36,36	0,2292	0,99
	$\text{Cd}^{2+}$	22,00	1,48	0,0022	0,91	24,33	0,0420	0,99
	$\text{Pb}^{2+}$	33,34	50,95	0,0157	0,81	35,71	0,2529	0,99
BMCA700SCN	$\text{Cr}^{3+}$	39,70	3,85	0,0289	0,98	40,32	0,0362	1
	$\text{Ni}^{2+}$	39,65	53,04	0,0152	0,85	40,16	0,1512	0,99
	$\text{Cd}^{2+}$	25,42	3,33	0,0069	0,99	25,25	0,2063	0,99
	$\text{Pb}^{2+}$	38,62	4,59	0,0027	0,81	39,37	0,9217	0,99

As amostras BMCA700 e BMCA700SCN foram melhor ajustadas a um modelo cinético de adsorção de pseudo-segunda ordem ao considerar a proximidade dos valores experimentais de adsorção ( $q_{\text{exp}}$ ) com os estimados por cada modelo na condição de equilíbrio ( $Q_e$ ) e ao alto coeficiente de determinação linear ( $R^2$ ), indicando um bom ajuste do modelo cinético aplicado.

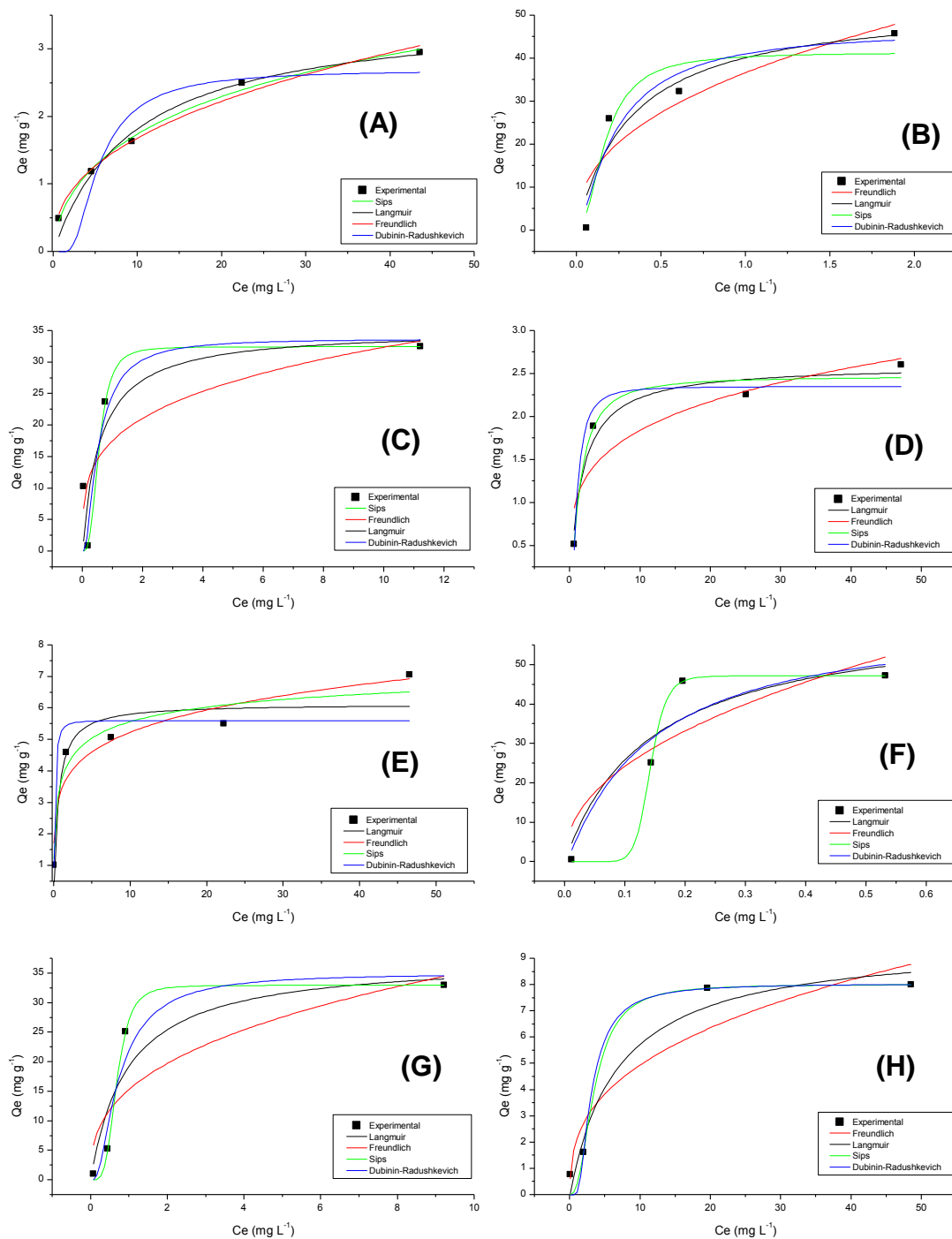
O modelo cinético de pseudo-segunda ordem assume que, a etapa de controle de taxa pode ser uma reação química envolvendo forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorvido (ALIA, HAMADA, *et al.*, 2016).

### **5.11. Estudo da adequação das isotermas de adsorção multielementar e monoelementar**

Nos estudos de adsorção, as isotermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Dubinin-Radushkevich (Equações 5, 6, 7 e 8) são os modelos clássicos amplamente utilizados para o entendimento do mecanismo de adsorção e para uma possível quantificação de adsorvato presente na superfície do adsorvente (NERIS, LUZARDO, *et al.*, 2019).

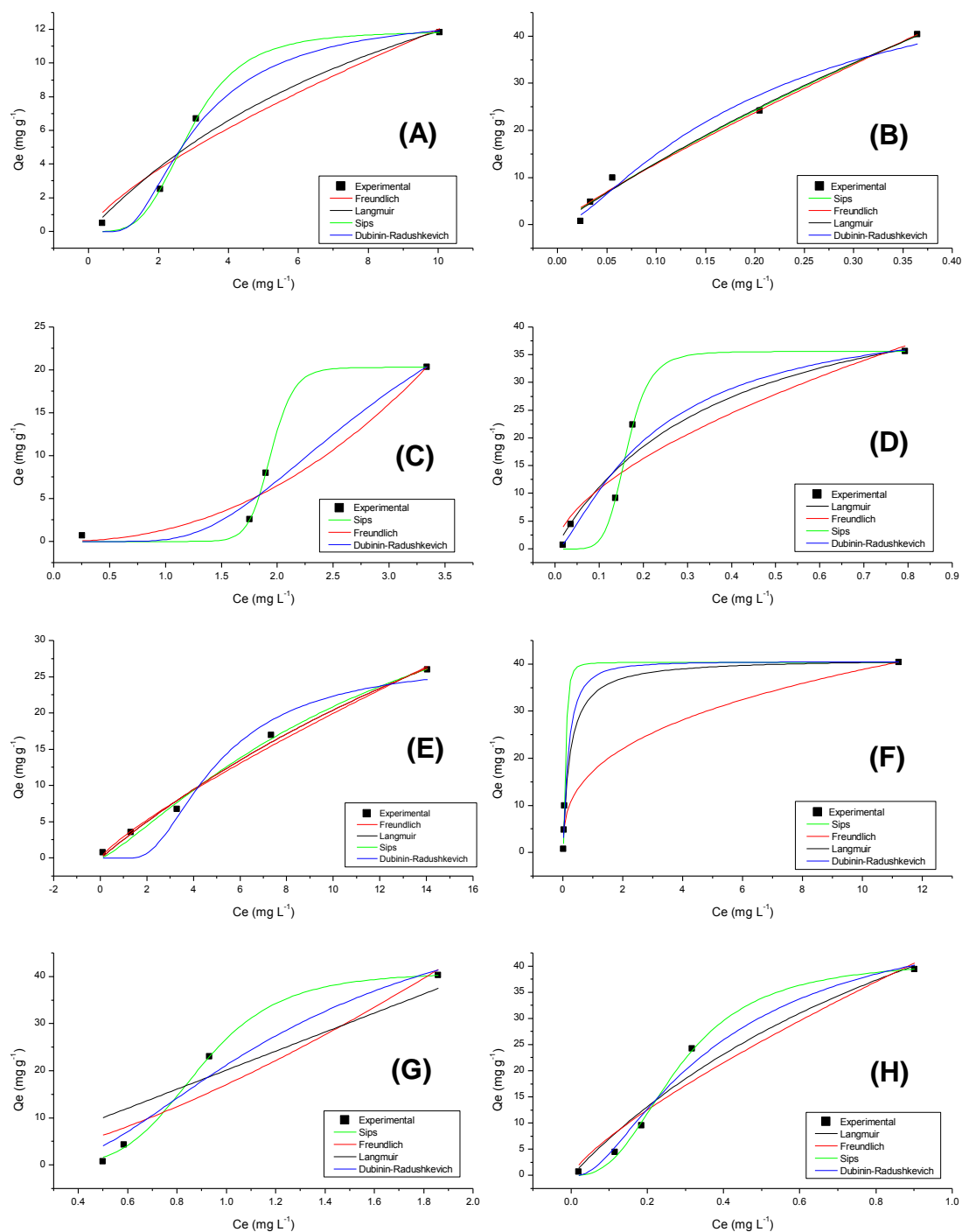
Os dados de adsorção das soluções de monoelementar e multielementar contendo  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  foram ajustados aos modelos isotérmicos a partir do método de regressão não-linear usando-se o software OriginPro versão 8, onde os ajustes não lineares são apresentados nas Figuras 20 e 21.

**Figura 20.** Isotermas adsorções teóricas e experimental da adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  por BMCA700:  $\text{Cd}^{2+}$  (a),  $\text{Pb}^{2+}$  (b),  $\text{Cr}^{3+}$  (c) e  $\text{Ni}^{2+}$  (d), e BMCA700SCN  $\text{Cd}^{2+}$  (e),  $\text{Pb}^{2+}$  (f),  $\text{Cr}^{3+}$  (g) e  $\text{Ni}^{2+}$  (h) a 25° C em solução monoelmental



Fonte: Autoria própria

**Figura 21.** Isotermas adsorção teóricas e experimental da adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  por BMCA700:  $\text{Cd}^{2+}$  (a),  $\text{Cr}^{3+}$  (b),  $\text{Ni}^{2+}$  (c) e  $\text{Pb}^{2+}$ (d) e BMCA700SCN  $\text{Cd}^{2+}$  (e),  $\text{Cr}^{3+}$  (f),  $\text{Ni}^{2+}$  (g) e  $\text{Pb}^{2+}$ (h) a 25°C em solução multielementar



Fonte: Autoria própria

Os parâmetros ( $K_L$ ,  $K_F$ ,  $K_q$ ,  $Q_{max,n}$ ,  $Q_s$ ,  $\beta$  e  $E$ ) obtidos das isotermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Dubinin-Radushkevich (D-R) pelas amostras sem e com modificação são mostrados na Tabela 9 e 10.

**Tabela 9.** Parâmetros das isotermas de adsorção de uma solução de  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  ( $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ) monoelementar por BMCA700 e BMCA700SCN

	<b>BMCA700</b>				<b>BMCA700SCN</b>			
	$Cd^{2+}$	$Cr^{3+}$	$Ni^{2+}$	$Pb^{2+}$	$Cd^{2+}$	$Cr^{3+}$	$Ni^{2+}$	$Pb^{2+}$
% de remoção	7%	99.80%	5%	98%	16%	99.06%	14%	99.80%
<b>Langmuir</b>								
$Q_{max} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	3.56	35.18	2.6	53.16	6.14	37.55	9.67	62.99
$K_L$	0.12	1.7	0.58	3.08	1.77	1.06	0.15	6.99
$R^2$	0.79581	0.65655	0.94412	0.85776	0.84825	0.79898	0.95011	0.8413
<b>Freundlich</b>								
$K_F$	0.7	13.41	1.06	36.67	3.44	15.35	2.14	69.39
$N$	2.52	2.65	4.15	2.38	5.48	2.74	2.75	2.19
$R^2$	0.73513	0.53659	0.75714	0.7477	0.89695	0.64039	0.8596	0.71683
<b>Sips</b>								
$Q_{max} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	2.73	32.46	2.47	41.83	8.04	32.96	8.01	47.2
$K_L$	2.21	6.41	0.56	29.88	0.87	4.69	0.05	1.37E+09
$N$	4.47	3.09	1.42	1.94	0.59	3.99	2.31	10.77
$R^2$	0.87082	0.45769	0.93793	0.77219	0.89924	0.99595	0.96103	0.9954
<b>Dubinin-Radushkevich (D-R)</b>								
$Q_s \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	2.69	33.71	2.35	46.23	5.61	34.94	8.04	59.25
$B$	4.23E-06	1.02E-07	2.80E-07	4.03E-08	1.97E-08	1.56E-07	1.52E-06	2.42E-08
$E \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	0.34	2.21	1.34	3.52	5.04	1.79	0.57	4.55
$R^2$	0.80673	0.69646	0.92952	0.88615	0.78914	0.9146	0.9805	0.85436

**Tabela 10.** Parâmetros das isotermas de adsorção de uma solução de Cd<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup> (C<sub>0</sub> = 50 mg L<sup>-1</sup>) multielementar por BMCA700 e BMCA700SCN

	<b>BMCA700</b>				<b>BMCA700SCN</b>			
	Cd <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
% de remoção	64%	100%	97%	99%	69%	95%	97%	99%
<b>Langmuir</b>								
Q <sub>max</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	25.64	53.71	NC	52.91	87.5	90.67	NC	95.67
K <sub>L</sub>	0.09	4.5		2.69	0.03	1.78		0.8
R <sup>2</sup>	0.92802	0.93586		0.90664	0.99188	0.94457		0.94041
<b>Freundlich</b>								
K <sub>F</sub>	2.22	54.25	1.4	41.99	2.98	98.84	17.13	44.08
N	1.36	1.72	0.45	1.7	1.21	1.13	0.7	1.28
R <sup>2</sup>	0.90784	0.87914	0.93342	0.86841	0.98784	0.93653	0.84629	0.92011
<b>Sips</b>								
Q <sub>max</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	11.92	40.29	20.32	35.63	49.52	25.51	41	41.25
K <sub>L</sub>	0.0173	45.75	3.43E-06	8.99E+04	0.042	9.22E+02	1.9	28.82
N	3.82	1.69	18.99	6.27	1.24	0.95	5.47	2.65
R <sup>2</sup>	0.99048	0.95858	0.99447	0.9521	0.99047	0.98132	0.99614	0.99649
<b>Dubinín-Radushkevich</b>								
Q <sub>s</sub>	12.99	57.63	43.40	42.14	27.42	40.57	63.00	51.21
B	1.51E-06	3.80E-08	1.79E-06	3.90E-08	3.65E-06	2.92E-08	3.68E-07	7.04E-08
E (kJ mol <sup>-1</sup> )	0.58	3.63	0.53	3.58	0.37	4.14	1.17	2.67
R <sup>2</sup>	0.98608	0.96788	0.94622	0.91676	0.93862	0.98826	0.94822	0.98088

NC = não convergiu

Os dados de adsorção do  $\text{Ni}^{2+}$  em soluções monoelementar, apresentou melhor ajuste, entre os quatros modelos, na isoterma de Langmuir, indicando uma distribuição homogênea de  $\text{Ni}^{2+}$  nos sítios ativos da amostra BCMA700 enquanto a adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  apresentou melhor ajuste na isoterma de Dubinin-Radushkevich.

Os valores da adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  se ajustou melhor na isoterma de Sips no sistema monoelementar tanto para a amostra BMCA700 quanto para a amostra BMCA700SCN, onde este modelo de isoterma apresenta aspectos de dois modelos associados (Langmuir e Freundlich), como adsorção em monocamada e heterogeneidade da superfície do adsorvente. Quando  $n = 1$ , o modelo de Sips se iguala as características do modelo de Langmuir, quando  $n$  está entre 1 e 0 o modelo engloba mais características do modelo Freundlich (UMPLEBY, BAXTER, *et al.*, 2001), sendo o valor de  $n \gg 1$  indica uma interação cooperativa entre um local de sorção e os íons adsorventes (KEREN, BORISOVER e BUKHANOVSKEY, 2015). Com um valor de  $n$  igual a 4.77, a adsorção  $\text{Cd}^{2+}$  indica que há cooperação nas interações sorbato-sorvente na adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$ .

Na adsorção multielementar pela amostra BMCA700 e monoelementar BMCA700SCN, os valores de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  apresentaram melhor ajuste para a isoterma de Sips, sendo o valor de  $n > 1$  para todos os valores de adsorção.

O modelo Langmuir ajustou-se melhor aos dados de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  no sistema multielementar com amostra de biochar modificado, enquanto os valores  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , nas mesmas condições ajustaram-se a isoterma de Sips, com  $n$  maior que 1, o  $\text{Cr}^{3+}$  apresentou melhor ajuste na isoterma de Dubinin-Radushkevich.

No sistema multielementar, o  $\text{Ni}^{2+}$  não apresentou convergência à isoterma de Langmuir em ambas amostras (BMCA700 e BMCA700SCN), o que é explicado principalmente pelo formato tipo S apresentado pelos dados de  $\text{Ni}^{2+}$  na Figura 21 (c) e (g). Esse tipo de gráfico em forma de S ocorre quando a afinidade de um íon para a superfície do adsorvente aumenta depois que uma quantidade significativa é ligada à superfície do biochar. Conseqüentemente, a inclinação da isoterma aumenta. Essa afinidade é inicialmente fraca, e o aumento é derivado da modificação da superfície do adsorvente pelo soluto ou da ligação de íons a íons previamente ligados à superfície do adsorvente. Um platô é observado na curva quando esse tipo de local de ligação é saturado (GRANT, LEMKE, *et al.*, 1998).

A equação isotérmica de Langmuir não estima  $Q_{\max}$  e  $K_L$  com erro padrão aceitável para gráficos tipo-S (GRANT, LEMKE, *et al.*, 1998). O problema de ajustar plotagens que não são da categoria L já foi abordado por Gu e colaboradores, que modificou a equação de Langmuir para aplicação em várias categorias (H, L, S, C) de plotagens isotérmicas e no entanto, essa equação ainda não se encaixa em gráficos isotérmicos tipo S (GU, SCHMITT, *et al.*, 1994).

A partir dos valores da do parâmetro E da isoterma de Dubinin-Radushkevich, relacionado à energia de adsorção, é possível prevê o tipo de adsorção que ocorre. Assim analisando os valores de E das Tabela 9 e 10, temos que esses se encontram em ambos os sistemas (mono e multielementar) e ambas amostras (BMCA700 e BMCA700SCN) abaixo do valor de  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , indicando que ocorreu uma adsorção física (HU e ZHANG, 2019).

Observa-se, no sistema monoelementar, que a capacidade máxima de adsorção do adsorvente ( $Q_{\max}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ )) descrita no modelo de Sips, pode ser organizada na seguinte ordem:  $\text{Pb}^{2+}$  (41, 83) >  $\text{Cr}^{3+}$  (32,46) >  $\text{Cd}^{2+}$  (2,73) >  $\text{Ni}^{2+}$  (2,47) para a amostra BMCA700 e  $\text{Pb}^{2+}$  (47,19) >  $\text{Cr}^{3+}$  (32,95) >  $\text{Cd}^{2+}$  (8,04)  $\cong$   $\text{Ni}^{2+}$  (8,01) para a amostra BMCA700SCN. Comparando o valor  $Q_{\max}$  entre as amostras BMCA700 e BMCA700SCN no sistema monoelementar, o biochar modificado teve capacidade máxima de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  aumentada três vezes, indicando que o tratamento com KSCN /  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi eficiente no aumento da capacidade de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  do biochar.

O aumento na eficiência de remoção, pode ser devido a presença dos grupos funcionais de isotiocianato, que contem enxofre e nitrogênio na amostra modificada proporcionando mais locais de adsorção, principalmente para  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ .

No conceito de ácidos e bases duros e moles (HSAB), o  $\text{Cd}^{2+}$  é um ácido mole e  $\text{Cr}^{3+}$  é considerado um ácido duro respectivamente, assim a interação entre o  $\text{Cd}^{2+}$  e com o enxofre do isotiocianato (base mole) produz vínculos de caráter marcadamente covalente, dissociados com dificuldade e a interação do  $\text{Cr}^{3+}$  com o nitrogênio e oxigênio (bases duras) também são dissociados com dificuldade. O  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  são considerados ácidos intermediários, os quais podem tem afinidade tanto por bases duras, onde a ligação ocorre praticamente por interações eletrostáticas, quanto pelas bases moles, onde as interações ocorrem por ligações covalentes, onde normalmente, para estes íons, utilizam-se ligantes contendo nitrogênio, como o presente do grupo isotiocianato (PEARSON e SONGSTAD, 1967).

Na amostra sem modificação, há maior presença de grupos oxigenados, como apresentado na Seção 5.7, e a troca catiônica entre grupos de superfícies oxigenadas (base dura) e as ligações diônicas de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  são mais facilmente dissociadas (ALFARRA, FRACKOWIAK e BEGUIN, 2004).

No sistema multielementar de adsorção a capacidade máxima de adsorção do adsorvente  $Q_{\text{max}}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) descrita no modelo Sips, pode ser organizada na seguinte ordem  $\text{Cr}^{3+}$  (40,29) >  $\text{Pb}^{2+}$  (35,63) >  $\text{Ni}^{2+}$  (20,31) >  $\text{Cd}^{2+}$  (11,91) para a amostra BMCA700, ordem igual ao associado a constante de hidrólise e dureza ordem, mostradas na Tabela 11. Na adsorção multielementar pela amostra BMCA700SCN a ordem de  $Q_{\text{max}}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ )  $\text{Cd}^{2+}$  (49,52) >  $\text{Pb}^{2+}$  (41,25) >  $\text{Ni}^{2+}$  (40,99)  $\cong$   $\text{Cr}^{3+}$  (40,44), próximo ao associado à ordem de maciez na Tabela 11.

**Tabela 11.** Sequências de metais de acordo com suas propriedades físico-químicas

Propriedades	Sequência metal
Eletronegatividade <sup>a</sup>	$\text{Pb}^{2+}$ (2,33) > $\text{Ni}^{2+}$ (1,91) > $\text{Cr}^{+3}$ (1,66) > $\text{Cd}^{2+}$ (1,69)
Raio iônico ( $\text{Å}^\circ$ ) <sup>a</sup>	$\text{Pb}^{2+}$ (1,19) > $\text{Cd}^{2+}$ (0,97) > $\text{Ni}^{2+}$ (0,69) > $\text{Cr}^{3+}$ (0,52)
Maciez <sup>b</sup>	$\text{Pb}^{2+}$ (3,58) > $\text{Cd}^{2+}$ (3,04) > $\text{Ni}^{2+}$ (2,82) > $\text{Cr}^{3+}$ (2,70)
Dureza <sup>a</sup>	$\text{Cr}^{3+}$ (0,147) > $\text{Pb}^{2+}$ (0,131) > $\text{Ni}^{2+}$ (0,126) > $\text{Cd}^{2+}$ (0,081)
Log da 1 <sup>o</sup> constante de hidrólise <sup>a</sup>	$\text{Cr}^{3+}$ (-3,70) > $\text{Pb}^{2+}$ (-7,60) > $\text{Ni}^{2+}$ (-9,90) > $\text{Cd}^{2+}$ (-10,10)

<sup>a</sup> (KINRAIDE e YERMIYAHU, 2007)

<sup>b</sup> (MISONO, OCHIAI, *et al.*, 1967)

Percebeu-se que na adsorção multielementar a presença de outros metais causou um efeito sinérgico e antagônico na adsorção em ambas as amostras, conforme descrito em seguida pelo efeito dos valores de interação iônica.

O efeito da interação iônica no processo de adsorção de um sistema de múltiplos elementos, pode ser representado pela razão entre a capacidade máxima de adsorção multielementar e a capacidade do mesmo metal na solução monoelementar, de modo que  $Q_{\text{maxmulti}} / Q_{\text{maxmono}} > 1$  a sorção é promovido pela presença de outros íons metálicos (efeito sinérgico),  $Q_{\text{maxmulti}} / Q_{\text{maxmono}} = 1$  não há interação observável e se  $Q_{\text{maxmulti}} / Q_{\text{maxmono}} < 1$  a sorção é suprimida pela presença de outros íons metálicos (efeito antagônico).

Os resultados para  $Q_{\text{maxmulti}} / Q_{\text{maxmono}}$  a partir do ajuste pelo modelo de Sips ( $\text{Cr}^{3+}$  (1,24),  $\text{Ni}^{2+}$  (8,22),  $\text{Cd}^{2+}$  (4,36) e  $\text{Pb}^{2+}$  (0,85) para BMCA700 e  $\text{Cr}^{3+}$  (1,23),  $\text{Ni}^{2+}$

(5,11),  $\text{Cd}^{2+}$  (6,15) e  $\text{Pb}^{2+}$  (0,87) para BMCA700SCN) mostraram que a presença de outros metais afeta significativamente a adsorção de todos os íons metálicos. A adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  é cooperativa, isto é, apresentou um aumento de adsorção com a presença de outros íons metálicos utilizando ambas as amostras. Na adsorção de  $\text{Pb}^{2+}$  ocorre o efeito antagônico, isto é, a adsorção é suprimida pela presença de outros íons metálicos em solução.

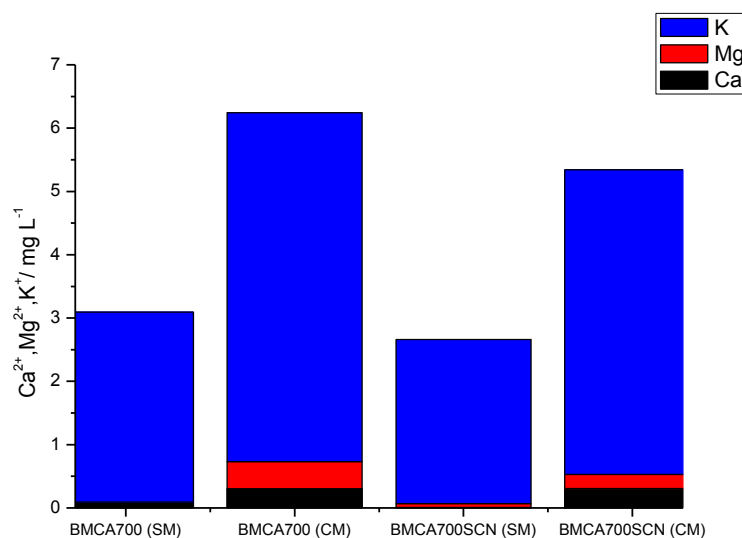
A modificação do biochar na adsorção multielementar, promoveu um aumento no  $Q_{\text{máx}}$ , principalmente  $\text{Cd}^{2+}$  (11,91  $\text{mg g}^{-1}$  para 49,52  $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $\text{Ni}^{2+}$  (20,32  $\text{mg g}^{-1}$  para 41  $\text{mg g}^{-1}$ ), resultado do aumento de grupos promovendo uma maior interação eletrostática.

#### **5.12. Influência da capacidade de troca iônica e precipitação na adsorção de $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$**

Como analisado pela técnica de análise imediata (Seção 5.5) os biochars sem e com modificação possuem em sua composição quantidades de cinzas, que são os elementos minerais (por exemplo, K, Ca, Mg,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) existentes nas forma de óxidos ou carbonatos, proveniente da biomassa.

Demonstrado na Figura 22, é possível observar um aumento de K, Mg e Ca em solução após a adsorção  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ , que sugere que os metais em solução multielementar pode ser adsorvido pelo biochar com e sem modificação por mecanismo de troca iônica com  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^+$ . Assim, os íons fracamente ligados ao biochar são capazes de trocar esses íons (K, Mg e Ca), pelos íons metálicos da solução multielementar através do contato (PENIDO, MELO, *et al.*, 2019).

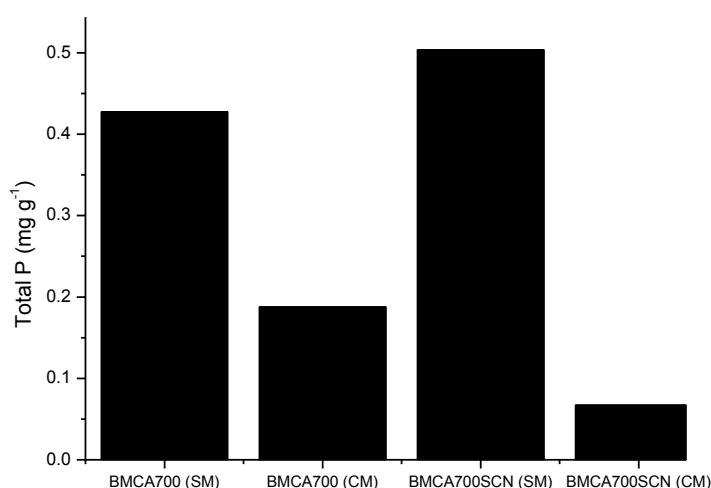
**Figura 22.** Concentração de K, Ca e Mg em solução antes (SM) e após (CM) adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  pelas amostras BMCA700 e BMCA700SCN



Fonte: Autoria própria

Pesquisas anteriores relataram co-precipitação de metais na superfície dos biochars por carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) e fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) liberado dos biochars durante o processo de adsorção (PENIDO, MELO, *et al.*, 2019). Assim, como mostrado na Figura 23, a concentração de P total na solução após adsorção dos íons metálicos foram menores quando comparadas a solução sem a presença dos metais (P solúvel em água) para ambas as amostras biochars, especialmente para BMCA700SCN.

**Figura 23.** Concentração de fósforo (P) total na solução antes (SM) e após (CM) adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  pelas amostras BMCA700 e BMCA700SCN



Fonte: Autoria própria

Assim os componentes minerais como  $\text{PO}_4^{3-}$  originários das matérias-primas, presente nas amostras BMCA700 e BMCA700SCN, desempenharam um papel importante na co-precipitação dos íons de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ , servindo como locais de adsorção eficazes.

### **5.13. Mecanismo de adsorção de $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ no sistema mono e multielementar pelas amostras BMCA700 e BMCA700SCN**

No processo de adsorção pode existir dois tipos principais de mecanismos entre adsorvente e adsorvato: adsorção química e física. Neste trabalho, os dados obtidos a partir do ajuste não linear da isoterma de Dubinin-Radushkevich, demonstram que a adsorção em ambas as amostras (BMCA700 e BMCA700SCN) e ambos os sistemas (mono e multielementar) é de caráter físico, isto é, adsorvato interagem por interações de van der Waals.

O modelo de pseudo-segunda ordem que teve maior ajuste aos dados de adsorção em ambas as amostras (BMCA700 e BMCA700SCN) e ambos os sistemas (mono e multielementar) indica que também que a etapa de controle de taxa pode ser a adsorção química envolvendo forças de valência por meio do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvido formando ligações químicas durante a adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ .

Os metais  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  existente na solução aquosa como cátions também podem ser removidos via atração eletrostática, onde a atração eletrostática é confirmada pelo fato da maior adsorção ocorrer em pH 7, pois a pH 7 a superfície das amostras se encontram com maior densidade de carga negativa e possibilita uma maior atração eletrostática entre os adsorventes e os adsorvatos.

A presença de grupos funcionais, como o grupo carboxil, de carbonil conjugado (principalmente cetonas e ésteres) e grupos oxigenado na superfície da amostra BMCA700, demonstrados pela análise do FTIR e Pi-CG-EM (Seção 5.6 e 5.7, respectivamente), podem ser responsável pela adsorção química, pois os pares solitários de elétrons do oxigênio dos grupos citados anteriormente podem se ligar com os íons metálico, positivamente carregados, dessa forma promovendo a ocorrência do fenômeno de quimissorção.

Na amostra BMCA700SCN o aumento na eficiência de remoção de  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ , se dá, como citado na Seção 5.11, ao aumento dos grupos funcionais de

isotiocianato contendo enxofre e nitrogênio, como também demonstrado pela análise do FTIR e Pi-CG-EM (Seção 5.6 e 5.7, respectivamente, que proporcionou mais sítios de adsorção para a interação entre o ácido duro ( $\text{Cr}^{3+}$ ), mole ( $\text{Cd}^{2+}$ ) e intermediário ( $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ ) com as bases moles (S) e duras (N e O) da superfície modificada.

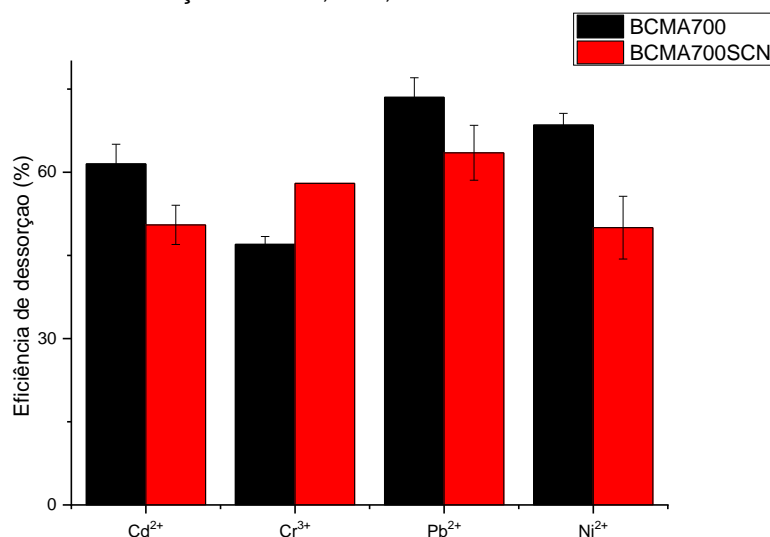
O aumento dos íons Ca, K e Mg na solução pós adsorção dos íons metálicos, como apresentado na Seção 5.12, indica que o processo de troca iônica ocorre durante a adsorção dos metais na superfície de ambas as amostras (BMCA700 e BMCA700SCN). Na Seção 5.12 também se confirma que ocorre a co-precipitação dos metais na superfície de ambos os materiais, podendo este fenômeno acontecer devido interação entre o mineral  $\text{PO}_4^{3-}$  e os íons metálicos.

No sistema multielementar a adsorção dos íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  indicam que há uma associação entre os íons adsorvidos nas amostras BMCA700 e BMCA700SCN, sendo essa adsorção conhecida como cooperativa, onde a presença de multielementos, serviriam como barreiras estéricas para as moléculas adsorvidas da camada inferior, impedindo que os íons adsorvidos na camada inferior deixassem a superfície (LIU, 2015).

Já o  $\text{Pb}^{2+}$  diferente dos outros íons metálicos, apresentou uma adsorção competitiva no sistema multielementar, podendo esse efeito causado devido ao seu tamanho. Observando a Tabela 11, temos que o  $\text{Pb}^{2+}$ , possui o maior raio iônico entre os íons, e um raio iônico grande é retido com menor intensidade em comparação ao um íon de raio pequeno, devido que esse chega mais perto da superfície e a atração eletrostática é maior (NIA, HUANG, *et al.*, 2019).

#### **5.14. Ciclos de dessorção e adsorção de $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ e $\text{Ni}^{2+}$ por biochar sem e com modificação**

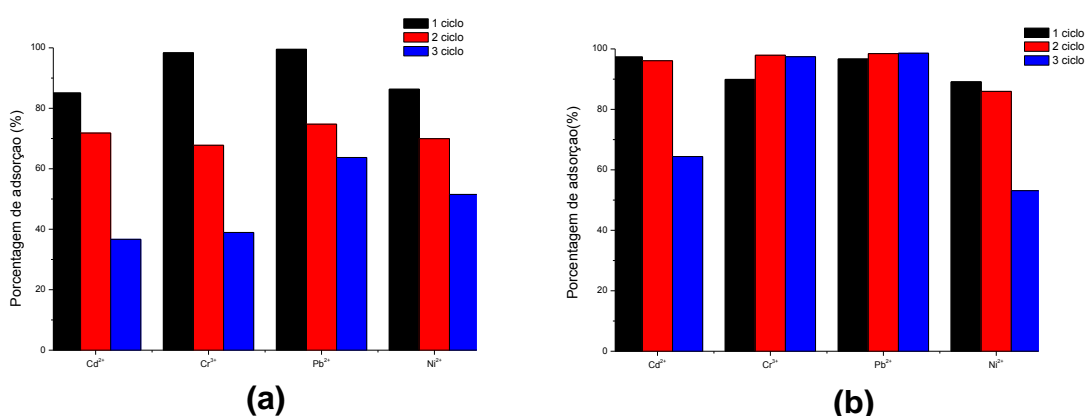
Os experimentos de dessorção indicam se a adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  é reversível e o reuso do adsorvente. A Figura 24 mostra a eficiência de dessorção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  usando  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$ . A eficiência de dessorção (%) de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  foi de  $61 \pm 3$ ,  $45 \pm 1$ ,  $73 \pm 3$  e  $68 \pm 2$ , respectivamente para BCMA700 e  $50 \pm 3$ ,  $58 \pm 0$ ,  $63 \pm 4$  e  $50 \pm 5$ , respectivamente, para a amostra BCMA700SCN.

**Figura 24.** Eficiência de dessorção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  de BCMA700 e BCMA700SCN

Fonte: Autoria própria

A amostra BCMA700SCN em comparação com o BCMA700 apresentou menor % de dessorção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  (-18%, -14% e -27%, respectivamente), indicando uma alta afinidade entre esses íons metálicos com a superfície do biochar modificado (BCMA700SCN), suportando os resultados das isotermas e dos testes de adsorção multielementar (seção 5.11). Por outro lado, a eficiência de dessorção dos íons  $\text{Cr}^{3+}$  foi maior no BCMA700 que no BCMA700SCN (aumento de 23%), também suportando os resultados das isotermas e dos testes de adsorção multielementar (Seção 5.11.) Indicando que o  $\text{Cr}^{3+}$  tem baixa afinidade com o BCMA700SCN.

Avaliando a utilidade do adsorvente sem e com modificação, 3 ciclos de re-adsorção foram realizados nas amostras BCMA700 e BCMA700SCN, como demonstrado na Figura 25.

**Figura 25.** Eficiência de re-adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  de (a) BCMA700 e (b) BCMA700SCN

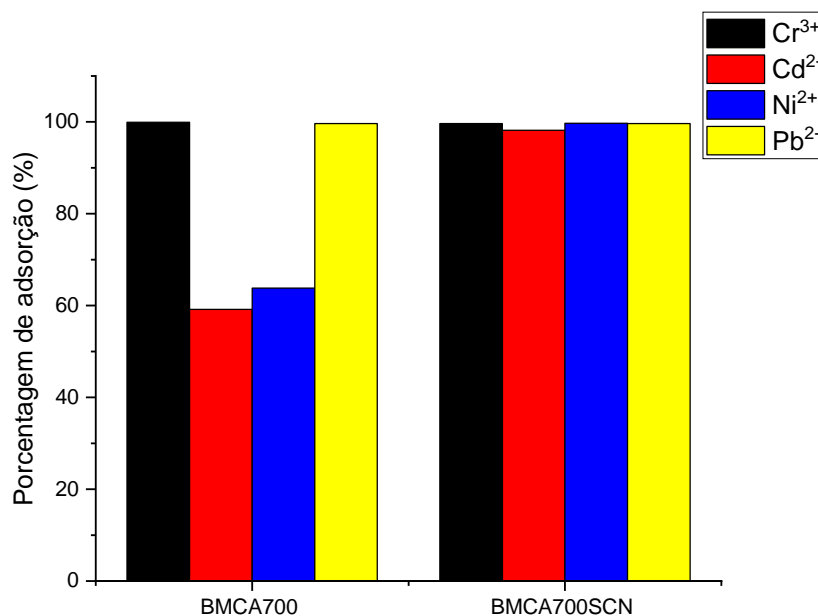
Fonte: Autoria própria

A amostra BMCA700SCN não apenas teve uma alta capacidade de adsorção, mas também possuía um maior desempenho estável durante o 2º ciclo de adsorção. Onde após, serem dessorvidos, os sítios ativos foram renovados e, portanto, as atividades de adsorção do biochar modificado foi recuperado, com maior eficiência em comparação ao biochar não modificado.

### 5.15. Adsorção em coluna de leito fixo

Os resultados dos estudos de adsorção em colunas de leito fixo nas colunas de vidro (Figura 26) indicam que o uso de BMCA700SCN para remoção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  em solução multielementar é aplicável, uma vez que o adsorvente apresentou uma boa taxa de remoção (99,6 % para todos os metais).

**Figura 26.** Porcentagem de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  em coluna de leito fixo por BMCA700 e BMCA700SCN



Fonte: Autoria própria

A adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  foi maior no BMCA700SCN (99,6% de ambos os metais) quando comparado ao BMCA700 (63% e 60%, respectivamente), tendo mais sítios de maior interação com esses metais através do aumento de bases moles em sua estrutura, como também demonstrado nos resultados do teste em batelada.

A maior adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  é atraente para aplicações de remediação e filtro in situ, pois é necessária eficiência para produzir novos materiais e tecnologias.

## 6. CONCLUSÃO

Neste estudo, um novo adsorvente foi preparado pela modificação do biochar produzido a partir de bagaço de cana com  $\text{KSCN} / \text{H}_2\text{O}_2$ , introduzindo mais grupos enxofre e amino na superfície do biochar. Os resultados mostraram que a modificação melhorou significativamente o desempenho de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  no biochar modificado.

A remoção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  foi eficiente nas amostras modificadas, pois a presença do grupo funciona isotiocianato aumentou os locais ativos de adsorção para ambos os materiais. Tanto o biochar sem e com modificação obtiveram bons resultados de remoção somente quando produzidos a  $700^\circ\text{C}$  e a pH 7. A cinética de adsorção seguiu o modelo cinético de pseudo-segunda ordem para todos os íons metálicos analisados.

A presença de outros metais no sistema de multielementares causou sinergia na adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  e efeito antagônico na adsorção de  $\text{Pb}^{2+}$  nas duas amostras.

A presença do grupo funcional isotiocianato e a presença de fosforo, cálcio, potássio e magnésio na superfície do biochar modificado sugeriram que os íons metálicos foram praticamente adsorvidos por mecanismos de complexação na superfície, de co-precipitação e troca iônica.

A adsorção em coluna e em leito fixo mostrou que a modificação do biochar pode ser usada como material de sorção eficaz em filtros e barreiras reativas para remover  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  dos fluxos de água e efluentes industriais.

Este estudo serviu de base para futuras pesquisas focadas em remediação de águas residuais e também pode contribuir para descontaminação de outros sistemas ambientais poluídos por íons metálicos.

## 7. REFERÊNCIAS

1. AHMAD, M. et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. **Chemosphere**, v. 99, p. 19-33, 2014.
2. ALFARRA, A.; FRACKOWIAK, E.; BEGUIN, F. The HSAB concept as a means to interpret the adsorption of metal ions onto activated carbons. **Applied Surface Science** **22**, v. 228, p. 84-92, 2004.
3. ALI, R. M. et al. Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis. **Ecological Engineering**, v. 91, p. 317-332, 2016.
4. ALIA, R. M. et al. Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis. **Ecological Engineering**, v. 91, p. 317-332, 2016.
5. APPENROTH, K.-J. Definition of “Heavy Metals” and Their Role in Biological Systems. In: \_\_\_\_\_ **Soil Heavy Metals**. [S.l.]: Springer, v. 19, 2010. Cap. 2, p. 19-29.
6. ARARAQUARA. Decreto N°10631 de 25 Abril 2014. Dispõe sobre a tarifa para o abastecimento de água, para coleta, afastamento e tratamento de esgoto. **Tribuna Imprensa**, 2014.
7. BAKYAYITA, G. K.; NORRSTRÖM, A. C.; KULABAKO, R. N. Assessment of Levels, Speciation, and Toxicity of Trace Metal Contaminants in Selected Shallow Groundwater Sources, Surface Runoff, Wastewater, and Surface Water from Designated Streams in Lake Victoria Basin, Uganda. **Journal of Environmental and Public Health**, v. 2019, p. 18, 2019.
8. BARAKAT, M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 4, p. 361-367, 2011.
9. BATOOLA, S. et al. Sorption of Cr(III) from aqueous media via naturally functionalized microporous biochar: Mechanistic study. **Microchemical Journal**, v. 144, p. 242-253, 2019.
10. BEN, H.; RAGAUSKAS, A. J. Comparison for the compositions of fast and slow pyrolysis oils by NMR characterization. **Bioresource Technology**, v. 147, p. 577-584, 2013.
11. BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. PORTARIA N° 2914, DE 12 DE DEZEMBRO DE 2011 - Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da União**, 2011. 39.
12. BUENO, C. D. C. **Biochar: caracterização estrutural e interações com nutrientes e microorganismos pedológicos**. UNESP. Sorocaba, p. 27. 2017.
13. CETESB. **Relatório de qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo**. [S.l.], p. 97-99. 2017.

14. CETESB. **Relatorio de qualidade das aguas interiores no Estado de São Paulo**. [S.l.], p. 165-166. 2018.
15. CHIAVARI, G.; GALLETTI, G. C. Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry of amino acids. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 24, p. 123-137, 1992.
16. CHU, B.; AMANO, Y.; MACHIDA, M. Preparation of bean dreg derived N-doped activated carbon with high adsorption for Cr(VI). **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 2019.
17. CROMBIE, K. et al. The effect of pyrolysis conditions on biochar stability as determined by three methods. **Bioenergy**, v. 5, p. 122-131, 2013.
18. DEMIRBAS,. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 72, p. 243-248, 2004.
19. FUNGO, B. et al. N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> emission from soil amended with steam-activated biochar. **J. Plant Nutr. Soil Sci**, v. 177, p. 34-38, 2014.
20. GRANT, P. G. et al. Modified Langmuir Equation for S-Shaped and Multisite Isotherm Plots. **Langmuir**, v. 15, p. 4292-4299, 1998.
21. GU, B. et al. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models. **Environ. Sci. Technol.**, v. 28, p. 38-46, 1994.
22. GUIMARÃES, E. M. Causas e Formas de corrosão na Unidade de Recuperação de Enxofre da Refinaria Gabriel Passos (REGAP/PETROBRAS). Universidade Federal de Minas Gerais. [S.l.], p. 11. 2006.
23. HU, Q.; ZHANG, Z. Application of Dubinin–Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: A theoretical analysis. **Journal of Molecular Liquids**, v. 277, p. 646-648, 2019.
24. JING, X.-R. et al. Enhanced adsorption performance of tetracycline in aqueous solutions by methanol-modified biochar. **Chem. Eng. J.**, v. 248, p. 168-174, 2014.
25. JUNG, C. et al. Competitive adsorption of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs on activated biochars: experimental and molecular modeling study. **Chem. Eng. J.**, v. 264, p. 1-9, 2015.
26. KEREN, Y.; BORISOVER, M.; BUKHANOVSKY, N. Sorption interactions of organic compounds with soils affected by agricultural olive mill wastewater. **Chemosphere**, v. 138, p. 462-468, 2015.
27. KHALILI, D. Graphene oxide: a promising carbocatalyst for the regioselective thiocyanation of aromatic amines, phenols, anisols and enolizable ketones by hydrogen peroxide/KSCN in water. **New Journal of Chemistry**, v. 40, p. 2547-2553, 2016.
28. KINRAIDE, T. B.; YERMIYAHU, U. A scale of metal ion binding strengths correlating with ionic charge, Pauling electronegativity, toxicity, and other

- physiological effects. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 101, p. 1201-1213, 2007.
29. KLIEVE, J. R.; SEMMENS, M. J. An evaluation of pretreated natural zeolites for ammonium removal. **Water Research**, v. 14, p. 161-168, 1980.
  30. KOŁODYŃSKA, D.; KRUKOWSKA, J.; THOMAS, P. Comparison of Sorption and Desorption Studies of Heavy Metal Ions From Biochar and Commercial Active Carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 353-363, 2017.
  31. KYZAS, G. Z.; KOSTOGLU, M. Green Adsorbents for Wastewaters: A Critical Review. **Materials**, v. 7, p. 333-364, 2014.
  32. LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for Environmental Management: Science and Technology**. [S.l.]: Earthscan Press, 2019.
  33. LI, et al. Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. **Chemosphere**, v. 178, p. 466-478, 2017.
  34. LI, H. et al. Selective removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from soil washing effluents using biochars produced at different pyrolytic temperatures. **Bioresour. Technol**, v. 163, p. 193-198, 2014.
  35. LI, Y. et al. A green adsorbent derived from banana peel for highly effective removal of heavy metal ions from water. **RSC Adv.**, v. 6, p. 45041-45048, 2016.
  36. LIEBER, E.; RAO, C. N. R.; RAMACHANDRAN, J. The infrared spectra of organic thiocyanates and isothiocyanates. **Spectrochimica Acta**, v. 13, p. 296-299, 1959.
  37. LIMA, I. M.; BOATENG, A. A.; KLASSON, K. T. Physicochemical and adsorptive properties of fast-pyrolysis bio-chars and their steam activated counterparts. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v. 85, p. 1515 - 1521, 2010.
  38. LIU, S. Cooperative adsorption on solid surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 450, p. 224-238, 2015.
  39. LIU, W.-J.; JIANG, H.; YU, H.-Q. Development of Biochar-Based Functional Materials: Toward a Sustainable Platform Carbon Material. **Chemical Reviews**, v. 115, p. 12251-12285, 2015.
  40. MA, Y. et al. Polyethylenimine modified biochar adsorbent for hexavalent chromium removal from the aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 169, p. 403-408, 2014.
  41. MALDONADO, A. C. D.; WENDLING,. Manejo de ecossistemas aquáticos contaminados. **Agropecuária Técnica**, v. 30, n. 1, p. 21-32, 2009.
  42. MIGLINO, L. C. P.; HARRINGTON, J. J. O impacto da tarifa na geração de efluentes industriais. **Revista DAE**, v. 44, p. 212-220, 1984.
  43. MISONO, M. et al. A new dual parameter scale for the strength of lewis acids and bases with the evaluation of their softness. **J. inorg, nucl. Chem.**, v. 29, p. 2685 - 2691, 1967.

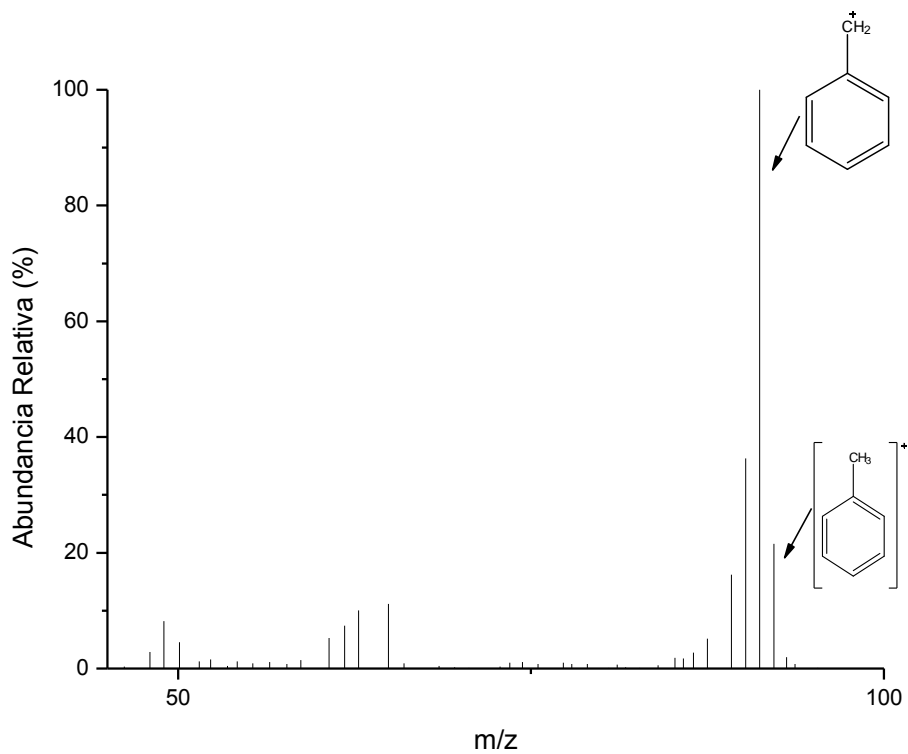
44. MOHAN, D. et al. Cadmium and lead remediation using magnetic oak wood and oak bark fast pyrolysis bio-chars. **Chem. Eng. J.**, v. 236, p. 513e528, 2014.
45. MONTERO, J. I. Z. et al. High efficiency removal of As(III) from waters using a new and friendly adsorbent based on sugarcane bagasse and corncob husk Fe-coated biochars. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 162, p. 616-624, 2018.
46. NASCIMENTO , R. F. D. et al. Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), 2014.
47. NERIS, J. B. et al. Evaluation of adsorption processes of metal ions in multi-element aqueous systems by lignocellulosic adsorbents applying different isotherms: A critical review. **Chemical Engineering Journal**, v. 357, p. 404-420, 2019.
48. NIA, B.-J. et al. Competitive adsorption of heavy metals in aqueous solution onto biochar derived from anaerobically digested sludge. **Chemosphere**, v. 219, p. 351-357, 2019.
49. PARK, J.-H. et al. Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 142, p. 77-83, 2016.
50. PEARSON, R. G.; SONGSTAD, J. Application of the principle of hard and soft acids and bases to organic chemistry. **Journal of the American Chemical Society**, v. 89, p. 1827-1836, 1967.
51. PENIDO, E. S. et al. Cadmium binding mechanisms and adsorption capacity by novel phosphorus/magnesium-engineered biochars. **Science of the Total Environment**, v. 671, p. 1134 -1143, 2019.
52. QIAN, W.; ZHAO, A.-Z.; XU, R.-K. Sorption of As(V) by aluminum-modified crop straw-derived biochars. **Water Air Soil Pollut**, v. 224, p. 1-8, 2013.
53. RAFIQ, M. K. et al. Influence of Pyrolysis Temperature on Physico-Chemical Properties of Corn Stover (*Zea mays* L.) Biochar and Feasibility for Carbon Capture and Energy Balance. **Plos ONE**, v. 11, p. e0156894, 2016.
54. RAJA, N. S.; UNNI.NAIR, B. Chromium(III) complexes inhibit transcription factors binding to DNA and associated gene expression. **Toxicology**, v. 251, p. 61-65, 2008.
55. RAJAPAKSHA, A. U. et al. Enhanced sulfamethazine removal by steam-activated invasive plant-derived biochar. **J. Hazard. Mater**, v. 290, p. 43-50, 2015.
56. RAJAPAKSHA, A. U. et al. Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: Potential and implication of biochar modification. **Chemosphere**, v. 148, p. 276-291, 2016.
57. RANGABHASHIYAM, S.; BALASUBRAMANIAN, P. The potential of lignocellulosic biomass precursors for biochar production: Performance, mechanism and wastewater application—A review. **Industrial Crops & Products**, v. 128, p. 405-423, 2019.

58. RIBEIRO, D. R. G. et al. Metal and metalloid distribution in different environmental compartments of the middle Xingu River in the Amazon, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 605-606, p. 66-67, 2017.
59. SAMSURI, A. W.; SADEGH-ZADEH, F.; SEH-BARDAN, B. J. Adsorption of As(III) and As(V) by Fe coated biochars and biochars produced from empty fruit bunch and rice husk. **J. Environ. Chem. Eng**, v. 981-988., p. 1, 2013.
60. SARAVANAN, R.; RAVIKUMAR, L. The Use of New Chemically Modified Cellulose for Heavy Metal Ion Adsorption and Antimicrobial Activities. **Journal of Water Resource and Protection**, v. 7, p. 530-545, 2015.
61. SHAKOOR, M. B. et al. Heavy metal pollution, a global problem and its remediation by chemically enhanced phytoremediation: A Review. **Journal of Biodiversity and Environmental Sciences**, v. 3, p. 12-20, 2013.
62. SONG, J.; PENG, P. Characterisation of black carbon materials by pyrolysis–gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 87, p. 129-137, 2010.
63. SUWAZONO, Y. et al. Itai-Itai Disease. In: \_\_\_\_\_ **Encyclopedia of Environmental Health**. 2. ed. [S.I.]: Elsevier, 2019. p. 712-719.
64. TORQUATO, L. D. M. et al. New approach for proximate analysis by thermogravimetry using CO<sub>2</sub> atmosphere. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 128, p. 1-14, 2017.
65. UMPLEBY, R. J. et al. Characterization of Molecularly Imprinted Polymers with the Langmuir-Freundlich Isotherm. **Anal. Chem**, v. 73, p. 4584-4591, 2001.
66. WANG, S. et al. Removal of arsenic by magnetic biochar prepared from pinewood and natural hematite. **Bioresour. Technol.**, v. 175, p. 391-395, 2015.
67. XIONG, Z. et al. Influence of NH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub> modification on the characteristic of biochar and the CO<sub>2</sub> capture. **Bioenerg. Res**, v. 6, p. 1147 -1153, 2013.
68. XUE, Y. et al. Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar (hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: batch and column tests. **Chem. Eng. J.**, v. 200-202, p. 673-680, 2012.
69. YANG, G.-X.; JIANG, H. Amino modification of biochar for enhanced adsorption of copper ions from synthetic water. **Water Research**, v. 48, p. 396-405, 2014.
70. ZHANG, S. et al. Study on the pyrolysis of ammonium thiocyanate and its product formation characteristics in H<sub>2</sub>. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 134, p. 427-428, 2018.
71. ZHANG, X. et al. Nitrogen enriched biochar modified by high temperature CO<sub>2</sub>-ammonia treatment: characterization and adsorption of CO<sub>2</sub>. **Chem. Eng. J.**, v. 257, p. 20-27, 2014.
72. ZHOU, Y. et al. Sorption of heavy metals on chitosan-modified biochars and its biological effects. **Chem. Eng. J.**, v. 231, p. 512-518, 2013.

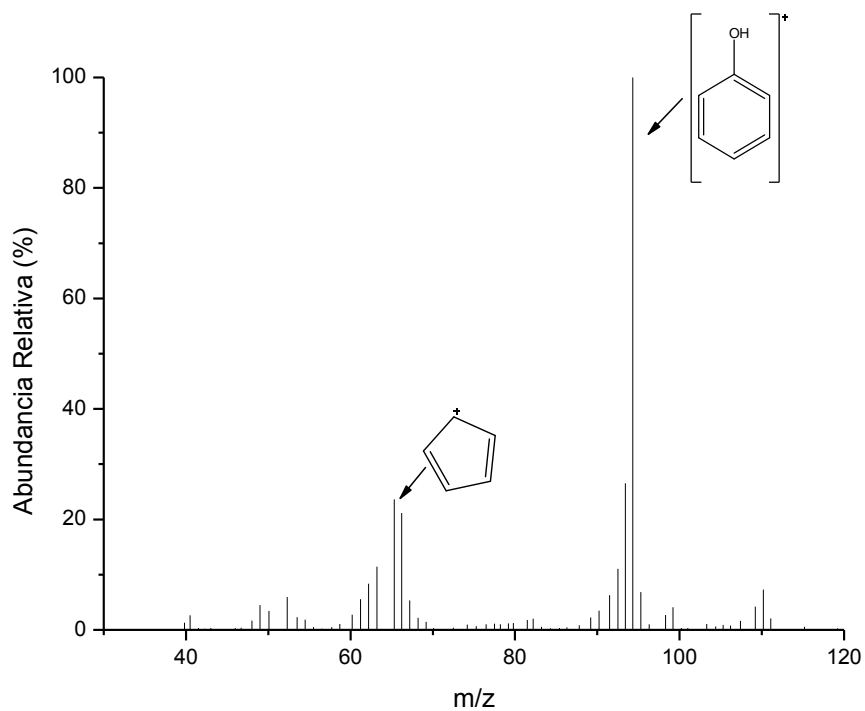
## ANEXO 1

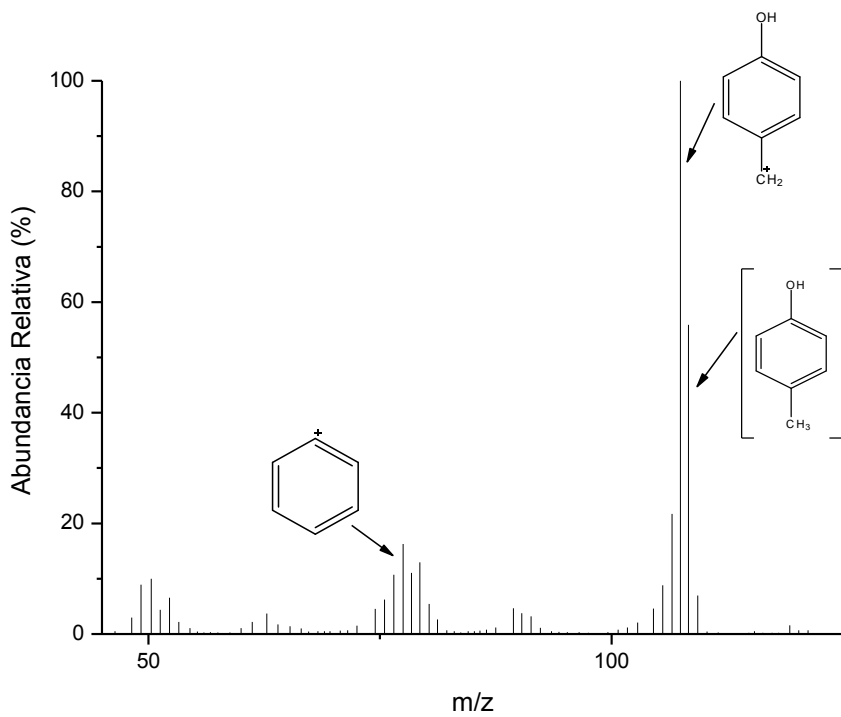
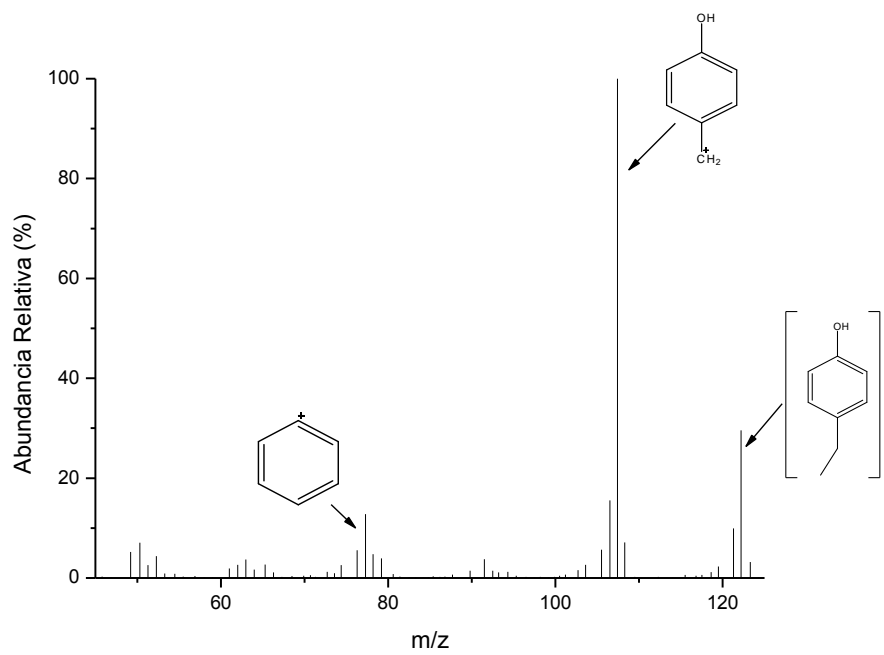
## 1.1. Espectros de massas e suas respectivas fragmentações

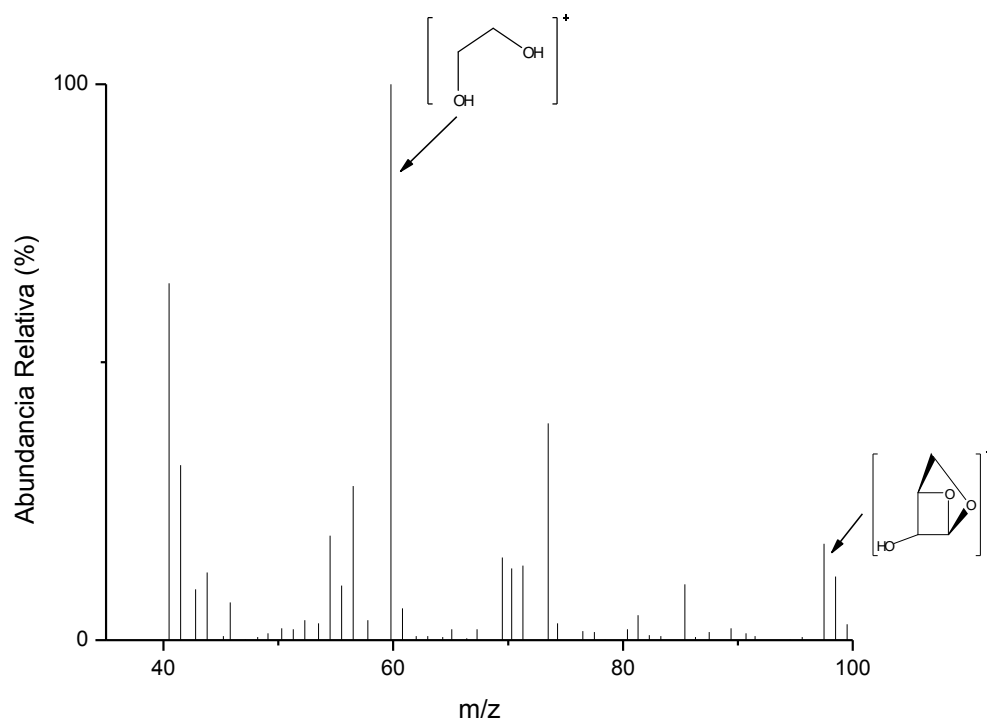
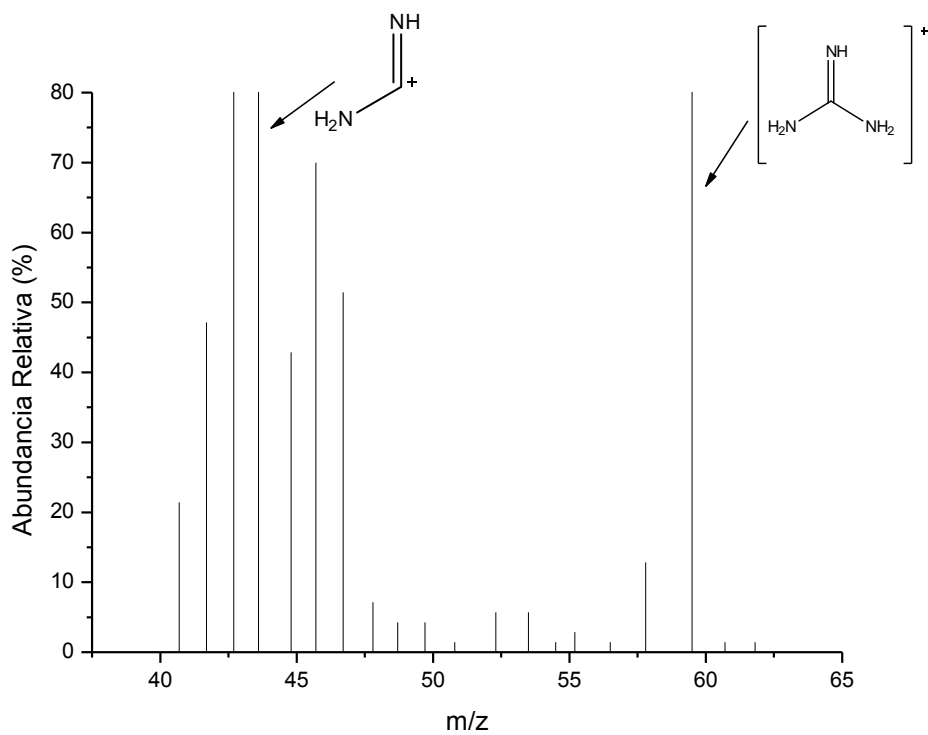
## a) Tolueno

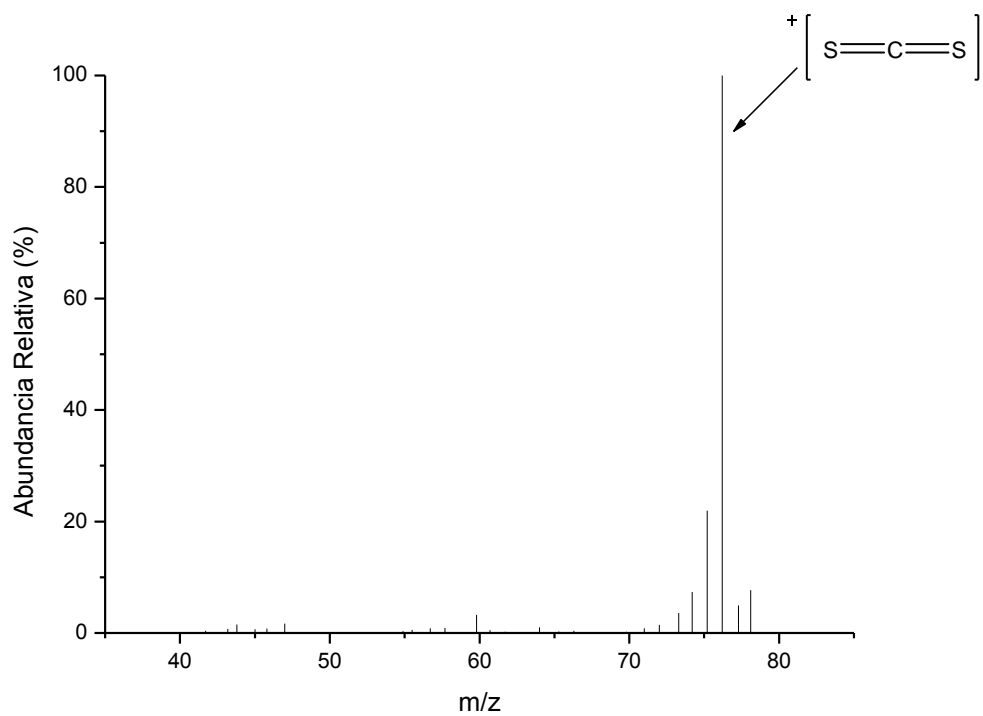
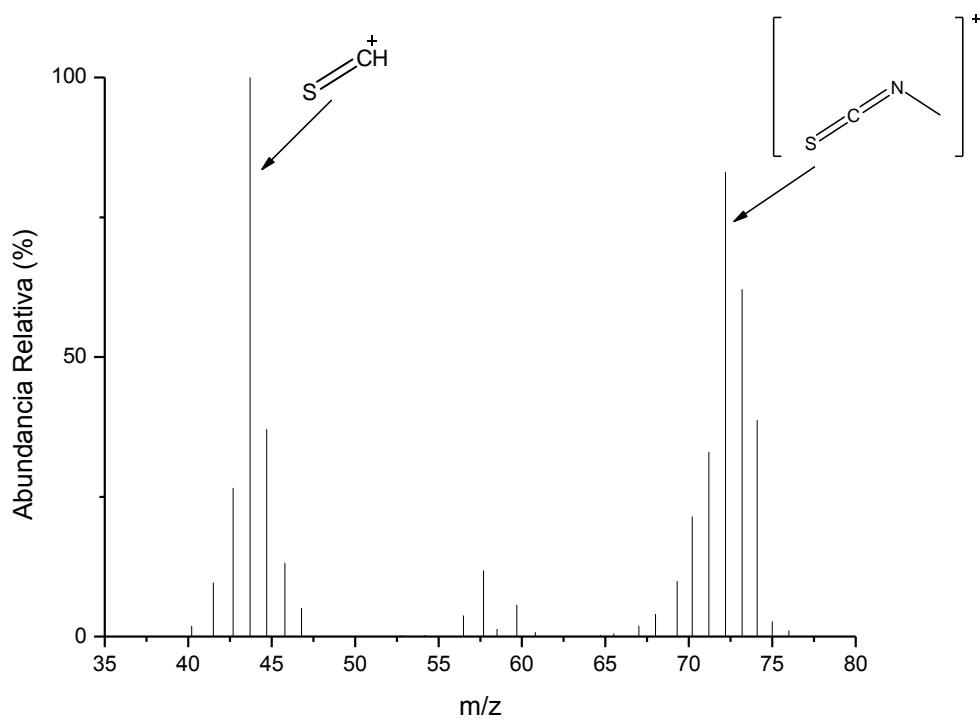


## b) Fenol

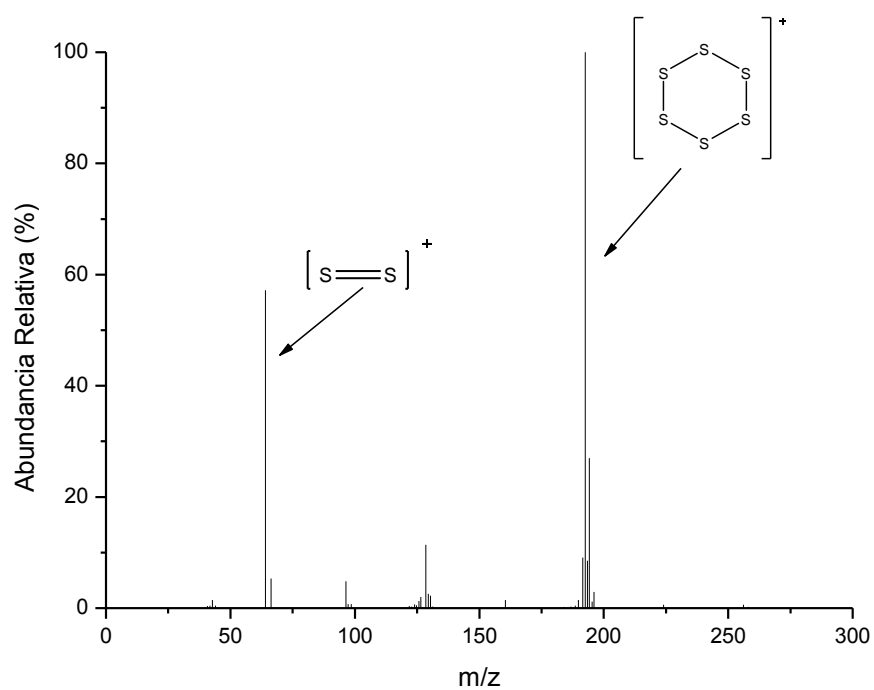


**c) 4-Metilfenol****d) 4-Etilfenol**

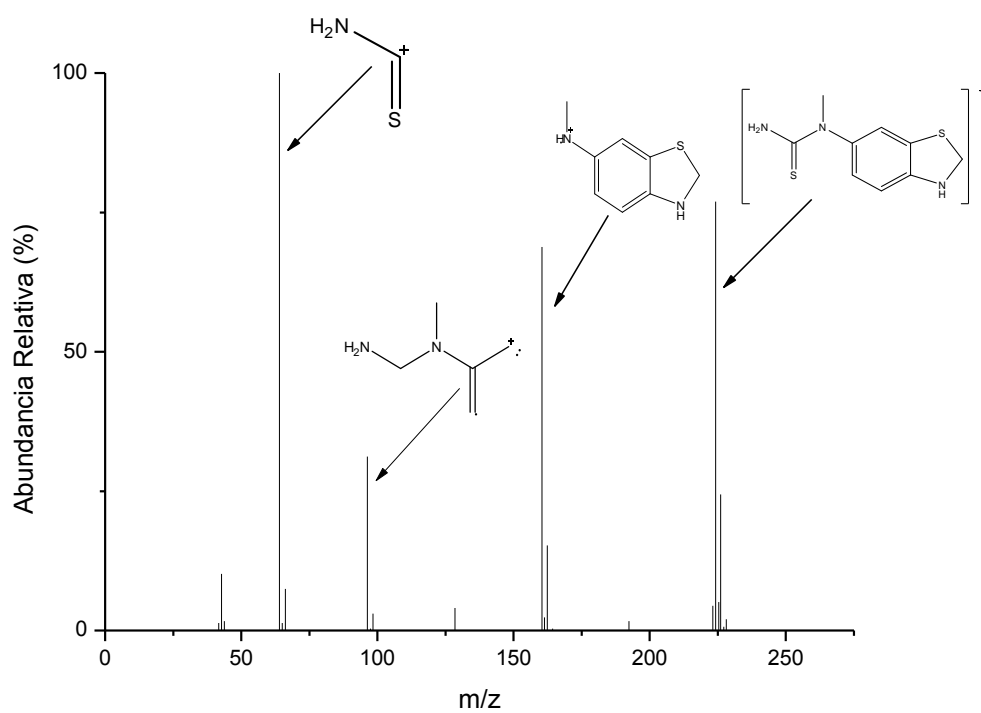
**e) Levoglucosano****f) Guadinina**

**g) Dissulfeto de carbono****h) Isotiocianato de metila**

i) Ciclohexassulfureto



j) 6-(1,1-dimetil-tioureido) benzotiazole - 2 (3H) -tiona



## k) Ciclo octatomico de enxofre

