



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA
FILHO”**

**FACULDADE DE ENGENHARIA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA**

JÚNIOR DA SILVA CAMARGO

**AVALIAÇÃO E COMPARAÇÃO DO POTENCIAL DAS
BIOMASSAS E DOS *BIOCHARS* DE MACRÓFITAS AQUÁTICAS
PARA ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO**

Ilha Solteira

2023

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA

JÚNIOR DA SILVA CAMARGO

**AVALIAÇÃO E COMPARAÇÃO DO POTENCIAL DAS
BIOMASSAS E DOS *BIOCHARS* DE MACRÓFITAS AQUÁTICAS
PARA ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – SP, como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração: Química dos Materiais.

Prof. Dr. Michael Jones da Silva
Orientador

Dra. Sonia Tomie Tanimoto
Coorientadora

Ilha Solteira

2023

FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

C173a Camargo, Júnior da Silva.
Avaliação e comparação do potencial das biomassas e dos biochars de
macrófitas aquáticas para adsorção de azul de metileno / Júnior da Silva
Camargo. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2023
82 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de
Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Química dos Materiais,
2023

Orientador: Michael Jones da Silva
Co-orientador: Sonia Tomie Tanimoto
Inclui bibliografia

1. *Eichhornia crassipes*. 2. *Egeria najas*. 3. Pirólise. 4. Bio-carvão.


Raiane da Silva Santos
Supervisora Técnica de Seção
Seção Técnica de Referência, Atendimento ao usuário e Documentação
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação
CIB/D - 9999

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: AVALIAÇÃO E COMPARAÇÃO DO POTENCIAL DAS BIOMASSAS E DOS BIOCHARS DE MACROFITAS AQUÁTICAS PARA ADSORÇÃO DE AZUL DEMETILENO

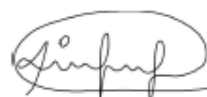
AUTOR: JÚNIOR DA SILVA CAMARGO

ORIENTADOR: MICHAEL JONES DA SILVA

COORDINADORA: SONIA TOMIE TANIMOTO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais,
área: Química dos Materiais pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. MICHAEL JONES DA SILVA (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia - Faculdade de Engenharia e Ciências (FEC)
Campus de Rosana - UNESP



Prof. Dr. LEANDRO FERREIRA PINTO (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia - Faculdade de Engenharia e Ciências (FEC)
Campus de Rosana - UNESP



Profa. Dra. ANDREIA FATIMA ZANETTE (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia - Faculdade de Engenharia e Ciências (FEC)
Campus de Rosana - UNESP



Ilha Solteira, 02 de fevereiro de 2023

DEDICATÓRIA

Inicialmente este trabalho seria dedicado inteiramente a minha filha Júlia D'Ippolito Camargo. Mas com a triste ocorrência do falecimento do meu pai Mario Arnaldo Caetano de Camargo compartilho a dedicatória deste trabalho com os dois.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, por ter me proporcionado força, fé, sabedoria, inteligência e discernimento em todo este período.

A minha família, meus pais Maria de Lourdes da Silva e Mario Arnaldo Caetano de Camargo, a minha irmã Juliana da Silva Camargo, por todo amor, carinho e afeto. Em especial a minha querida e maravilhosa filha Júlia D'Ippolito Camargo, que um dia está pesquisa seja motivo do seu orgulho.

A minha namorada Vitoria Aparecida Kull Prestes, que me acompanhou, incentivou e esteve sempre me ajudando nos momentos mais difíceis que passei durante a reta final desta jornada.

A toda equipe de pesquisadores, analistas e colegas de trabalho do Instituto SENAI de Inovação em Biomassa (ISI Biomassa) em especial aos meus companheiros que trabalharam diretamente comigo no Projeto MACROFUEL: Sonia Tomie Tanimoto, Fernando Alves Ferreira, Layssa Aline Okamura, Paulo Renato dos Santos, Vitor Vinícius Anjos Bonfim Ribeiro e Julia Sanchez Barbosa, por toda ajuda e incentivo que me proporcionaram nesse momento.

Ao meu grande amigo de longa data Dr. Fabrício Cerizza Tanaka pela ajuda e incentivo no ingresso ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais de Ilha Solteira – SP.

Ao meu orientador Dr. Michael Jones da Silva e minha coorientadora Dra. Sonia Tomie Tanimoto, por toda dedicação, paciência, companheirismo e confiança durante essa etapa do trabalho.

Ao Dr. Willian Pereira Gomes, que me auxiliou na reta final de conclusão deste trabalho.

Aos meus colegas do Grupo de Materiais Inteligentes e Aplicações (Grupo de Pesquisa), por todas as ajudas, discussões e reflexões.

Ao Projeto MACROFUEL, SISTEMA FIEMS e ao Instituto SENAI de Inovação em Biomassa pela estrutura para o desenvolvimento desse trabalho e ao SENAI DN e SENAI DR/MS, a EMBRAPPII e a CTG BRASIL pelo apoio e suporte financeiro.

A Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP, a Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – SP (FEIS), e o Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais pela oportunidade concedida.

A CAPES pelo apoio financeiro ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM) do campus de Ilha Solteira-SP.

E a todas as pessoas que de uma forma contribuíram e influenciaram direta e indiretamente para realização dessa conquista.

A todos a minha eterna gratidão.

“O trabalho científico não pode ser considerado do ponto de vista de sua utilização imediata. É preciso fazê-lo pelo que é em si, pela ciência. Depois, ficará aberta para sempre a possibilidade de que uma descoberta científica se transforme em benefício para a humanidade.”

Albert Einstein.

LISTA DE ABREVIATÖES

%	porcento;
%[AM] _{adsorvido}	percentual de AM adsorvido;
%AM _{adsorvido} /m _{adsorvente}	percentual de azul de metileno adsorvido por massa de adsorvente;
%AM _{meio}	percentual de azul de metileno no meio da soluçŁo;
%CF	teor de carbono fixo;
%H	teor de hidrogênio;
%m/m	percentual massa/massa;
%U	teor de umidade;
%V	teor de material volátil;
%Z	teor de cinzas;
[AM] _{adsorvido}	concentraçŁo de azul de metileno adsorvido;
[AM] _{meio}	concentraçŁo de azul de metileno no meio da soluçŁo;
[AM] _{meio(final)}	concentraçŁo final de azul de metileno no meio da soluçŁo;
[AM] _{meio(inicial)}	concentraçŁo inicial de azul de metileno no meio da soluçŁo;
>MED _{mAMadsorvido/madsorvente}	maior média dentre todos os tempos de adsorçŁes analisados da massa de azul de metileno adsorvido por massa de adsorvente;
°C	grau Celsius;
Abs _{diluída}	absorbância diluída;
Abs _{real}	absorbância real;
AM	azul de metileno;
BBOT	2,5-bis(5-terc-butil-benzoxazol-2-il)tiofeno;
cm	centímetro;
coef _{angular}	coeficiente angular da equaçŁo da reta;

coef _{linear}	coeficiente linear da equação da reta;
dil _{amostra}	diluição da amostra;
DTG	derivada termogravimétrica;
EDX	energia dispersiva de raios-X;
eV	elétron-volt;
FTIR	espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier;
g	grama;
g/L	grama por litro;
H/C	relação atômica da razão hidrogênio/carbono;
He	hélio;
ICP-OES	espectroscopia de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado;
ISI Biomassa	Instituto SENAI de Inovação em Biomassa;
kg	quilograma;
kV	quilovolt;
L	litro;
m _{adsorvente}	massa de adsorvente;
mAM _{adsorvido} /m _{adsorvente}	massa de azul de metileno adsorvido por massa de adsorvente;
mAM _{adsorvido} /m _{adsorvente}	massa de azul de metileno adsorvido por massa de adsorvente;
MEC	macrófita <i>Eichhornia crassipes</i> ;
MEN	macrófita <i>Egeria najas</i> ;
MEV	microscopia eletrônica de varredura;
mg	miligrama;
mg/g	miligrama por grama;

mg/kg	miligrama por quilograma;
mg/L	miligrama por litro;
MJ/kg	megajoule por quilograma;
mL	mililitro;
mL/min	mililitro por minuto;
mm	milímetro;
mmH ₂ O	milímetro de água;
mol/L	mol por litro;
nm	nanômetro;
O/C	relação atômica da razão oxigênio/carbono;
PCI	poder calorífico inferior;
PCS	poder calorífico superior;
<i>RG</i>	rendimento gasoso;
<i>RL</i>	rendimento líquido;
rpm	rotação por minuto;
<i>RS</i>	rendimento sólido;
s	segundo;
TG	análise termogravimétrica;
UV-Vis	espectrofotometria de ultravioleta na região do visível;
V _{adsorvato}	volume de adsorvato.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração de uma biomassa lignocelulósica.	22
Figura 2. Ilustração das principais formas biológicas das macrófitas aquáticas.	23
Figura 3. Monitoramento da proliferação da macrófita aquática <i>Nymphoides indica</i> no Balneário Municipal de Três Lagoas-MS.	24
Figura 4. a) Macrófita aquática MEC. b) Macrófita aquática MEN.....	25
Figura 5. Fórmula estrutural do corante azul de metileno.	27
Figura 6. a) Secagem ao sol das biomassas de macrófitas aquáticas MEC e MEN. b) Biomassas de macrófitas aquáticas MEC e MEN preparadas para serem trituradas.	30
Figura 7. a) Picador triturador forrageiro utilizado para trituração das macrófitas. b) Biomassa de macrófita aquática triturada em granulometria de 20 mesh (0,8 mm).	31
Figura 8. a) Sistema de volatilização de biomassa de reator de leito fixo modelo SIVOMO-250 utilizado nos processos de pirólise para obtenção dos <i>biochars</i> de macrófitas aquáticas. b) Esquema do sistema de volatilização de biomassa de reator de leito fixo modelo SIVOMO-250.....	32
Figura 9. Curva e derivada termogravimétrica das biomassas de macrófitas aquáticas. a) TG da MEC. b) DTG da MEC. c) TG da MEN. d) DTG da MEN.	44
Figura 10. <i>Biochars</i> da macrófita aquática MEN obtidos em diferentes temperaturas através do processo termoquímico de pirólise. a) <i>Biochar</i> obtido a 300 °C. b) <i>Biochar</i> obtido a 500 °C. c) <i>Biochar</i> obtido a 750 °C.	48
Figura 11. <i>Biochars</i> da macrófita aquática MEC obtidos em diferentes temperaturas através do processo termoquímico de pirólise. a) <i>Biochar</i> obtido a 500 °C. b) <i>Biochar</i> obtido a 750 °C.	49
Figura 12. Espectros de FTIR da amostra de biomassa da macrófita aquática MEC e dos <i>biochars</i> obtidos pelo processo de pirólise nas temperaturas de 500 e 750 °C.	54

Figura 13. Espectros de FTIR da amostra de biomassa da macrófita aquática <i>MEN</i> e dos <i>biochars</i> obtidos pelo processo de pirólise nas temperaturas de 300, 500 e 750 °C.	55
Figura 14. Microimagens da macrófita aquática <i>MEC</i> e dos <i>biochars</i> . a) Biomassa. b) <i>Biochar</i> de 500 °C. c) <i>Biochar</i> de 750 °C.	57
Figura 15. Microimagens da macrófita aquática <i>MEN</i> e dos <i>biochars</i> . a) Biomassa. b) <i>Biochar</i> de 300 °C. c) <i>Biochar</i> de 500 °C. d) <i>Biochar</i> de 750 °C.	57
Figura 16. Análise de EDX. a) Microimagem da biomassa de <i>MEC</i> . b) Espectro de EDX da biomassa de <i>MEC</i> . c) Microimagem do <i>biochar</i> de 500 °C da <i>MEC</i> . d) Espectro de EDX do <i>biochar</i> de 500 °C da <i>MEC</i> . e) Microimagem do <i>biochar</i> de 750 °C da <i>MEC</i> . f) Espectro de EDX do <i>biochar</i> de 750 °C da <i>MEC</i>	58
Figura 17. Representação gráfica comparativa da porcentagem de peso dos elementos identificados pela análise de EDX da <i>MEC</i> e seus respectivos <i>biochars</i> em diferentes temperaturas.	59
Figura 18. Análise de EDX. a) Microimagem da biomassa de <i>MEN</i> . b) Espectro de EDX da biomassa de <i>MEN</i> . c) Microimagem do <i>biochar</i> de 300 °C da <i>MEN</i> . d) Espectro de EDX do <i>biochar</i> de 300 °C da <i>MEN</i> . e) Microimagem do <i>biochar</i> de 500 °C da <i>MEN</i> . f) Espectro de EDX do <i>biochar</i> de 500 °C da <i>MEN</i> . g) Microimagem do <i>biochar</i> de 750 °C da <i>MEN</i> . h) Espectro de EDX do <i>biochar</i> de 750 °C da <i>MEN</i>	60
Figura 19. Representação gráfica comparativa da porcentagem peso dos elementos identificados pela análise de EDX da <i>MEN</i> e seus respectivos <i>biochars</i> em diferentes temperaturas.	61
Figura 20. Percentual de adsorvato adsorvido em função do tempo de adsorção da macrófita <i>MEC</i> e dos <i>biochars</i> . a) Biomassa. b) <i>Biochar</i> de 500 °C. c) <i>Biochar</i> de 750 °C.	62
Figura 21. Percentual de adsorvato adsorvido em função do tempo de adsorção da macrófita <i>MEN</i> e dos <i>biochars</i> . a) Biomassa. b) <i>Biochar</i> de 300 °C. c) <i>Biochar</i> de 500 °C. d) <i>Biochar</i> de 750 °C.	64

Figura 22. Massa de adsorvato adsorvido por massa de adsorvente em função do tempo de adsorção da macrófita aquática *MEC* e dos *biochars*. **a)** Biomassa. **b)** *Biochar* de 500 °C. **c)** *Biochar* de 750 °C..... **65**

Figura 23. Massa de adsorvato adsorvido por massa de adsorvente em função do tempo de adsorção da macrófita aquática *MEN* e dos *biochars*. **a)** Biomassa. **b)** *Biochar* de 300 °C. **c)** *Biochar* de 500 °C. **d)** *Biochar* de 750 °C. **66**

Figura 24. Percentual de adsorvato adsorvido por massa de adsorvente em função do tempo de adsorção da macrófita aquática *MEC* e dos *biochars*. **a)** Biomassa. **b)** *Biochar* de 500 °C. **c)** *Biochar* de 750 °C..... **67**

Figura 25. Percentual de adsorvato adsorvido por massa de adsorvente em função do tempo de adsorção da macrófita aquática *MEN* e dos *biochars*. **a)** Biomassa. **b)** *Biochar* de 300 °C. **c)** *Biochar* de 500 °C. **d)** *Biochar* de 750 °C. **68**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Condições utilizadas na análise elementar das amostras de macrófitas aquáticas e dos <i>biochars</i>	36
Tabela 2. Condições operacionais do equipamento Calorímetro Isoperibol automático para análise das amostras de macrófitas aquáticas e dos <i>biochars</i>	37
Tabela 3. Parâmetros operacionais das condições da análise de ICP-EOS das amostras de macrófitas aquáticas.....	38
Tabela 4. Resultados da análise imediata das macrófitas aquáticas <i>MEC</i> e <i>MEN</i>	43
Tabela 5. Resultado da análise de espectroscopia de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado das amostras de macrófitas aquáticas <i>MEC</i> e <i>MEN</i>	46
Tabela 6. Rendimentos obtidos nos processos termoquímicos de pirólise da biomassa da macrófita aquática <i>MEN</i> e <i>MEC</i> em diferentes temperaturas de trabalho.	49
Tabela 7. Resultados da análise elementar (CHNS-O) e a relação atômica da razão H/C e O/C da biomassa da macrófita aquática <i>MEC</i> e dos <i>biochars</i> obtidos no processo de pirólise à 500 e 750 °C.....	51
Tabela 8. Resultados da análise elementar (CHNS-O) e a relação atômica da razão H/C e O/C da biomassa da macrófita aquática <i>MEN</i> e dos <i>biochars</i> obtidos no processo de pirólise à 300, 500 e 750 °C.....	52
Tabela 9. Poder calorífico superior (PCS) e poder calorífico inferior (PCI) das amostras de biomassa de <i>MEC</i> e dos <i>biochars</i> obtidos nas temperaturas de 500 e 750 °C.	53
Tabela 10. Poder calorífico superior (PCS) e poder calorífico inferior (PCI) das amostras de biomassa de <i>MEN</i> e dos <i>biochars</i> obtidos nas temperaturas de 300, 500 e 750 °C.	53

RESUMO

As macrófitas *Eichhornia crassipes* (MEC) e *Egeria najas* (MEN) são as principais plantas aquáticas invasoras identificadas no rio Paraná na divisa dos estados de Mato Grosso do Sul e São Paulo. Essas biomassas amplamente disponíveis e com pouca visibilidade têm potencial para produção de *biochars*. Por isso, o presente trabalho visou estudar e avaliar o potencial dessas biomassas lignocelulósicas e dos *biochars* obtidos a partir do processo termoquímico de pirólise nas temperaturas de 500 e 750 °C para a MEC e 300, 500 e 750 °C para a MEN, para a adsorção do corante azul de metileno (AM) em solução aquosa. As propriedades dos materiais lignocelulósicos e dos *biochars* foram investigados através de análise imediata, análise termogravimétrica (TG/DTG), espectroscopia de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), análise elementar (CNHS-O), poder calorífico, espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva de raios-X (EDX). A MEN apresentou um maior rendimento de obtenção de *biochar* com 83,67 %m/m e teor de metais superior a MEC demonstrado pela análise de ICP-OES. As curvas TG/DTG apresentaram comportamentos similares para ambas as macrófitas, com 4 estágios de decomposição relacionados à perda de massa. O FTIR e a análise elementar apresentaram uma redução de grupos funcionais e nos teores de hidrogênio e oxigênio, respectivamente, com o aumento da temperatura de pirólise. Observou através das microimagens obtidas pelo MEV que os materiais apresentam estruturas heterogêneas e irregulares com tamanhos distintos. O *biochar* da MEC obtido em 500 °C apresentou uma melhor eficiência na capacidade adsortiva do corante azul de metileno, com uma remoção de 93,13% de AM em um período de 360 minutos.

Palavras-chave: *Eichhornia crassipes*; *Egeria najas*; pirólise; bio-carvão.

ABSTRACT

The macrophytes *Eichhornia crassipes* and *Egeria najas* are the main invasive aquatic plants found in the Parana River on the border between the states of Mato Grosso do Sul and São Paulo. A wide variety of biomasses, which are widely available and have little visibility, may be suitable for biochar production. Therefore, the current study aimed to study and evaluate the potential of lignocellulosic biomasses and biochars obtained from the thermochemical pyrolysis process at temperatures of 500 and 750 °C for *Eichhornia crassipes* and 300, 500, and 750 °C for *Egeria najas* for the adsorption of methylene blue (MB) dye in aqueous solution. By performing immediate analyses, thermogravimetric analyses (TGA/DTGA), inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-OES), elemental analyses (CNHS-O), calorific value, Fourier transform infrared absorption spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersive X-ray analysis, we were able to determine the properties of the lignocellulosic materials and biochars. As demonstrated by ICP-OES analysis, *Egeria najas* produces biochar at a higher rate (83.67 % m/m) and contains a higher level of metal content than *Eichhornia crassipes*. In both macrophytes, TGA/DTGA curves showed similar behavior, with four stages of decomposition related to mass loss. FTIR and elemental analysis revealed a reduction in functional groups and hydrogen and oxygen contents, respectively, as the pyrolysis temperature increased. According to the microimages obtained by SEM, the materials present heterogeneous and irregular structures. *Eichhornia crassipes* biochar obtained at 500 °C displayed an improved adsorptive capacity for methylene blue dye, removing 93.13% of AM within 360 minutes.

Keywords: *Eichhornia crassipes*; *Egeria najas*; pyrolysis; biochar.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	REVISÃO DA LITERATURA	21
2.1	<i>Biomassa Lignocelulósica</i>	21
2.2	<i>Macrófitas Aquáticas</i>	22
2.3	<i>Pirólise</i>	25
2.4	<i>Biochar</i>	26
2.5	<i>Azul de Metileno e Adsorção</i>	27
3	OBJETIVOS	29
3.1	<i>Objetivo Geral.....</i>	29
3.2	<i>Objetivos Específicos</i>	29
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	30
4.1	<i>Obtenção e Preparação das Macrófitas Aquáticas.....</i>	30
4.2	<i>Obtenção dos Biochars de Macrófitas Aquáticas</i>	31
4.3	<i>Análise Imediata</i>	33
4.3.1	<i>Determinação do Teor de Umidade (%U).....</i>	33
4.3.2	<i>Determinação do Teor de Material Volátil (%V).....</i>	34
4.3.3	<i>Determinação do Teor de Cinzas (%Z)</i>	34
4.3.4	<i>Determinação do Teor de Carbono Fixo (%CF)</i>	35
4.4	<i>Análise Termogravimétrica (TG) e Derivada Termogravimétrica (DTG)</i>	35
4.5	<i>Análise Elementar (CHNS-O)</i>	35
4.6	<i>Poder Calorífico</i>	37
4.7	<i>Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES).....</i>	38
4.8	<i>Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	38
4.9	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</i>	39
4.10	<i>Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)</i>	39
4.11	<i>Estudo de Adsorção</i>	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1	<i>Análise Imediata</i>	43

5.2	<i>Análise Termogravimétrica (TG) e Derivada Termogravimétrica (DTG)</i>	44
5.3	<i>Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)</i>	46
5.4	<i>Rendimentos Obtidos do Processo Termoquímico de Pirólise</i>	48
5.5	<i>Análise Elementar (CHNS-O)</i>	51
5.6	<i>Poder Calorífico</i>	53
5.7	<i>Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	54
5.8	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	56
5.9	<i>Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)</i>	58
5.10	<i>Estudo de Adsorção</i>	62
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	71
7	IMPACTO E RELEVÂNCIA CIENTÍFICO-SOCIAL	73
	REFERÊNCIAS	74

1 INTRODUÇÃO

A terminologia macrófitas aquáticas, segundo o *International Biological Programme* (IBP), é designado para os vegetais que habitam desde de brejos até ambientes totalmente submersos, com base no contexto ecológico e nos aspectos taxonômicos (DO NASCIMENTO *et al.*, 2007).

As macrófitas desempenham funções efetivas nos ecossistemas terrestres e principalmente nos aquáticos, pois fornecem *habitat* e suprimentos nutricionais para alguns animais aquáticos, além de desempenhar um papel ambiental importante como acumulador de nutrientes, metais e na diversidade e distribuição de outros organismos (SOUZA, 2011; HAROON, 2022).

Entretanto, em casos de crescimento excessivo, ocasionam problemas ambientais, como obstrução da passagem de luz e redução dos níveis de oxigênio da água, que prejudicam a vida de outras plantas e animais daquele ecossistema. E problemas econômicos como a produção de energia nas usinas hidrelétricas devido à obstrução dos canais de fluxo de água que giram as turbinas (SOUZA, 2011; HAROON, 2022; SANTOS *et al.*, 2018).

A biomassa aquática é um potencial material lignocelulósico e tem sido considerado biomassa de terceira geração (ALVES *et al.*, 2019). Essa biomassa, tais como plantas aquáticas invasoras, especialmente macrófitas, têm sido estudadas para fitorremediação (MUSTAFA *et al.*, 2021), produção de biogás (KOYAMA *et al.*, 2015), liquefação hidrotérmica (KUMAR *et al.*, 2019), produção de bioetanol (ANKER *et al.*, 2016) e pirólise (SANTOS *et al.*, 2018). Comparada à biomassa lignocelulósica terrestre, ela tem a vantagem de não competir com culturas para produção de alimentos que requerem grandes áreas agrícolas, assim como não exigir enormes quantidades de água, fertilizantes e competir com o abastecimento de alimentos (POURKARIMI *et al.*, 2019; RAFA *et al.*, 2021). Além disso, essa biomassa contém materiais lignocelulósicos como celulose, hemicelulose e lignina, que são quimicamente similares à biomassa terrestre (DUTRA *et al.*, 2019). Ela é uma matéria-prima favorável para a produção de bioenergia devido a sua rápida taxa de crescimento, alta densidade energética, taxa de sequestro de dióxido de carbono, alta capacidade fotossintética, alta capacidade de reduzir as emissões de gases de efeito estufa,

forte adaptabilidade e, como já mencionado, ao fato de não competir com a produção de alimentos para uso terrestre (POURKARIMI *et al.*, 2019).

Entre os bioprodutos que podem ser obtidos por meio da pirólise da biomassa de macrófita destaca-se seu elevado potencial para produção de *biochar* (bio-carvão). *Biochar* é um material rico em carbono e cinzas (material inorgânico), obtido através de processos térmicos em temperaturas que variam entre 300 e 1200 °C com taxa de aquecimento constante e em atmosfera controlada (LI *et al.*, 2020; MENA, 2014; WEBER; QUICKER, 2018).

Devido ao alto teor de carbono, o *biochar* torna-se atrativo para diversas aplicações industriais, sendo utilizado na agricultura para melhoria e correção do solo e no tratamento de efluentes industriais, atuando na adsorção de metais pesados e corantes têxteis (TRIPATHI *et al.*, 2016).

Estudos apontam que os *biochars* produzidos a partir de biomassa lignocelulósica apresentam potencial para remoção de corantes em soluções aquosas, compostos estes que não são biodegradáveis e muitos deles tóxicos e cancerígenos. Devido o *biochar* apresentar uma estrutura porosa bem desenvolvida e uma variedade de grupos funcionais (principalmente os oxigenados) na superfície, tem um desempenho eficiente em processos adsorptivos de remoção de poluentes orgânicos, devido à interação das moléculas orgânicas na superfície dos *biochars* com as moléculas dos poluentes (PÉREZ-MORALES *et al.*, 2019; FAN *et al.*, 2017; FRANCISKI *et al.*, 2018; DAI *et al.*, 2019).

Segundo Fan e colaboradores (2017) o *biochar* obtido da pirólise de resíduos de lodo doméstico apresentou uma remoção de 100% do corante azul de metileno. Ahmad e colaboradores (2020) realizaram um estudo comparando a eficiência adsorptiva de *biochars* obtidos a partir da pirólise de resíduos de casca de arroz, esterco de vaca e lodo doméstico. E constataram que os materiais apresentaram uma remoção de cerca de 91-99% do corante azul de metileno da solução. Riguetto e colaboradores (2020) realizaram um estudo utilizando a raiz da macrófita *Eichhornia crassipes* (MEC), também conhecida como jacinto d'água ou aguapé, para remoção do corante reativo vermelho BF-4B, e obtiveram uma eficiência de adsorção de 95% do corante. Pérez-Morales e colaboradores (2019) utilizaram a macrófita aquática *Salvinia minima* para remoção do corante AM, obtendo como resultado entre 75-78% de remoção.

Carneiro e colaboradores (2022) utilizaram o caule e as folhas da macrófita aquática *MEC* para adsorção do corante azul de metileno. O caule apresentou uma adsorção de 90,8% e as folhas de 89,9%. Santos e colaboradores (2015) utilizaram a macrófita aquática *Salvinia sp* para o estudo de adsorção do corante AM e apresentou uma eficiência de 93% de remoção do corante.

Na literatura podemos encontrar alguns trabalhos utilizando *biochars* provenientes da pirólise de plantas aquáticas para remoção do corante azul de metileno, no entanto, não há evidências de trabalhos usando *biochars* obtidos da pirólise de macrófitas aquáticas *MEC* e *MEN* para essa finalidade. Nesse sentido, o presente estudo visa a obtenção de *biochars* provenientes das macrófitas aquáticas *MEC* e *MEN* para aplicação na adsorção do corante azul de metileno em solução aquosa e comparar a eficiência da remoção das biomassas aquáticas estudadas. Os materiais obtidos foram caracterizados para investigar as propriedades físicas, químicas e morfológicas por meio das análises imediata e elementar, espectroscopia de emissão atômica e de FTIR, microscopia eletrônica de varredura, poder calorimétrico e análise termogravimétrica (TG/DTG).

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Biomassa Lignocelulósica

A biomassa é definida como todo o recurso renovável proveniente de matéria orgânica de origem animal ou vegetal, que pode ser utilizado para conversão em produtos de alto valor agregado, como produtos biossintéticos e derivados energéticos. Tem se destacado como fonte de matéria-prima para produção de biocombustíveis e novos materiais através de processos bioquímicos e termoquímicos (RAHMAN *et al.*, 2022; TRIPATHI *et al.*, 2016; YOGALAKSHMI *et al.*, 2022).

A biomassa lignocelulósica é definida como um composto de fibra celulósica constituída por substâncias macromoleculares formadas de polissacarídeos (hemicelulose e celulose), lignina, extrativos orgânicos e minerais inorgânicos. A composição química dela varia de acordo com o tipo de biomassa (SANTOS *et al.*, 2012).

Podemos destacar alguns exemplos de biomassa como: os resíduos agrícolas como palha de arroz, casca de arroz, palha de trigo, bagaço de cana-de-açúcar, palha de cana-de-açúcar, palha de milho, espigas de milho, raízes de mandioca, bagaço de mandioca, casca de coco, dentre outros (DUKU, *et al.*, 2011; YOGALAKSHMI *et al.*, 2022; FERREIRA-LEITÃO *et al.*, 2010; TRIPATHI *et al.*, 2016). Florestais como tocos, raízes, folhas, galhos, cascas e partes de madeira (DUKU, *et al.*, 2011; YOGALAKSHMI *et al.*, 2022; FERREIRA-LEITÃO *et al.*, 2010; TRIPATHI *et al.*, 2016). Industriais e urbanos como resíduos sólidos das estações de tratamento de esgoto (DUKU, *et al.*, 2011; TRIPATHI *et al.*, 2016). E plantas dos ecossistemas aquáticos, como macrófitas aquáticas, algas e microalgas (ALEIXO *et al.*, 2022; ZHOU *et al.*, 2022).

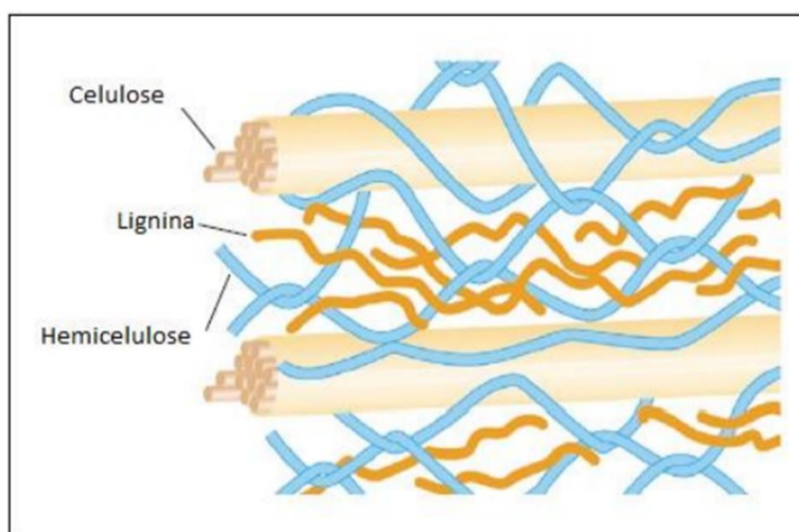
Cerca de 40-45% da constituição da biomassa lignocelulósica é proveniente da celulose, composta por moléculas de glicose organizadas linearmente (YOGALAKSHMI *et al.*, 2022; SARAVANA *et al.*, 2022).

Entre 25-35% são constituintes da hemicelulose, que são polissacarídeos heterogêneos formados por glicose, manose, arabinose, ramnose e outros

açúcares que interagem com a celulose, dando flexibilidade e estabilidade à matriz lignocelulósica (YOGALAKSHMI *et al.*, 2022; SARAVANA *et al.*, 2022).

E cerca de 20-30% são constituintes da lignina, responsável pela rigidez da biomassa lignocelulósica, que liga quimicamente a celulose e hemicelulose. Um percentual reduzido de extrativos (como lipídios, óleos essenciais, resinas, proteínas, açúcares simples, amido e água) e cinzas inorgânicas também estão presentes na estrutura lignocelulósica (YOGALAKSHMI *et al.*, 2022; SARAVANA *et al.*, 2022). A Figura 1 apresenta a ilustração de uma biomassa lignocelulósica.

Figura 1. Ilustração de uma biomassa lignocelulósica.



Fonte: Braz (2014).

2.2 Macrófitas Aquáticas

As macrófitas são plantas aquáticas que, por definição, habitam desde brejos até ambientes totalmente submersos e visíveis a olho nu, seu crescimento é característico permanentemente ou periodicamente em ecossistemas aquáticos (SALVADOR, 2019; HAROON, 2022).

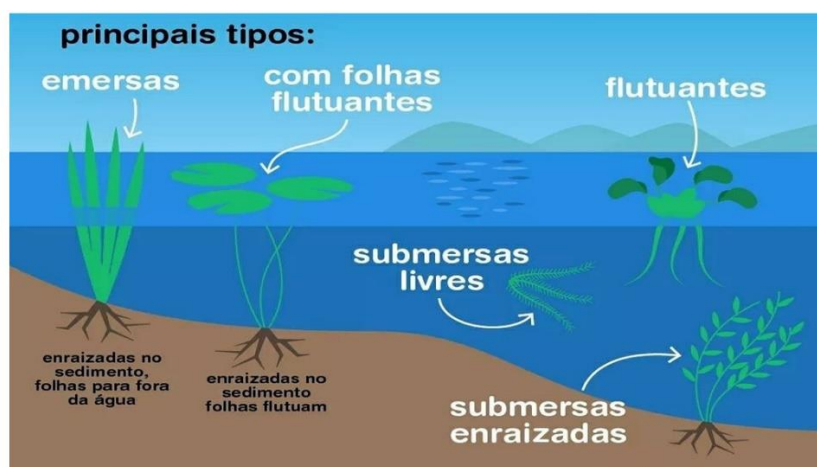
Portanto, por definição, todas as algas são consideradas macrófitas aquáticas, mas, entretanto, nem todas as macrófitas são consideradas algas. Como por exemplo o arroz é considerado uma macrófita aquática pelo fato de ser cultivado em brejos (MOURA *et al.*, 2009).

Segundo Esteve (2011), Pedralli (2003) e Haroon (2022) as macrófitas são classificadas de acordo com a forma biológica de vida, por meio de grupos ecológicos, podendo ser subdivididas em:

- macrófitas aquáticas emersas, plantas enraizadas no sedimento e com as folhas para fora da água;
- macrófitas aquáticas com folhas flutuantes, plantas conectadas aos rizomas e raízes com folhas na superfície da água;
- macrófitas aquáticas submersas enraizadas, plantas enraizadas no sedimento que crescem totalmente sob a superfície;
- macrófitas aquáticas submersas livres, que têm rizóides pouco desenvolvidos e que permanecem flutuando submergidas na água;
- macrófitas aquáticas flutuantes, que ficam na superfície da água;
- macrófitas aquáticas anfíbias, que colonizam ambientes encharcados, quase terrestres;
- macrófitas aquáticas epífitas, que utilizam outras macrófitas como substrato;
- macrófitas aquáticas submersas fixas, enraizadas nos sedimentos, mas submersas na água;
- macrófitas aquáticas lianas, que se desenvolve sobre as plantas emersas e flutuantes livres.

A Figura 2 apresenta uma ilustração das principais classificações das macrófitas aquáticas.

Figura 2. Ilustração das principais formas biológicas das macrófitas aquáticas.

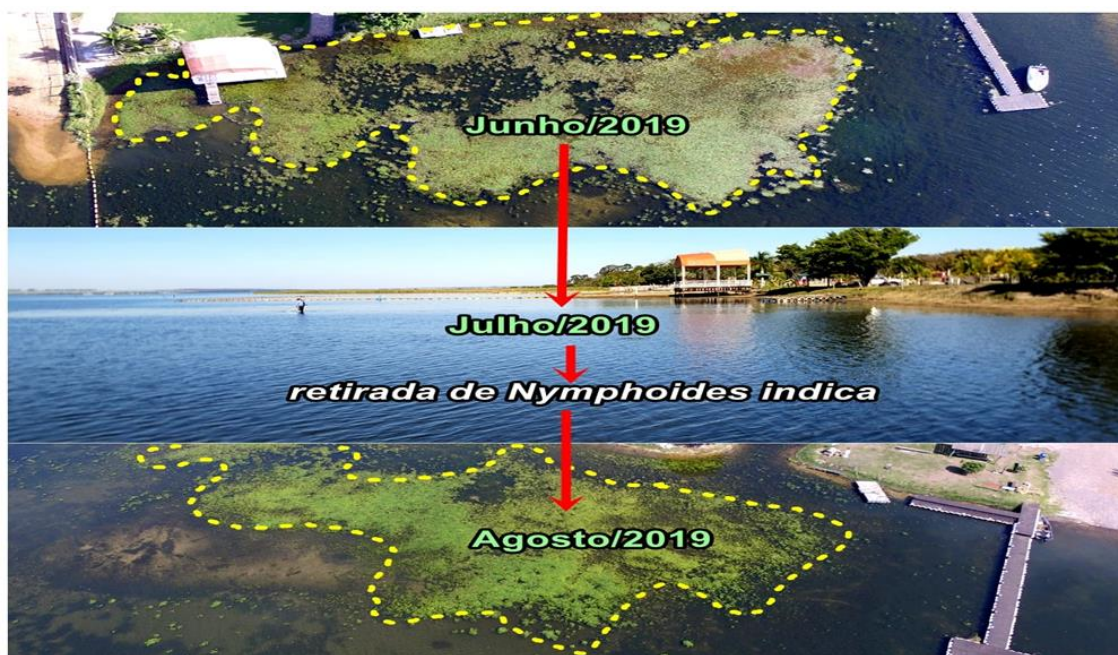


Fonte: Adaptado de Kalil e Bojarczuk (2017).

Essas plantas desempenham um papel importante no ecossistema aquático, pois servem como fonte de alimento para alguns seres aquáticos e terrestres de pequeno e grande porte. Elas atuam fisicamente na estabilidade dos sedimentos, evitando a ação de ondas e o fluxo de água (SOUZA, 2011).

Entretanto, em condições adversas as macrófitas podem se tornar um problema, pois apresentam uma rápida proliferação, conforme mostra a Figura 3 em um monitoramento realizado no Balneário Municipal de Três Lagoas-MS pelo biólogo Dr. Fernando Alves Ferreira. Os principais problemas causados por essas plantas são o acúmulo na superfície dos corpos hídricos, que obstrui a passagem de luz para as plantas submersas, reduzindo assim os níveis de oxigênio da água, causando a mortalidade de invertebrados e peixes; afetam a navegação, pesca e recreação daquele ecossistema, reduzindo a biodiversidade do meio, além de afetar diretamente na geração de energia em usinas hidrelétricas (SOUZA, 2011; SANTOS *et al.*, 2018).

Figura 3. Monitoramento da proliferação da macrófita aquática *Nymphoides indica* no Balneário Municipal de Três Lagoas-MS.

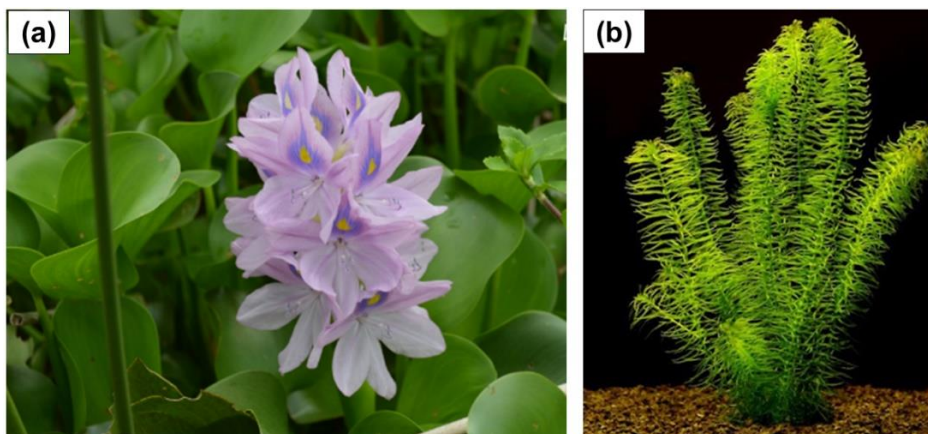


Fonte: Imagem fornecida pelo biólogo Dr. Fernando Alves Ferreira.

Dentre as variadas espécies de plantas aquáticas invasoras encontradas no Rio Paraná que separa o estado do Mato Grosso do Sul com São Paulo, que apresentam maior índice de incidência são a MEC, espécie flutuante livre (Figura

4a) e *MEN*, espécie submersa fixa (Figura 4b), popularmente conhecidas como aguapé e rabo-de-gato, respectivamente. Essas macrófitas são altamente invasivas, com elevadas taxas de crescimento e ocasionam sérios problemas ambientais e econômicos conforme relatado anteriormente (LIU *et al.*, 2020; YI *et al.*, 2020; YI *et al.*, 2021; PRABAKARAN *et al.*, 2019).

Figura 4. a) Macrófita aquática *MEC*. b) Macrófita aquática *MEN*.



Fonte: a) Silveira (2020). b) Eduardo (2011).

As macrófitas aquáticas *MEC* e *MEN* também são consideradas biomassas lignocelulósicas, isso pelo fato de apresentarem em suas constituições químicas hemicelulose, celulose e lignina. Isso possibilita a sua utilização em processos químicos e termoquímicos para obtenção de produtos de valor agregado. Uma das principais vantagens da utilização desse resíduo pouco explorado é devido apresentarem uma elevada proliferação e não competir com a agricultura alimentar, como por exemplo o milho, arroz, batata, cana-de-açúcar (HUNG *et al.*, 2022).

2.3 Pirólise

A pirólise é um processo termoquímico de decomposição de biomassa em que os constituintes químicos são degradados sob atmosfera inerte ou com a presença limitada de oxigênio (TRIPATHI *et al.*, 2016).

Esse processo é principalmente utilizado para converter resíduos de biomassa em produtos sólidos, líquidos e gasosos, que são denominados *biochar* ou biocarvão, bio-óleo (subdividido em fração aquosa (bio-óleo leve) ou

extrato ácido e fração orgânica (bio-óleo pesado)) e gases não condensáveis (LENG; HYANG, 2018).

O processo de pirólise é subdividido em três principais processos: a pirólise lenta, pirólise rápida e gaseificação. A pirólise lenta ocorre em temperaturas reduzidas, em torno de 400 °C e longos tempos de residência, cerca de horas, maximizando a produção de *biochar*. A pirólise rápida acontece em temperaturas moderadas, aproximadamente 500 °C e em tempos de residência curtos, cerca de poucos segundos, potencializando a obtenção do bio-óleo. E por fim, a gaseificação ocorre em elevadas temperaturas, entre 800-1200 °C e com tempos de residência curtos, em torno de segundos, obtendo como principal produto a fração gasosa (BRIDGWATER, 2003).

O rendimento e qualidade dos produtos gerados no processo dependem do processo de pirólise empregado. Entretanto, outros fatores também são responsáveis pela maximização do rendimento e qualidade dos produtos, como por exemplo: temperatura, tempo de residência, pressão interna do sistema, tamanho da partícula, composição química do material, tipo de reator, dentre outros (TRIPATHI *et al.*, 2016; VIEIRA *et al.*, 2014; CHEN *et al.*, 2017).

2.4 Biochar

O *biochar* é um material rico em carbono e cinzas (material inorgânico) obtido através de processos térmicos em temperaturas que variam entre 300 a 1200 °C, em uma atmosfera controlada (LI *et al.*, 2020; MENA, 2014; WEBER; QUICKER, 2018).

O *biochar* apresenta algumas propriedades físico-químicas favoráveis, como estabilidade, porosidade e área superficial específica. Sendo assim, pode ser aplicado no tratamento do solo (LI *et al.*, 2020), sequestro de carbono da atmosfera (TRIPATHI *et al.*, 2016), geração de energia térmica (TRIPATHI *et al.*, 2016) e principalmente como material adsorvente (PENIDO, 2016). Entretanto, a composição da biomassa e as condições operacionais do sistema de produção do *biochar* influenciam diretamente no rendimento do produto, morfologia e capacidade de adsorção (POO *et al.*, 2018).

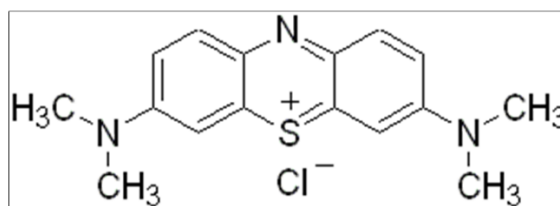
O *biochar* pode ser utilizado como um material adsorvente adequado para remoção de poluentes orgânicos de soluções aquosas, como por exemplo

corantes e pigmentos das indústrias têxteis devido a sua estrutura porosa, grupos funcionais oxigenados superficiais e a grande área superficial específica. O *biochar* é um material adsorvente com baixo custo, alta eficiência e pode ser obtido de resíduos lignocelulósicos (DAI *et al.*, 2019).

2.5 Azul de Metileno e Adsorção

O azul de metileno (AM) é um corante catiônico, composto aromático heterocíclico, tiazínico, básico e solúvel em água, utilizado nas indústrias têxteis, couro, plástico, alimento, cosméticos, impressão, papel e também nas áreas químicas, médicas e biológicas (FAN *et al.*, 2017). A Figura 5 apresenta a fórmula estrutural do corante azul de metileno.

Figura 5. Fórmula estrutural do corante azul de metileno.



Fonte: Adaptado de Elmorsi (2011).

As águas residuais contendo azul de metileno, encontradas principalmente em indústrias têxteis, podem apresentar possíveis riscos para os seres humanos, animais e meio ambiente, devido às elevadas concentrações de poluentes aromáticos. Principalmente pelas moléculas de benzeno presente em na estrutura, esse composto é difícil de ser degradado e apresenta uma alta mobilidade e toxicidade (FAN *et al.*, 2017; SILVA, 2022).

São necessárias alternativas eficientes e de baixo custo para o tratamento desse efluente e, dentre os estudados, os processos físicos e químicos são amplamente avaliados e utilizados para essa finalidade. A coagulação, floculação, filtração por membrana, oxidação avançada, fotodegradação, tratamento biológico, entre outros são usados para remoção de corantes de águas residuais (FAN *et al.*, 2017; PÉREZ-MORALES *et al.*, 2019).

No entanto, a maioria desses processos de tratamento gera grandes quantidades de resíduos, dificulta o descarte e são caros para remediar. A

adsorção, por outro lado, é uma técnica de remediação mais aceita e amplamente utilizada para remoção de corantes e metais pesados devido à sua viabilidade econômica e simplicidade de operação, além de sua relativa compatibilidade ambiental (AMIN *et al.*, 2019).

A adsorção é definida como a capacidade de um sólido em reter em sua superfície moléculas, separando-as da solução aquosa. É um processo amplamente utilizado pelas indústrias de corantes, devido ao baixo custo, facilidade de operação, insensibilidade à toxicidade de poluentes e ausência de substâncias nocivas durante o processo (DIEFENBACH *et al.*, 2019; MEILI *et al.*, 2019).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desse trabalho é determinar a capacidade adsortiva das biomassas das macrófitas aquáticas *MEC* e *MEN* e dos *biochars* obtidos através do processo termoquímico de pirólise para remoção do corante azul de metileno em solução aquosa.

3.2 Objetivos Específicos

Analisar as macrófitas aquáticas *MEC* e *MEN* e determinar:

- Os teores de umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo através da análise imediata;
- As curvas termogravimétricas de degradação e os eventos relacionados à perda de massa e os constituintes de degradação através da análise termogravimétrica;
- Os metais inorgânicos através da espectroscopia de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado.

Analisar os *biochars* obtidos da macrófita *MEC* em 500 e 750 °C, da *MEN* em 300, 500 e 750 °C e determinar:

- Os rendimentos obtidos nos processos termoquímicos de pirólise.

Analisar as biomassas e os seus *biochars* e determinar:

- Os grupos funcionais presentes na superfície dos materiais através da espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier;
- A morfologia dos materiais através da microscopia eletrônica de varredura;
- Os teores elementares de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio através da análise elementar;
- O potencial energético dos materiais através do poder calorífico;
- O mapeamento da distribuição química de uma área específica através da análise de energia dispersiva de raios-X;
- A capacidade adsortiva dos materiais para remoção do corante azul de metileno.

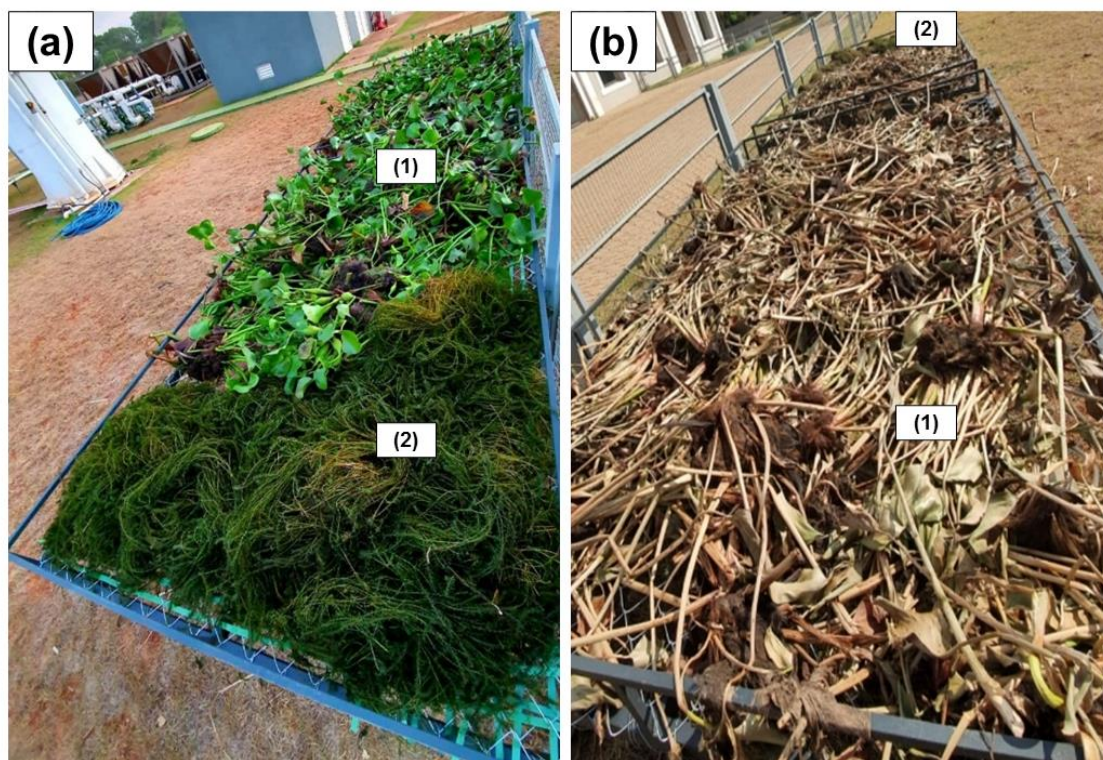
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Obtenção e Preparação das Macrófitas Aquáticas

Para execução desse trabalho utilizou-se as biomassas de macrófitas aquáticas *MEC* e *MEN*, que foram coletadas no Balneário Municipal de Três Lagoas-MS e disponibilizadas pelo Instituto SENAI de Inovação em Biomassa (ISI Biomassa), localizado em Três Lagoas-MS.

Inicialmente, as biomassas foram secas ao sol no ISI Biomassa por um período de 7 dias, conforme apresentado na Figura 6.

Figura 6. a) Secagem ao sol das biomassas de macrófitas aquáticas *MEC* e *MEN*. b) Biomassas de macrófitas aquáticas *MEC* e *MEN* preparadas para serem trituradas.



Legenda: (1): *MEC*; (2): *MEN*.

Fonte: Próprio autor.

Após a secagem, as macrófitas foram trituradas em granulometria de 20 mesh em um picador triturador forrageiro modelo TRF 300F da Trapp com peneira de 0,8 mm, conforme apresentado na Figura 7.

Figura 7. a) Picador triturador forrageiro utilizado para trituração das macrófitas. **b)** Biomassa de macrófita aquática triturada em granulometria de 20 mesh (0,8 mm).

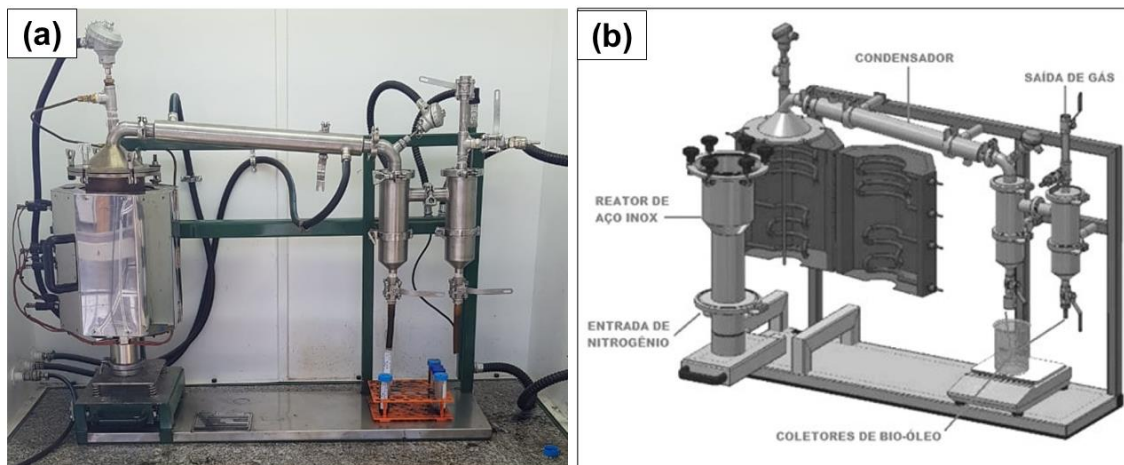


Fonte: Próprio autor.

4.2 Obtenção dos Biochars de Macrófitas Aquáticas

Os *biochars* provenientes das macrófitas aquáticas *MEC* e *MEN* foram obtidos pelo processo termoquímico de pirólise em um sistema de volatilização de biomassa de reator de leito fixo, modelo SIVOMO-250, com capacidade para 1 kg de material, fabricado pela empresa *Bioware Tecnologia*, conforme apresentado na Figura 8.

Figura 8. a) Sistema de volatilização de biomassa de reator de leito fixo modelo SIVOMO-250 utilizado nos processos de pirólise para obtenção dos *biochars* de macrófitas aquáticas. **b)** Esquema do sistema de volatilização de biomassa de reator de leito fixo modelo SIVOMO-250.



Fonte: a) Próprio autor. b) Valadão *et al.* (2021).

Antes dos processos de pirólise as biomassas trituradas foram secas em estufa a uma temperatura de 65 °C até umidade permanecer entre 1-10%, pelo fato de amostras com uma umidade superior a 10% reduz a taxa de aquecimento, aumenta o tempo até atingir a temperatura de trabalho e diminui o rendimento de *biochar* obtido no processo (TRIPATHI *et al.*, 2016). A aferição da umidade foi realizada em uma balança analisadora de umidade modelo MOC63u da Shimadzu.

Todos os ensaios de pirólise das macrófitas aquáticas ocorreram nas mesmas condições reacionais. O único parâmetro que foi variado foi a temperatura de trabalho, pois, a temperatura de pirólise influencia na conversão dos compostos lignocelulósicos, na obtenção de diferentes *biochars* com propriedades e características físico-químicas distintas e rendimentos variáveis (TRIPATHI *et al.*, 2016).

A pirólise foi realizada nas temperaturas de 300, 500 e 750 °C com taxa de aquecimento de 30 °C/min, tempo de residência de 1 hora, pressão interna do sistema entre 100 e 150 mmH₂O, granulometria de 0,8 mm e umidade entre 1-10%.

Entretanto, para a espécie *MEC* não foi realizada a pirólise na temperatura de 300 °C, pois inicialmente foi realizada o processo térmico na *MEN* e observou

que não ocorreu a pirólise completa do material. Por isso, optou em não continuar com essa temperatura de pirólise para a MEC.

A fração sólida (*RS*) foi calculada usando a Eq. (1):

$$RS = \left(\frac{m_{\text{sólido}}}{m_{\text{biomassa}}} \right) * 100 \quad (1)$$

onde, $m_{\text{sólido}}$ é a massa da fração sólida obtida no processo de pirólise; m_{biomassa} é a massa inicial da biomassa utilizada no processo de pirólise. Já o rendimento da fração líquida (*RL*) foi determinada pela Eq. (2)

$$RL = \left(\frac{m_{\text{líquido}}}{m_{\text{biomassa}}} \right) * 100 \quad (2)$$

onde, $m_{\text{líquido}}$ é a massa da fração líquida obtida no processo de pirólise; m_{biomassa} representa a massa inicial da biomassa utilizada no processo de pirólise. Por fim foi calculada a fração gasosa (*RG*) dado pela Eq. (3):

$$RG = 100 - (RS + RL) \quad (3)$$

Todas as massas utilizadas nas equações acima foram medidas na unidade do S.I., em gramas.

4.3 Análise Imediata

A análise imediata das biomassas de macrófitas aquáticas MEC e MEN foi realizada em triplicata, em que se determinou os teores de umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo, de acordo com a normativa adaptada ABNT NBR 8112-04/2015.

4.3.1 Determinação do Teor de Umidade (%U)

Para determinação do teor de umidade utilizou-se aproximadamente 1,0 g de cada amostra em um cadinho cerâmico sem tampa. Em seguida, as biomassas foram levadas para estufa a 105 ± 5 °C durante uma hora e meia. Logo após, as amostras foram retiradas da estufa e acondicionadas em um

dessecador para esfriar. O cálculo do teor de umidade (%U) foi realizado usando a Eq. (4).

$$\%U = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_3} \right) * 100 \quad (4)$$

onde m_1 representa a massa do cadinho com amostra antes de permanecer na estufa (seco); m_2 representa a massa do cadinho com amostra após a retirada da estufa; m_3 representa a massa da amostra inicial, expressa em gramas (g).

4.3.2 Determinação do Teor de Material Volátil (%V)

Para a determinação do teor de material volátil (%V) foi utilizado aproximadamente 1,0 g da amostra que passou pelo processo de determinação de umidade e o mesmo foi acondicionado em um cadinho de cerâmica com tampa, previamente seco e tarado. O cadinho com a amostra foi colocado sobre a porta do forno mufla previamente aquecida a uma temperatura de 950 ± 10 °C durante 2 minutos. Logo após, o cadinho foi colocado dentro do forno mufla e fechou a porta, que permaneceu por 6 minutos. Após esse intervalo de tempo o cadinho com a amostra foi retirado do forno mufla e acondicionado em um dessecador para resfriar e obter o valor da massa final. O teor de %V foi calculado utilizando a Eq. (5).

$$\%V = \left(\frac{m_2 - m_4}{m_3} \right) * 100 \quad (5)$$

onde m_2 representa a massa do cadinho com amostra após a retirada da estufa; m_3 representa a massa da amostra inicial; m_4 representa a massa do cadinho com amostra após retirada dos voláteis.

4.3.3 Determinação do Teor de Cinzas (%Z)

A determinação do teor de cinzas (%Z) foi realizada utilizando a amostra após a retirada do material volátil. A amostra livre de materiais voláteis foi adicionada em um cadinho cerâmico sem tampa a uma temperatura de 575 ± 25

°C por 4 horas. Logo após, a amostra foi resfriada em um dessecador visando obter a massa final. Para o cálculo do teor %Z utilizou-se a Eq. (6).

$$\%Z = \left(\frac{m_5 - m_1}{m_3} \right) * 100 \quad (6)$$

onde m_5 representa a massa do cadinho com amostra após o processo de calcinação; m_1 representa a massa do cadinho com amostra antes de permanecer na estufa (seco); m_3 representa a massa da amostra inicial.

4.3.4 Determinação do Teor de Carbono Fixo (%CF)

A determinação do teor de carbono fixo (%CF) foi feita teoricamente, utilizou-se a Eq. (7).

$$\%CF = 100 - (\%U + \%V + \%Z) \quad (7)$$

4.4 Análise Termogravimétrica (TG) e Derivada Termogravimétrica (DTG)

A análise termogravimétrica (TG) e a derivada termogravimétrica (DTG) das amostras de macrófitas aquáticas foram realizadas em um sistema de análise térmica simultâneo (TG/DSC), modelo STA 449 – F3 – Jupiter da marca *Netzsch*. Foi utilizada entre 4-10 mg de amostra em um porta amostra de óxido de alumínio (Al_2O_3) e aquecida a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min da temperatura de 30 até 900 °C em atmosfera inerte de gás nitrogênio de 20 mL/min.

4.5 Análise Elementar (CHNS-O)

A determinação das concentrações elementares de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), enxofre (S) e oxigênio (O) das amostras de macrófitas aquáticas e dos *biochars* foi realizada em duplicata em um analisador elementar modelo *Flash Smart CHNS/O* da *Thermo Fisher Scientific*. O padrão utilizado para calibração do equipamento foi o BBOT (2,5-bis(5-terc-butil-

benzoxazol-2-il)tiofeno) e os parâmetros utilizados na programação do analisador elementar estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Condições utilizadas na análise elementar das amostras de macrófitas aquáticas e dos *biochars*.

Padrão utilizado	BBOT (2,5-Bis(5-terc-butil-benzoxazol-2-il)tiofeno)		
Temperatura (°C)	Fornalha direita O₂	Fornalha esquerda CHNS	Forno
	Off (CHNS) 1060 (O)	950 (CHNS) Off (O)	65
Tempo (s)	Ciclo de análise	Inj. de amostra	Inj. de oxigênio
	720 (CHNS) 500 (O)	12 (CHNS) 10 (O)	5 (CHNS) 0 (O)
Fluxo dos gases (mL/min)	Arraste (He)	Oxigênio	Referência (He)
	140 (CHNS) 100 (O)	250 (CHNS) 0 (O)	100 ambos

Fonte: Próprio autor.

A relação atômica da razão hidrogênio/carbono (H/C) foi calculado usando Eq. (8):

$$H/C = \frac{\left(\frac{\%H}{1,00784}\right)}{\left(\frac{\%C}{12,0107}\right)} \quad (8)$$

onde %H representa o percentual de hidrogênio elementar da amostra; %C representa o percentual de carbono elementar da amostra. A relação atômica da razão oxigênio/carbono (O/C) foi calculado usando a Eq. (9):

$$O/C = \frac{\left(\frac{\%O}{15,999}\right)}{\left(\frac{\%C}{12,0107}\right)} \quad (9)$$

onde %O representa o percentual de oxigênio elementar da amostra; %C representa o percentual de carbono elementar da amostra.

4.6 Poder Calorífico

O poder calorífico superior (PSC) das amostras das macrófitas aquáticas e dos *biochars* foram realizadas em triplicata utilizando um Calorímetro Isoperibol automático da marca *Parr*, modelo 6400. As análises foram realizadas de acordo com a normativa adaptada ABNT NBR 8633 e as condições estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Condições operacionais do equipamento Calorímetro Isoperibol automático para análise das amostras de macrófitas aquáticas e dos *biochars*.

CONDIÇÕES DE ANÁLISE	
Padrão utilizado	Ácido benzóico (calor de combustão = 26,454 MJ/kg)
Modo	Determinação
Método	Dinâmico
Amostra	Seca e moída
Spike utilizado	Óleo mineral tipo Nujol

Fonte: Próprio autor.

A determinação do poder calorífico inferior (PCI) foi realizada utilizando a Eq. (10):

$$PCI = PCS - 600 * \left[\frac{(9 * \%H)}{100} \right] \quad (10)$$

onde PCS representa o poder calorífico superior, expresso MJ/kg; %H representa a concentração elementar de hidrogênio da amostra.

4.7 Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)

Para análise de ICP-OES das amostras de macrófitas aquáticas utilizou-se um espectrômetro de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado, modelo 5100 da *Agilent*.

Realizou-se a análise em duas condições para quantificação dos metais presentes nas amostras de macrófitas aquáticas e os parâmetros operacionais estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros operacionais das condições da análise de ICP-EOS das amostras de macrófitas aquáticas.

Parâmetros da Análise	Condição 1	Condição 2
Tempo de leitura (s)	3	3
Potência de RF (kW)	1,2	1,2
Tempo de estabilização (s)	3	-
Modo de visualização	Axial	Radial
Altura de visualização (mm)	-	8
Fluxo do nebulizador (L/min)	0,7	0,7
Fluxo do plasma (L/min)	12	12
Fluxo auxiliar (L/min)	1	1
Fluxo de compensação (L/min)	-	-
Percentual de oxigênio (%)	-	-

Fonte: Próprio autor.

4.8 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para as análises de espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das biomassas de macrófitas aquáticas e dos *biochars* utilizou-se um equipamento Nicolet iS10 da *Thermo Scientific*, com método de amostragem por reflectância total atenuada (ATR). As medidas foram realizadas com 32 *scans*, em um intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , em modo de leitura em percentual de transmitância com resolução de 4 cm^{-1} em suporte de diamante.

4.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das macrófitas aquáticas e dos *biochars* utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura Zeiss, modelo EVO/LS15, com tensão de aceleração de 20 kV. As amostras foram depositadas em um porta amostra, onde suas superfícies foram recobertas por uma fina camada de ouro pelo método *sputtering*.

4.10 Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

Para identificar a composição química das amostras de biomassas de macrófitas aquáticas e dos *biochars* em uma área específica, utilizou-se um espectroscópio de energia dispersiva de raios-X da *Oxford Instruments*, modelo Inca X-act com resolução de 100 eV.

4.11 Estudo de Adsorção

Os estudos de adsorção foram realizados de acordo com a metodologia adaptada de Leal e colaboradores (2012). Foram utilizados como adsorventes as duas biomassas de macrófitas e os *biochars* obtidos em diferentes temperaturas de pirólise.

O adsorvato foi preparado com água ultrapura em uma solução estoque de azul de metileno (AM) de concentração de 1 g/L. O vidro contendo AM foi envolvido em papel alumínio para evitar a degradação do corante.

A construção da curva analítica foi realizada diluindo a solução estoque de AM nas concentrações de 25, 50, 100, 250 e 500 mg/L.

Os experimentos foram realizados em batelada e pesou aproximadamente 0,1 g das amostras, previamente peneiradas em peneira granulométrica de 32 mesh e transferiu para tubos falcons de 15 mL. Antes da adição do adsorvato as amostras foram ativadas em estufa 105 °C por 30 minutos, para remoção de umidade absorvida pelo material (LEAL *et al.*, 2012). Em seguida, foi adicionado 10 mL de adsorvato de concentração de 100 mg/L preparado a partir da solução estoque de AM.

Após a adição do adsorvato no adsorvente as amostras foram agitadas em um agitador vórtex por aproximadamente 15 segundos e levados para um shaker com agitação constante de 250 rpm em uma temperatura de 27 °C.

Os estudos de adsorção foram realizados em triplicata para cada tempo de adsorção. Os tempos de contato entre o adsorvato e o adsorvente foram de 1, 3, 5, 10, 30, 60, 120, 180, 360 e 1440 minutos. Em seguida, as amostras foram filtradas em papel filtro qualitativo, para separação do adsorvente da solução. O adsorvato que foi adicionado no adsorvente foi filtrado em triplicata para ser utilizado como branco.

A determinação do potencial adsorptivo dos materiais foi realizada por meio de medidas espectroscópicas, utilizando um espectrofotômetro UV-Vis da *Gehaka*, modelo UV-380G. As leituras no equipamento foram realizadas em triplicata em um comprimento de onda de 665,0 nm.

As amostras analisadas foram transferidas para uma cubeta de vidro de 1 cm e diluídas com água destilada na proporção de 1/100. Para a curva analítica a proporção de diluição foi de 1/20 com água destilada.

Inicialmente para a determinação do potencial adsorptivo dos materiais foi utilizada a Eq. (11) para calcular a absorbância real da amostra.

$$Abs_{real} = \frac{Abs_{diluida}}{dil_{amostra}} \quad (11)$$

onde Abs_{real} é absorbância real; $Abs_{diluida}$ é absorbância diluída; $dil_{amostra}$ é diluição da amostra.

A concentração de AM presente no meio da solução foi calculada utilizando a Eq. (12).

$$[AM]_{meio} = \frac{Abs_{real} + coef_{linear}}{coef_{angular}} \quad (12)$$

onde $[AM]_{meio}$ é concentração de azul de metileno no meio da solução; Abs_{real} é absorbância real; $coef_{linear}$ é coeficiente linear da equação da reta; $coef_{angular}$ é coeficiente angular da equação da reta.

O percentual de AM presente no meio da solução foi calculado utilizando a Eq. 13.

$$\%AM_{\text{meio}} = \left(\frac{[AM]_{\text{meio(final)}}}{[AM]_{\text{meio(inicial)}}} \right) * 100 \quad (13)$$

onde $\%AM_{\text{meio}}$ é percentual de azul de metileno no meio da solução; $[AM]_{\text{meio(final)}}$ é concentração final de azul de metileno no meio da solução; $[AM]_{\text{meio(inicial)}}$ é concentração inicial de azul de metileno no meio da solução.

A concentração de AM adsorvido pelo adsorvente foi calculada utilizando a Eq. (14).

$$[AM]_{\text{adsorvido}} = [AM]_{\text{meio(inicial)}} - [AM]_{\text{meio(final)}} \quad (14)$$

onde $[AM]_{\text{adsorvido}}$ é concentração de azul de metileno adsorvido; $[AM]_{\text{meio(inicial)}}$ é concentração inicial de azul de metileno no meio da solução; $[AM]_{\text{meio(final)}}$ é concentração final de azul de metileno no meio da solução, expressa em miligrama por litro (mg/L).

O percentual de AM adsorvido pelo adsorvente foi calculado usando a Eq. (15).

$$\%AM_{\text{adsorvido}} = \left(\frac{[AM]_{\text{adsorvido}}}{[AM]_{\text{meio(inicial)}}} \right) * 100 \quad (15)$$

onde $\%AM_{\text{adsorvido}}$ é percentual de AM adsorvido; $[AM]_{\text{adsorvido}}$ é concentração de azul de metileno adsorvido; $[AM]_{\text{meio(inicial)}}$ é concentração inicial de azul de metileno no meio da solução.

O cálculo da massa de AM adsorvido pela massa de adsorvente adicionado foi realizado utilizando a Eq. (16).

$$\frac{mAM_{\text{adsorvido}}}{m_{\text{adsorvente}}} = \frac{[AM]_{\text{adsorvido}} * V_{\text{adsorvato}}}{m_{\text{adsorvente}}} \quad (16)$$

onde $m_{AM_{adsorvido}}/m_{adsorvente}$ é massa de azul de metileno adsorvido por massa de adsorvente; $[AM]_{adsorvido}$ é concentração de azul de metileno adsorvido; $V_{adsorvato}$ é volume de adsorvato (solução de azul de metileno) adicionado ao adsorvente; $m_{adsorvente}$ é massa de adsorvente, expressa em grama (g).

O cálculo do percentual de AM adsorvido pela massa de adsorvente adicionado foi realizado usando a Eq. (17).

$$\frac{\%AM_{adsorvido}}{m_{adsorvente}} = \left(\frac{\frac{m_{AM_{adsorvido}}}{m_{adsorvente}}}{>MED \frac{m_{AM_{adsorvido}}}{m_{adsorvente}}} \right) * 100 \quad (17)$$

onde $\%AM_{adsorvido}/m_{adsorvente}$ é percentual de azul de metileno adsorvido por massa de adsorvente; $m_{AM_{adsorvido}}/m_{adsorvente}$ é massa de azul de metileno adsorvido por massa de adsorvente; $>MED_{m_{AM_{adsorvido}}/m_{adsorvente}}$ é maior média dentre todos os tempos de adsorções analisados da massa de azul de metileno adsorvido por massa de adsorvente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise Imediata

Após a preparação das biomassas de macrófitas aquáticas *MEC* e *MEN* conforme descrito no Item 4.1, realizou-se a análise imediata, para determinar os teores de umidade (%U), material volátil (%V), cinzas (%Z) e carbono fixo (%CF). Os resultados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados da análise imediata das macrófitas aquáticas *MEC* e *MEN*.

Amostra	%U (%)	%V (%)	%Z (%)	%CF (%)
<i>MEC</i>	4,32 ± 0,24	71,00 ± 0,26	6,32 ± 0,22	18,08 ± 0,22
<i>MEN</i>	8,80 ± 0,15	65,08 ± 0,24	2,92 ± 0,39	32,19 ± 0,01

Fonte: Próprio autor.

Observa-se na Tabela 4 que os teores de umidade da *MEC* e da *MEN* foram iguais a 4,32 e 8,80%, respectivamente. Tais valores são favoráveis para serem utilizados em processos de decomposição térmica, cujo valor recomendado tem sido inferior a 10% (YOGALAKSHMI *et al.*, 2022).

Já para os resultados de material volátil, os valores obtidos foram 71,00 e 65,08% para as espécies de *MEC* e *MEN*, respectivamente. Isso é um indicativo que em processos termoquímicos a *MEC* terá tendência a obter maiores rendimentos de bio-óleo (fração líquida) e de gases não condensáveis (fração gasosa), por outro lado a *MEN* apresenta maior tendência na obtenção de fração sólida porque apresentou menor teor de material volátil (ALVES *et al.*, 2019).

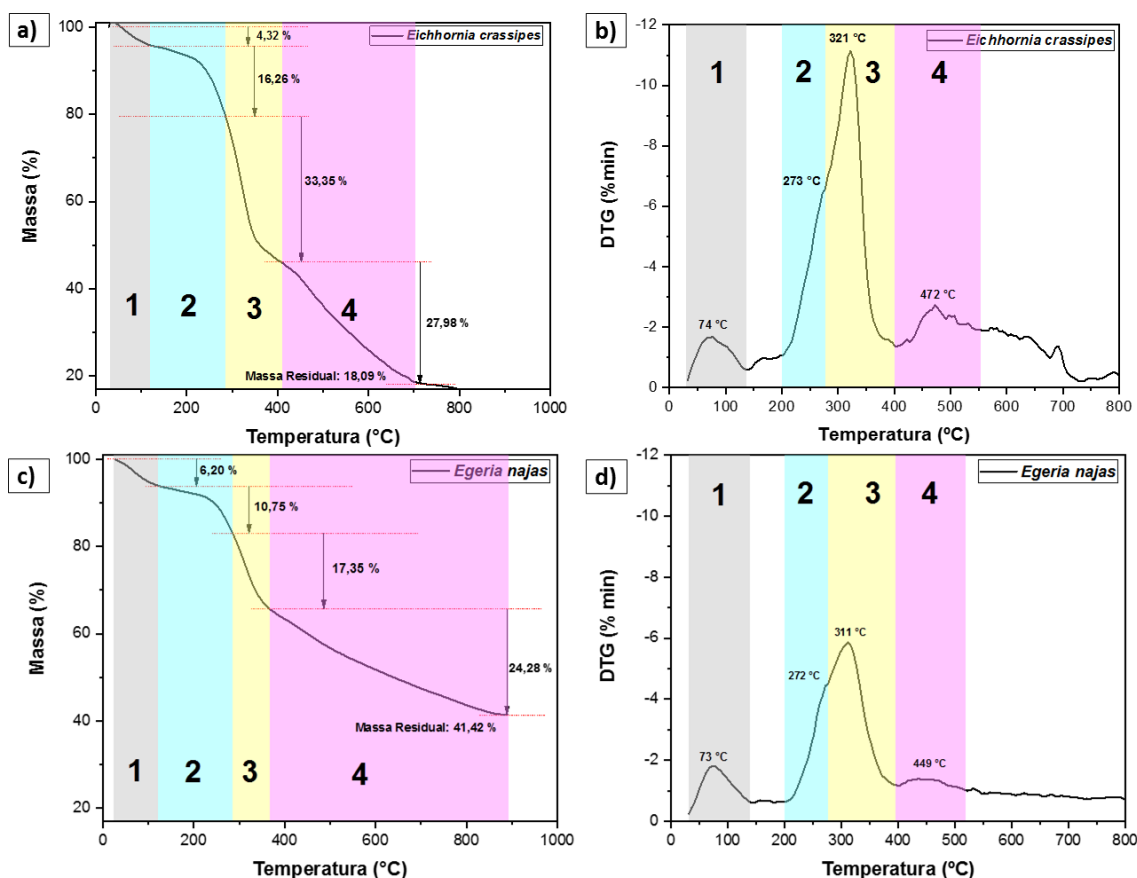
Os teores de carbono fixo determinados para as macrófitas aquáticas foram de 18,08% para a *MEC* e 32,19% para a *MEN*. Esse comportamento é um indicativo que em processos de degradação térmica a *MEN* se sobressai com maiores rendimentos em termos da fração sólida (*biochar*) em relação a *MEC*. Os teores de cinzas de ambas as macrófitas foram relativamente baixos o que favorece processos térmicos de pirólise de conversão de biomassa (ALVES *et al.*, 2019).

5.2 Análise Termogravimétrica (TG) e Derivada Termogravimétrica (DTG)

Na Figura 9 são apresentadas a análise TG/DTG das duas macrófitas estudadas nesse trabalho, visando avaliar o perfil de decomposição, bem como entender o que ocorre com a biomassa durante o processo de pirólise.

Figura 9. Curva e derivada termogravimétrica das biomassas de macrófitas aquáticas.

a) TG da MEC. b) DTG da MEC. c) TG da MEN. d) DTG da MEN.



Fonte: Próprio autor.

Pode ser observado na Figura 9 um comportamento térmico similar para as duas biomassas, com a presença de quatro eventos/estágios relacionados a perda de massa das MEC e MEN.

O primeiro evento da MEC ocorre em um intervalo entre 30-137 °C, com pico máximo em 74 °C e perda de massa de 4,32%. Já para MEN acontece entre 32-140 °C, com o pico máximo em 73 °C e perda de massa de 6,20%. Esse resultado condiz com o resultado obtido de %U da análise imediata, pois foi possível observar que a biomassa de MEN teve um valor maior de umidade,

conforme observado na análise TG. Esse primeiro estágio nesse intervalo de temperatura pode ser atribuído à liberação da umidade, característico da água de ligação nas amostras ou alguns compostos orgânicos voláteis de baixo ponto de ebulição (ONG *et al.*, 2019; KINATA *et al.*, 2012; DE AZEVEDO *et al.*, 2023).

O segundo evento da MEC e da MEN ocorre na mesma faixa de temperatura, entre 200-278 °C, com pico máximo de degradação em 273 e 272 °C e perdas de massa de 16,26 e 10,75%, respectivamente. O segundo estágio de degradação térmica pode corresponder a decomposição da hemicelulose que possui uma estrutura de baixo grau de polimerização (ONG *et al.*, 2019; KINATA *et al.*, 2012; DE AZEVEDO *et al.*, 2023).

O terceiro evento térmico da MEC e da MEN ocorre entre 278-402 e 278-397 °C, com picos máximos de decomposição em 321 e 311 °C e perdas de massa de 33,35 e 17,35%, respectivamente. Esse estágio pode ser atribuído à degradação estrutural da celulose por apresentar ligações formadas por polímeros de cadeia longa. Essa estrutura necessita de uma maior energia para rompimento dessas ligações. Entretanto, em alguns casos a degradação da hemicelulose e celulose pode ocorrer simultaneamente (ONG *et al.*, 2019; KINATA *et al.*, 2012; DE AZEVEDO *et al.*, 2023).

O quarto evento térmico da MEC e da MEN ocorre entre 402-554 e 397-520 °C, com picos máximos em 472 e 449 °C e perdas de massa de 27,98 e 24,28%, respectivamente. Esse estágio pode ser atribuído à degradação térmica da lignina, que ocorre de forma lenta. O fato de a lignina apresentar uma estrutura mais rígida é necessária maior quantidade energia para rompimento das ligações químicas desse composto (ONG *et al.*, 2019; KINATA *et al.*, 2012; DE AZEVEDO *et al.*, 2023).

A massa residual obtida na análise de TG para a MEC foi de 18,09% e da MEN de 41,42%, isso corresponde a presença de compostos inorgânicos que não foram degradados na temperatura de 900 °C que a análise foi realizada (ONG *et al.*, 2019; KINATA *et al.*, 2012; DE AZEVEDO *et al.*, 2023).

Ao comparar a curva termogravimétrica da Figura 9 com as temperaturas utilizadas nos processos pirolíticos das macrófitas aquáticas é possível observar que as temperaturas propostas (300, 500 e 750 °C) alcançam a degradação de compostos lignocelulósicos diferentes em cada temperatura estudada. Analisando a curva TG, que tem sido utilizada para estudo da cinética de pirólise,

é possível se ter uma ideia do que acontece em cada temperatura de pirólise utilizada nesse estudo. Por exemplo, em 300 °C se sabe que ocorre a degradação principalmente da hemicelulose presente nas macrófitas, ou seja, os *biochars* formados são principalmente devido à conversão da hemicelulose em carvão. Já em 500 °C ocorre, de acordo com a análise TG/DTG, tanto a degradação da hemicelulose quanto da celulose. Já em 750 °C ocorre a degradação completa de todos os compostos lignocelulósicos. Em cada uma dessas temperaturas de pirólise é possível constatar que ocorre a influência nas características finais dos *biochars* (ONG *et al.*, 2019; KINATA *et al.*, 2012; DE AZEVEDO *et al.*, 2023).

5.3 Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)

A Tabela 5 apresenta os resultados dos elementos metálicos e seus respectivos teores encontrados nas amostras das macrófitas *MEC* e *MEN*.

Tabela 5. Resultado da análise de espectroscopia de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado das amostras de macrófitas aquáticas *MEC* e *MEN*.

Metais	MEC (mg/kg)	MEN (mg/kg)
Potássio	34780,00	20480,00
Arsênio	0,565	1,421
Cádmio	0,036	0,043
Mercúrio	0,003	0,005
Alumínio	3434,00	4493,00
Cobre	10,18	13,91
Ferro	4148,00	7975,00
Fósforo	1618,00	1217,00
Magnésio	4031,00	4428,00
Lítio	2,03	2,29
Estanho	LND	LND
Manganês	429,30	1654,00
Enxofre	50,85	45,55
Zinco	50,85	45,55
Bário	159,66	383,84

Cobalto	1,64	5,12
Crômio	6,74	6,66
Sódio	913,06	1635,83
Níquel	3,90	6,72
Silício	21972,30	66245,80
Vanádio	8,47	16,63
Cálcio	13518,00	12399,00
Selênio	0,50	0,67
Chumbo	5,30	3,49

Legenda: - LND: limite não detectável.

Fonte: Próprio autor.

Pode ser observado nos dados da Tabela 5 a presença de vários metais nas amostras das macrófitas, entretanto, é possível notar que há maiores concentrações na espécie *MEN* em comparação com a *MEC*. Ao observar a massa residual da análise de TG de ambas as biomassas o valor da *Egeria* também é maior. Isso condiz com a análise de ICP-OES, pois o resíduo não degradado na análise térmica pode ser devido à presença desses metais inorgânicos nas amostras das biomassas.

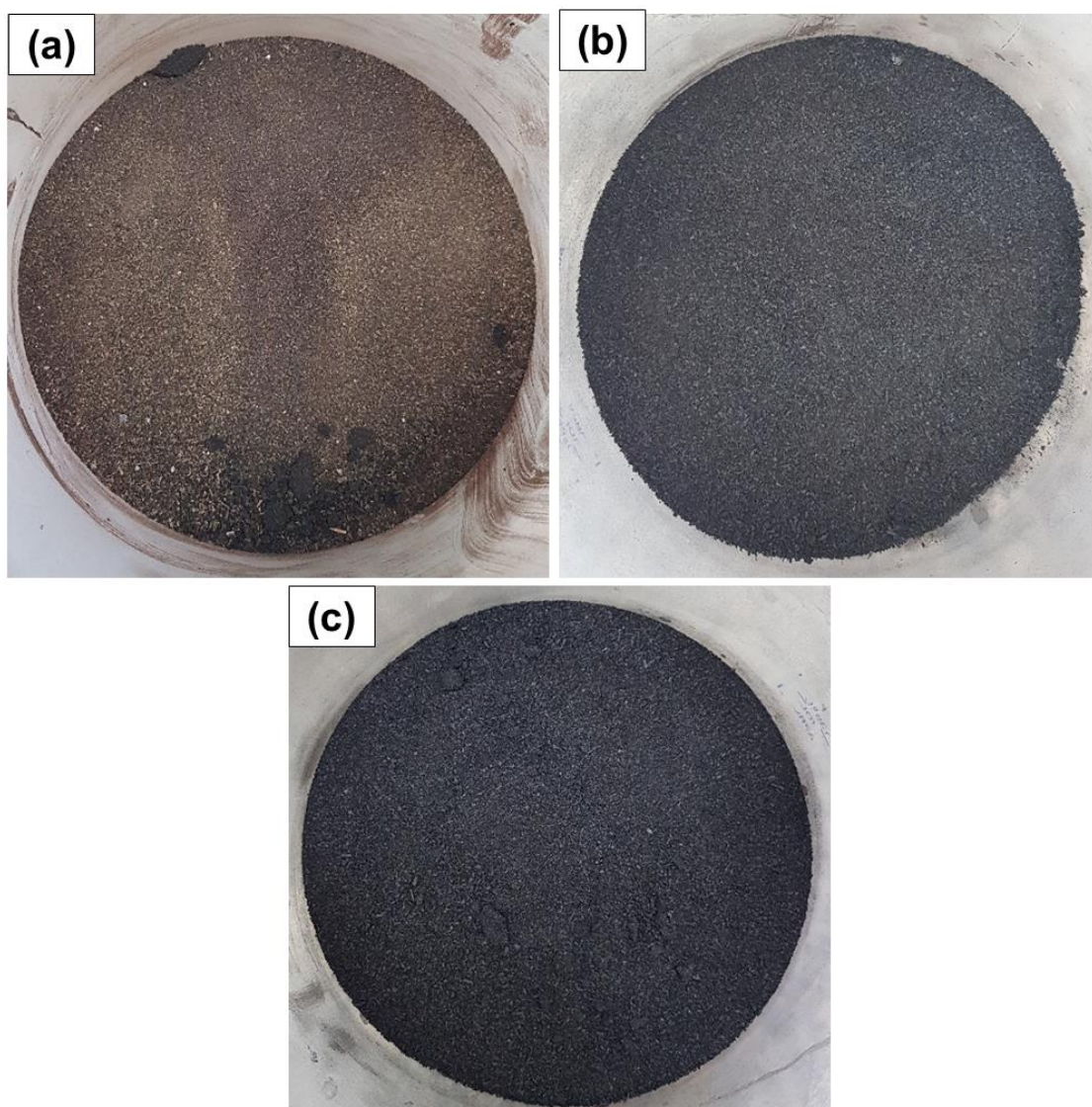
As biomassas aquáticas apresentam características fitorremediadoras, isso significa que elas têm a capacidade de absorver e adsorver metais do ecossistema que estão inseridas através de suas raízes, folhas e galhos (VIEIRA; SILVEIRA, 2011).

As duas macrófitas são espécies biológicas diferentes, a *MEN* é uma submersa fixa enraizada no sedimento e totalmente submersa na água, sendo possível absorver e adsorver metais tanto dos sedimentos através de suas raízes como das folhas pela água, por isso possivelmente ela tenha apresentado maiores concentrações de metais. Já a *MEC* é uma espécie biológica flutuante livre, no qual o contato maior da planta é pela água para absorção e adsorção de metais, sendo assim a presença de metais é menor (LI *et al.*, 2018; TING *et al.*, 2018; EBRAHIMBABAIE *et al.*, 2020; YI *et al.*, 2022).

5.4 Rendimentos Obtidos do Processo Termoquímico de Pirólise

A pirólise em 300 °C para a espécie *MEC* não foi realizada, pois inicialmente ao realizar o processo nessa temperatura para *MEN* foi possível observar que não houve a degradação térmica completa do material, conforme mostra a Figura 10a.

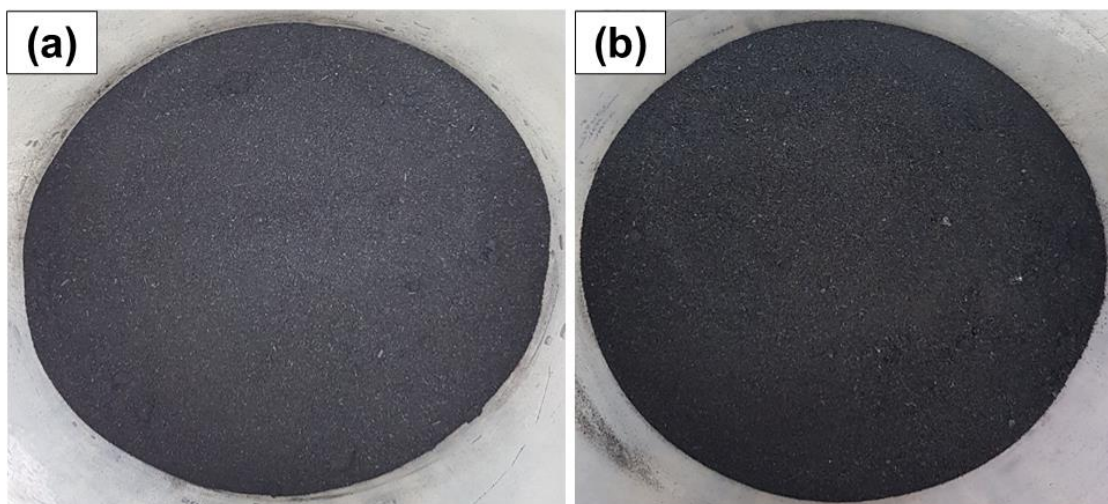
Figura 10. Biochars da macrófita aquática *MEN* obtidos em diferentes temperaturas através do processo termoquímico de pirólise. **a)** Biochar obtido a 300 °C. **b)** Biochar obtido a 500 °C. **c)** Biochar obtido a 750 °C.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 11 apresenta os *biochars* obtidos no processo de pirólise da MEC.

Figura 11. *Biochars* da macrófita aquática MEC obtidos em diferentes temperaturas através do processo termoquímico de pirólise. **a)** *Biochar* obtido a 500 °C. **b)** *Biochar* obtido a 750 °C.



Fonte: Próprio autor.

Os rendimentos das frações sólida (*RS*), líquida (*RL*) e dos gases não condensáveis (*RG*) de ambas as biomassas de macrófitas são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Rendimentos obtidos nos processos termoquímicos de pirólise da biomassa da macrófita aquática *MEN* e *MEC* em diferentes temperaturas de trabalho e com tempo de residência de 1 hora.

Biomassa	Temperatura (°C)	Rendimento do Processo		
		<i>RS</i> (%m/m)	<i>RL</i> (%m/m)	<i>RG</i> (%m/m)
<i>MEN</i>	300	83,67	18,33	-
	500	65,70	18,56	15,74
	750	57,48	22,11	20,41
<i>MEC</i>	500	58,07	25,01	16,92
	750	39,76	23,23	37,01

Fonte: Próprio autor.

Ao analisar os resultados na Tabela 6 é possível observar uma tendência na formação dos produtos gerados durante o processo de pirólise para ambas as biomassas de macrófitas aquáticas. Com o aumento da temperatura é possível notar que diminui o rendimento da fração sólida e, conseqüentemente, houve um aumento nos rendimentos da fração líquida e gasosas não condensáveis.

Entretanto, para a pirólise a temperatura de 300 °C da *MEN* não foi possível calcular o rendimento dos gases não condensáveis. Isso porque o *RG* é calculado por meio do balanço de massa da diferença entre o *RS* e *RL*. Tal comportamento pode ser explicado devido ao fato de a pirólise da *MEN* não ocorrer de forma completa nessa temperatura, ou seja, houve muita biomassa sem ser convertida em *biochar* e que possivelmente apresentaria um resultado errôneo para o *RG*.

Tripathi e colaboradores (2016) observaram que com o aumento da temperatura no processo de pirólise ocorre a redução no rendimento da produção de *biochar* e ocasiona o aumento dos rendimentos bio-óleo e dos gases não condensáveis, pois ocorre o craqueamento térmico de hidrocarbonetos pesados.

Em elevadas temperaturas o *biochar* sofre reações secundárias aumentando o rendimento da fração líquida e gasosa. Para maximização do rendimento da fração sólida tem sido proposto trabalhar com temperaturas reduzidas (pirólise lenta) e com tempos de residência mais longos, pois em altas temperaturas a energia concedida a biomassa favorece o rompimento das ligações químicas e os constituintes voláteis são liberados na forma gasosa que resulta em um menor rendimento de *biochar* (TRIPATHI *et al.*, 2016; SANTAMARIA *et al.*, 2021).

Uma análise comparativa entre o rendimento de produção dos produtos gerados durante o processo de pirólise em diferentes temperaturas pode ser realizada para as duas macrófitas. Pode ser observado que os rendimentos da fração sólida (*biochar*) são maiores para a pirólise da macrófita aquática *MEN*, esses resultados corroboram com os resultados obtidos pela análise imediata das biomassas. Pois quanto maior o teor de carbono fixo da amostra maior será a tendência de formação de *biochar*. Já os resultados da fração líquida e dos gases não condensáveis foram maiores para as pirólises da *MEC*, que

corroboram com análise do material volátil, no qual apresentou um valor maior do que da *MEN*. Quanto maior os teores de material volátil na amostra maior será a possibilidade de se obter rendimentos de produtos líquidos e/ou gasosos (ALVES *et al.*, 2019).

5.5 Análise Elementar (CHNS-O)

A Tabela 7 apresenta os resultados da análise elementar (CHNS-O) e a relação atômica da razão H/C e O/C da macrófita aquática *MEC* e dos *biochars* obtidos no processo de pirólise a 500 e 750 °C.

Tabela 7. Resultados da análise elementar (CHNS-O) e a relação atômica da razão H/C e O/C da biomassa da macrófita aquática *MEC* e dos *biochars* obtidos no processo de pirólise a 500 e 750 °C.

	Biomassa	Biochar 500 °C	Biochar 750 °C
C (%)	29,23 ± 1,67	21,62 ± 4,02	36,68 ± 5,84
H (%)	3,49 ± 0,46	0,86 ± 0,10	0,44 ± 0,05
N (%)	1,19 ± 0,28	0,74 ± 0,06	0,33 ± 0,19
S (%)	LND	LND	LND
O (%)	20,04 ± 0,26	4,11 ± 0,26	5,31 ± 0,03
H/C	1,423	0,474	0,143
O/C	0,515	0,143	0,109

Legenda: - LND: Limite não detectado.

Fonte: Próprio autor.

Pode ser observado na Tabela 7 que ocorre um aumento do teor de carbono nos *biochars* com o aumento da temperatura do processo pirolítico de 500 para 750 °C e isso pode ser atribuído ao aumento da taxa de carbonização e formação de estruturas de carbono aromático que ocorre em altas temperaturas (SAKHIYA *et al.*, 2021; LENG; HUANG, 2018; TRIPATHI *et al.*, 2016).

Os teores de hidrogênio, nitrogênio e oxigênio diminuíram nos *biochars* quando comparado com a biomassa. A redução do hidrogênio e oxigênio pode estar relacionado à desidratação da biomassa decorrente da formação de água, bem como à perda de grupos funcionais presentes na superfície, como

carboxilas e hidroxilas que produzem hidrocarbonetos leves, pesados e gases não condensáveis. Alguns desses hidrocarbonetos leves são condensados na fração líquida leve (bio-óleo leve), no qual apresenta uma enorme quantidade de água e alguns compostos ácidos de pequeno peso molecular. Os hidrocarbonetos pesados de cadeia carbônica mais longa também são condensados, denominados fração orgânica (SAKHIYA *et al.*, 2021; LENG; HUANG, 2018; TRIPATHI *et al.*, 2016).

Por outro lado, a redução do teor de oxigênio nos *biochars* pode ser atribuída à desoxigenação da biomassa, decorrente da decomposição e da liberação de grupos funcionais oxigenados da estrutura lignocelulósica (SAKHIYA *et al.*, 2021; LENG; HUANG, 2018; TRIPATHI *et al.*, 2016).

Observa-se uma redução nas relações H/C e O/C, esse decréscimo ocorre devido as reações de desidratação e descarboxilação, que promovem a formação de estruturas aromáticas e uma maior estabilidade para os *biochars* (SAKHIYA *et al.*, 2021; WU *et al.*, 2012).

Na Tabela 8 estão dispostos os resultados da análise elementar (CHNS-O) bem como a relação atômica da razão H/C e O/C da macrófita aquática *MEN* e dos *biochars* obtidos no processo de pirólise a 300, 500 e 750 °C.

Tabela 8. Resultados da análise elementar (CHNS-O) e a relação atômica da razão H/C e O/C da biomassa da macrófita aquática *MEN* e dos *biochars* obtidos no processo de pirólise a 300, 500 e 750 °C.

	Biomassa	Biochar 300 °C	Biochar 500 °C	Biochar 750 °C
C (%)	14,89 ± 0,55	27,92 ± 0,89	28,36 ± 0,20	24,80 ± 3,37
H (%)	1,99 ± 0,11	3,07 ± 0,31	0,71 ± 0,71	0,45 ± 0,01
N (%)	1,06 ± 0,06	2,06 ± 0,11	2,09 ± 0,03	0,63 ± 0,03
S (%)	LND	LND	LND	LND
O (%)	11,43 ± 0,74	12,82 ± 0,81	11,37 ± 0,88	5,21 ± 0,27
H/C	1,593	1,310	0,298	0,216
O/C	0,576	0,345	0,301	0,158

Legenda: - LND: Limite não detectado.

Fonte: Próprio autor.

Ao analisar os resultados elementares da *MEN* é possível observar um comportamento semelhante aos observados para *MEC* quando a temperatura

de pirólise foi aumentada. Comportamento semelhante também tem sido obtido em trabalhos descritos por Li e colaboradores (2018) e Kumari e colaboradores (2021), para a macrófita aquática *MEC*.

5.6 Poder Calorífico

Os resultados do poder calorífico superior (PCS) e do poder calorífico inferior (PCI) da biomassa de *MEC* e *MEN* e dos respectivos *biochars* estão apresentados nas Tabelas 9 e 10, respectivamente.

Tabela 9. Poder calorífico superior (PCS) e poder calorífico inferior (PCI) das amostras de biomassa de *MEC* e dos *biochars* obtidos nas temperaturas de 500 e 750 °C.

Amostra	PCS (MJ/kg)	PCI (MJ/kg)
Biomassa	15,77 ± 0,38	14,36 ± 0,22
<i>Biochar</i> 500 °C	8,84 ± 0,97	8,57 ± 0,97
<i>Biochar</i> 750 °C	14,26 ± 0,18	14,16 ± 0,18

Fonte: Próprio autor.

Tabela 10. Poder calorífico superior (PCS) e poder calorífico inferior (PCI) das amostras de biomassa de *MEN* e dos *biochars* obtidos nas temperaturas de 300, 500 e 750 °C.

Amostra	PCS (MJ/kg)	PCI (MJ/kg)
Biomassa	9,65 ± 0,09	8,83 ± 0,10
<i>Biochar</i> 300 °C	10,89 ± 0,55	10,20 ± 0,55
<i>Biochar</i> 500 °C	6,46 ± 0,96	6,29 ± 0,96
<i>Biochar</i> 750 °C	9,82 ± 0,41	9,72 ± 0,41

Fonte: Próprio autor.

Ao analisar os resultados apresentados nas Tabelas 9 e 10 pode ser observado que o poder calorífico da macrófita aquática *MEC* e seus *biochars* obtidos em diferentes temperaturas de pirólise foram maiores em comparação a *MEN* e seus *biochars*. Esse fato pode ser atribuído à presença de uma menor quantidade de metais. Tal fato foi constatado por meio da análise ICP-OES.

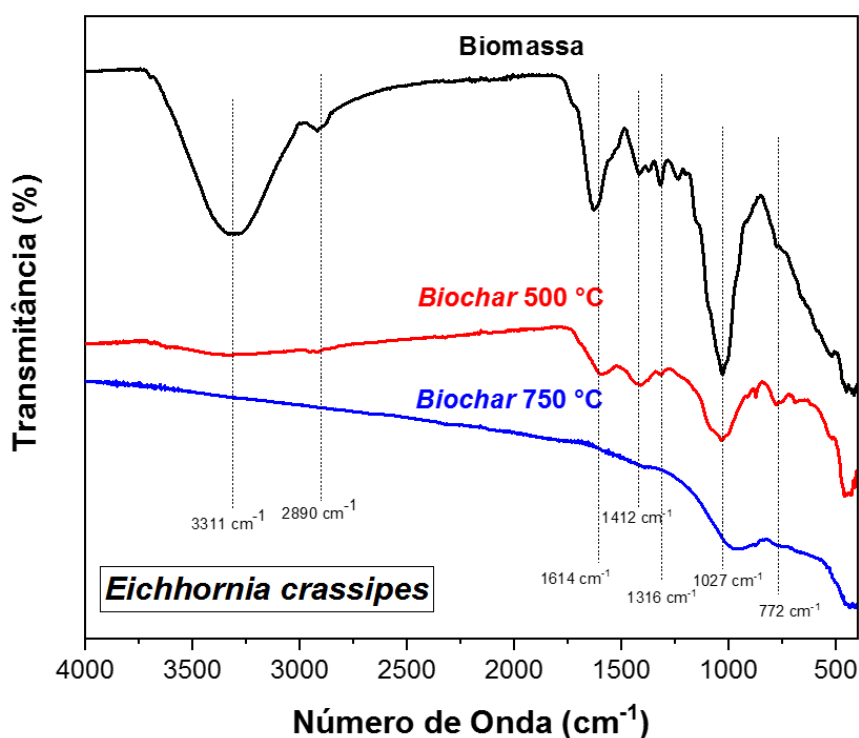
Como é conhecido o valor do PCS está relacionado à quantidade de energia liberada durante a transferência de calor e dependendo do valor apresentado pela amostra em estudo pode ser um indicativo da sua utilização

para fins energéticos, como por exemplo, em briquetes (NAKASHIMA *et al.*, 2017; JUNIOR, 2011).

5.7 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 12 ilustra os espectros de FTIR da biomassa da macrófita aquática MEC e das suas amostras de *biochars* obtidos nas temperaturas de pirólise de 500 e 750 °C.

Figura 12. Espectros de FTIR da amostra de biomassa da macrófita aquática MEC e dos *biochars* obtidos pelo processo de pirólise nas temperaturas de 500 e 750 °C.



Fonte: Próprio autor.

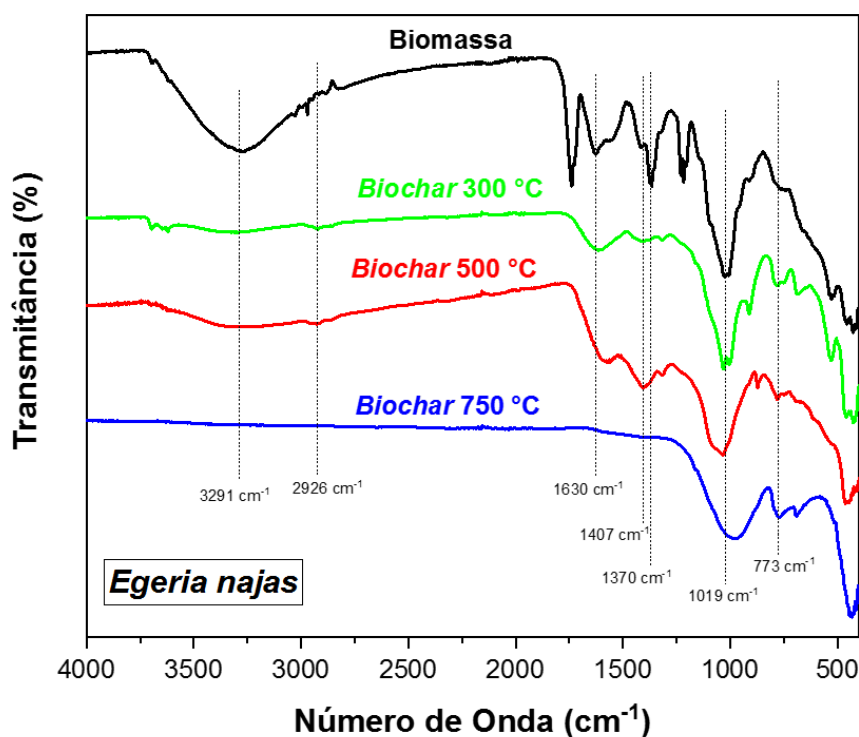
No espectro de FTIR da Figura 12 é possível observar a presença de uma banda larga em 3311 cm^{-1} que é característico da vibração do estiramento da ligação O-H e dos picos; em 2890 cm^{-1} que representa o estiramento simétrico C-H alifático devido à distorção CH_2 ; em 1614 cm^{-1} atribuído à vibração do estiramento C=C dos anéis aromáticos; em 1412 cm^{-1} atribuído ao C=O aromático; em 1316 cm^{-1} correspondente a grupos fenólicos O-H ou C-O

aromático; em 1027 cm^{-1} decorrente da vibração da banda C-O e em 772 cm^{-1} atribuído às vibrações C-H (CHEN *et al.*, 2019; DOAN *et al.*, 2021).

Para o espectro do *biochar* de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ é possível observar apenas a redução da intensidade da banda característica da vibração de estiramento O-H em 3311 cm^{-1} ; do pico em 2890 cm^{-1} C-H alifático; da vibração do estiramento C=C aromático em 1614 cm^{-1} e da vibração da banda C-O em 1027 cm^{-1} . Entretanto, ao analisar o espectro do *biochar* de $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ é observado uma redução significativa da quantidade de bandas presente no espectro de FTIR, isso é devido à volatilização de elementos, principalmente hidrogênio e oxigênio, que são removidos em elevadas temperaturas de pirólise, que resulta na perda de oxigênio contendo grupos funcionais na superfície do *biochar* (HOSLETT *et al.*, 2020).

A Figura 13 apresenta os espectros de FTIR da biomassa da macrófita aquática *MEN* e dos seus *biochars* obtidos nas temperaturas de pirólise de 300 , 500 e $750\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figura 13. Espectros de FTIR da amostra de biomassa da macrófita aquática *MEN* e dos *biochars* obtidos pelo processo de pirólise nas temperaturas de 300 , 500 e $750\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Fonte: Próprio autor.

Nos espectros de FTIR da biomassa de macrófita aquática *MEN* foi possível observar a presença de uma banda larga em 3291 cm^{-1} característico da vibração de estiramento O-H e os picos em 2926 cm^{-1} que está relacionado ao estiramento assimétrico da ligação simples C-H alifático; em 1630 cm^{-1} atribuído à vibração do estiramento C=C característico de anéis aromáticos; em 1407 cm^{-1} atribuído ao C=O aromático; em 1370 cm^{-1} correspondente à ligação C-C; em 1019 cm^{-1} devido à vibração da banda C-O (característico de álcoois, ésteres, éteres e fenóis) e em 773 cm^{-1} atribuído às vibrações C-H de aromáticos (CHEN *et al.*, 2019; DOAN *et al.*, 2021; ABDELHAFEZ, LI, 2016; SON *et al.*, 2018; YI *et al.*, 2020).

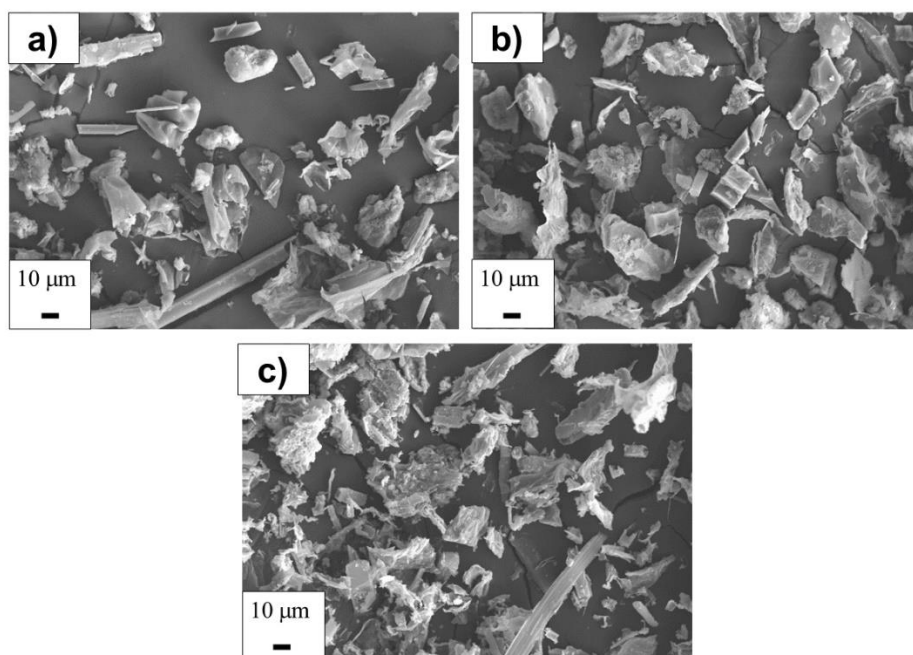
Nos espectros dos *biochars* de 300, 500 e $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ também se observa uma redução das bandas de absorção, principalmente para a temperatura de $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, conforme observado para nos espectros de FTIR da *MEC* e dos respectivos *biochars*. Essa característica foi observada por Li e colaboradores (2018), que estudaram a produção de *biochar* de *MEC* nas temperaturas de 200, 300, 400 e $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Segundo aos autores, quando a biomassa é convertida em *biochars* e a temperatura de pirólise é aumentada, a quantidade de grupos funcionais diminui, por outro lado, alguns hidrocarbonetos aromáticos aparecem em altas temperaturas de pirólise (LI *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2016).

Foi possível observar um deslocamento das bandas nos *biochars* de $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ das macrófitas aquáticas *MEC* e *MEN* localizados em 1027 e 1019 cm^{-1} , para 949 e 984 cm^{-1} , respectivamente, que corresponde à vibração da banda C-O. Esse deslocamento pode ter ocorrido devido à excitação dos elétrons de baixa energia de estruturas aromáticas condensadas que acontece em elevadas temperaturas de pirólise (CANTRELL *et al.*, 2012; LI; CHEN, 2018).

5.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

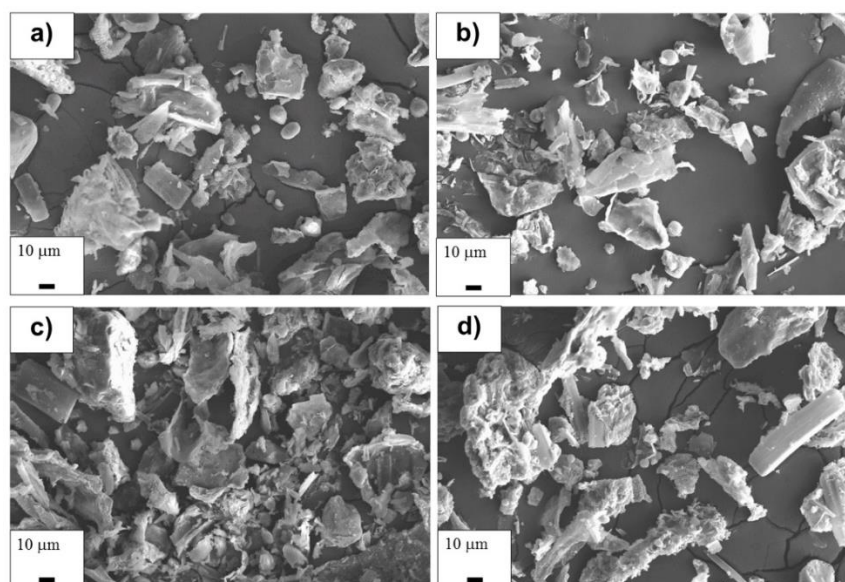
A análise morfológica das macrófitas e dos seus respectivos *biochars* em diferentes temperaturas estão apresentados nas Figuras 14 e 15.

Figura 14. Microimagens da macrófita aquática *MEC* e dos *biochars*. **a)** Biomassa. **b)** *Biochar* de 500 °C. **c)** *Biochar* de 750 °C.



Fonte: Próprio autor.

Figura 15. Microimagens da macrófita aquática *MEN* e dos *biochars*. **a)** Biomassa. **b)** *Biochar* de 300 °C. **c)** *Biochar* de 500 °C. **d)** *Biochar* de 750 °C.



Fonte: Próprio autor.

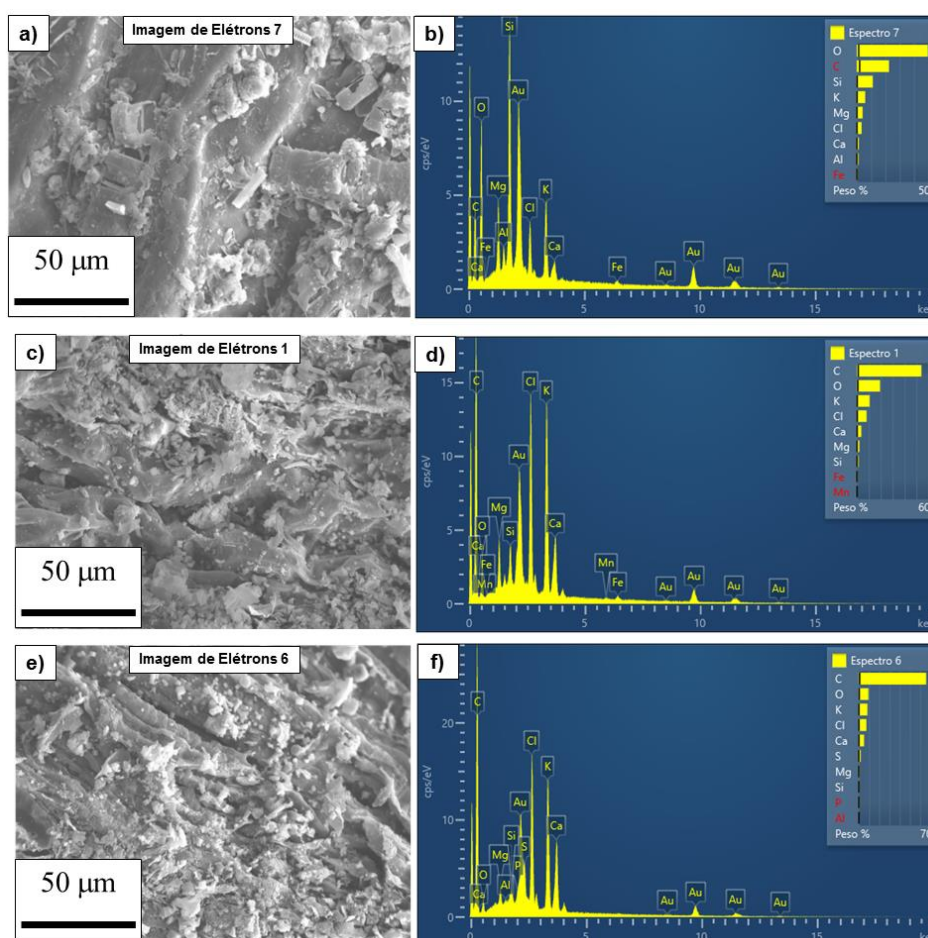
Pode-se observar nas microimagens de MEV que ambas as biomassas, bem como seus *biochars* obtidos em diferentes temperaturas de pirólise, apresentam estruturas heterogêneas e irregulares com tamanhos variados.

É possível notar que os *biochars* obtidos nas temperaturas de 750 °C apresentaram uma maior rugosidade em comparação com os demais materiais, essa característica também foi observada por Xu e colaboradores (2020) ao aumentar a temperatura de pirólise.

5.9 Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

A técnica de EDX foi utilizada para determinação da composição da área analisada da biomassa de MEC e dos *biochars* de 500 e 750 °C. Os resultados estão apresentados na Figuras 16.

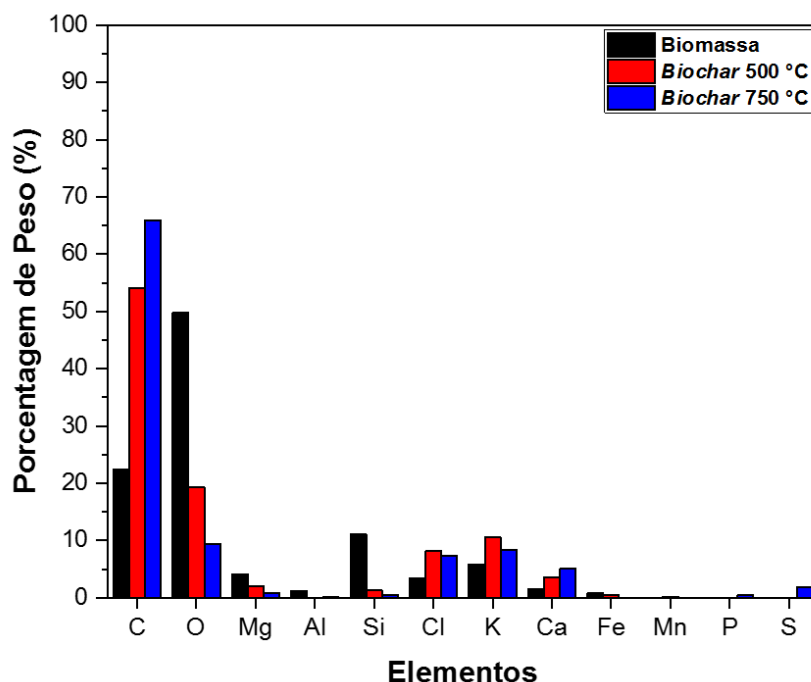
Figura 16. Análise de EDX. **a)** Microimagem da biomassa de MEC. **b)** Espectro de EDX da biomassa de MEC. **c)** Microimagem do *biochar* de 500 °C da MEC. **d)** Espectro de EDX do *biochar* de 500 °C da MEC. **e)** Microimagem do *biochar* de 750 °C da MEC. **f)** Espectro de EDX do *biochar* de 750 °C da MEC.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 17 apresenta o gráfico comparativo dos resultados de porcentagem em peso dos espectros de EDX da biomassa de MEC e seus respectivos *biochars* de 500 e 750 °C.

Figura 17. Representação gráfica comparativa da porcentagem de peso dos elementos identificados pela análise de EDX da MEC e seus respectivos *biochars* em diferentes temperaturas.

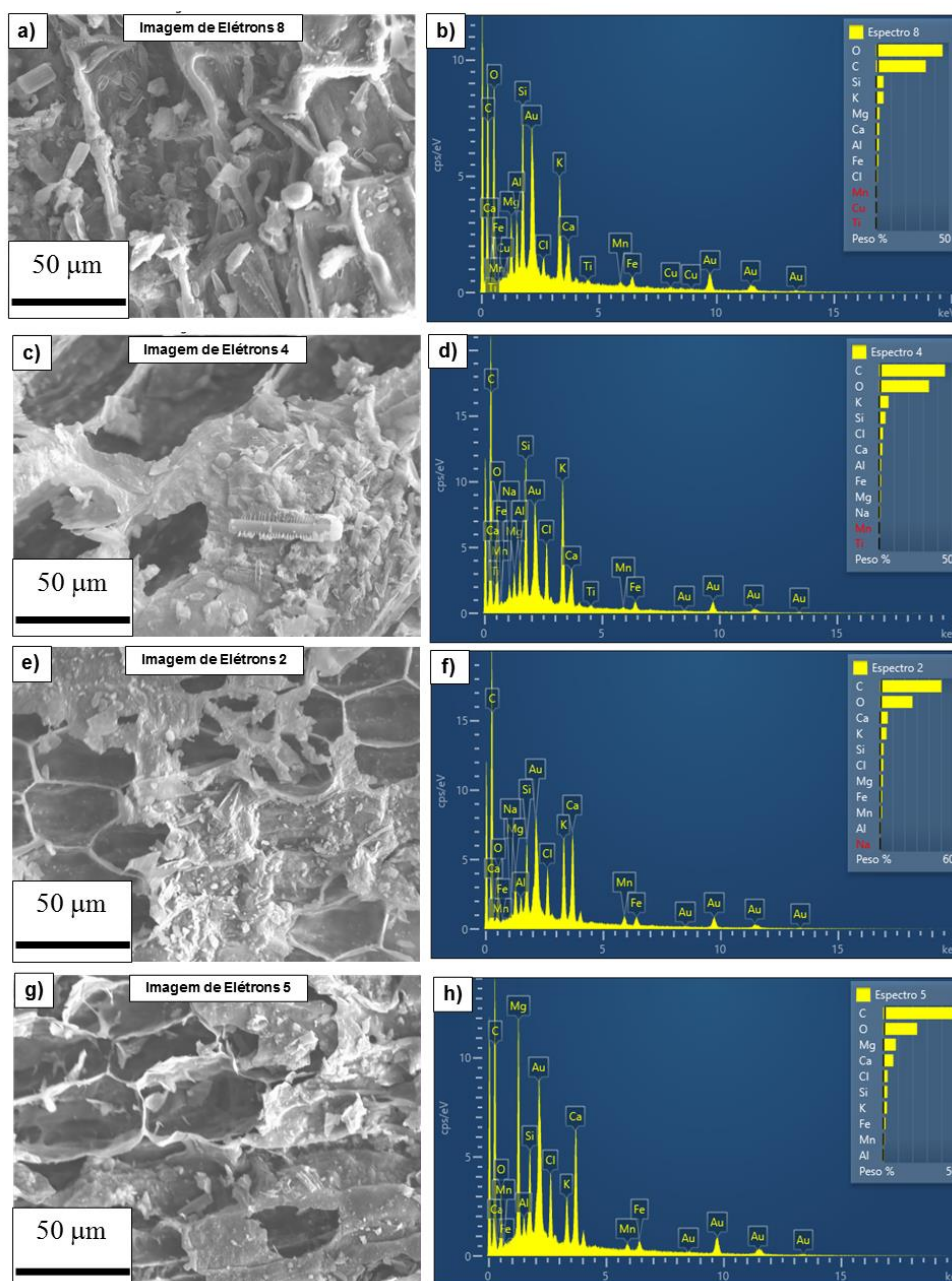


Fonte: Próprio autor.

Ao analisar os espectros de EDX da biomassa de MEC e dos respectivos *biochars* de 500 e 750 °C é possível constatar a presença dos elementos Mg, Al, Si, Cl, K, Ca, Fe, Mn, P e S, que são comuns em macrófitas aquáticas, entretanto, majoritariamente há presença de carbono e oxigênio no local que foi realizado o mapeamento, conforme esperado. É possível observar na Figura 17, com aumento da temperatura de pirólise a porcentagem de carbono também aumenta de um *biochar* para o outro, enquanto o oxigênio diminui. Isso ocorre devido ao decréscimo da concentração do carbono no *biochar*, devido à liberação de CO₂ à medida que a temperatura de pirólise foi aumentada. A redução do oxigênio se deve ao fato de ocorrer a desoxigenação da biomassa e do *biochar* em temperaturas elevadas (SAKHIYA *et al.*, 2021; LENG; HUANG, 2018).

As microimagens de MEV de onde os ensaios de EDX e os resultados das análises para a *MEN* e os *biochars* de 300, 500 e 750 °C estão apresentados nas Figura 18.

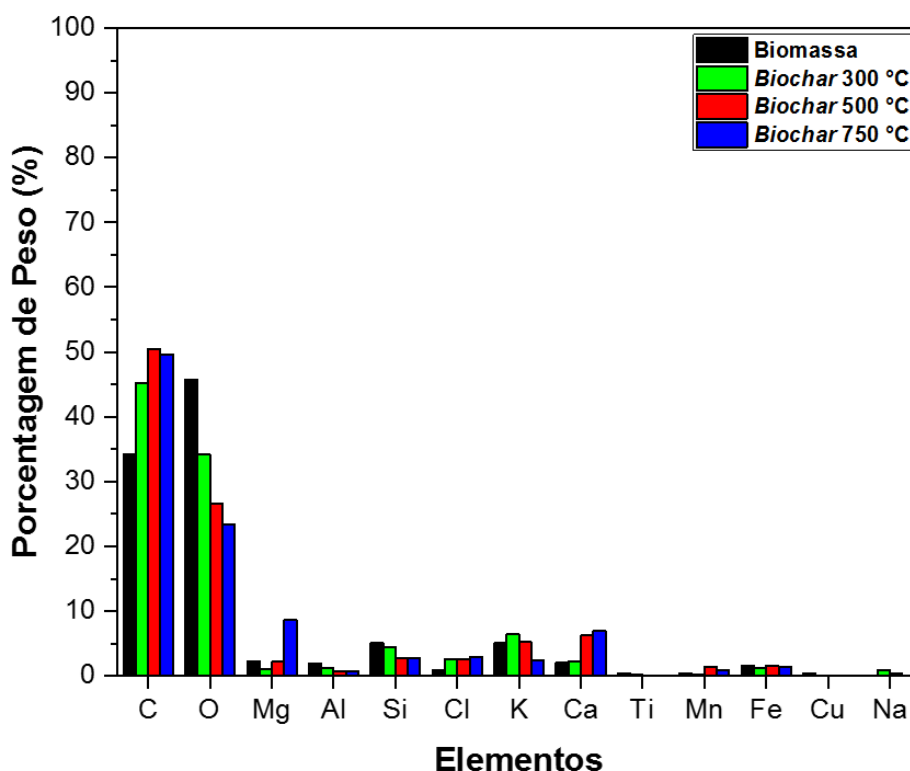
Figura 18. Análise de EDX. **a)** Microimagem da biomassa de *MEN*. **b)** Espectro de EDX da biomassa de *MEN*. **c)** Microimagem do *biochar* de 300 °C da *MEN*. **d)** Espectro de EDX do *biochar* de 300 °C da *MEN*. **e)** Microimagem do *biochar* de 500 °C da *MEN*. **f)** Espectro de EDX do *biochar* de 500 °C da *MEN*. **g)** Microimagem do *biochar* de 750 °C da *MEN*. **h)** Espectro de EDX do *biochar* de 750 °C da *MEN*.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 19 apresenta o gráfico comparativo dos resultados de porcentagem em peso dos espectros de EDX da biomassa de *MEN* e seus respectivos *biochars* de 300, 500 e 750 °C.

Figura 19. Representação gráfica comparativa da porcentagem peso dos elementos identificados pela análise de EDX da *MEN* e seus respectivos *biochars* em diferentes temperaturas.



Fonte: Próprio autor.

Ao analisar os espectros de EDX da biomassa de *MEN* e dos seus respectivos *biochars* obtidos em 300, 500 e 750 °C é possível observar a presença dos elementos Mg, Al, Si, Cl, K, Ca, Fe, Mn, Cu e Na, comumente presentes em plantas aquáticas. Entretanto, conforme observado para a *MEC* a *MEN* e seus respectivos *biochars* a presença de carbono e oxigênio é significativamente maior.

5.10 Estudo de Adsorção

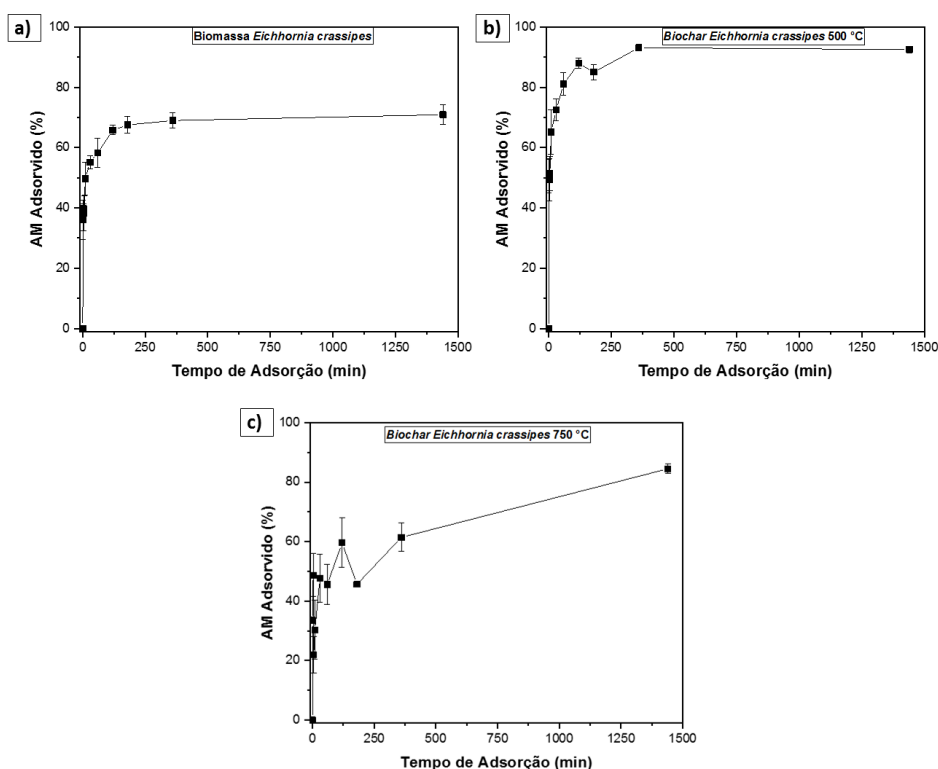
No presente trabalho também foi realizada a avaliação das propriedades adsorptivas das macrófitas *MEC*, *MEN* e dos seus *biochars* obtidos em 500 e 750 °C e 300, 500 e 750 °C, respectivamente.

Para avaliar as propriedades adsorptivas foi utilizado como meio simulador de efluente contaminado uma solução de azul de metileno (adsorvato) de concentração 100 mg/L, que ficou em contato com espécimes em agitação constante por períodos pré-definidos nos adsorventes (biomassas e *biochars*).

A avaliação do potencial adsorptivo dos adsorventes foi realizado usando a técnica de UV-Vis para determinar a absorbância nas amostras e determinar o percentual de AM adsorvido, massa de adsorvato adsorvido por massa de adsorvente e o percentual de adsorvato adsorvido por massa de adsorvente.

As Figuras 20 e 21 apresentam os resultados obtidos de percentual de adsorvato adsorvido (AM) em função do tempo de adsorção.

Figura 20. Percentual de adsorvato adsorvido em função do tempo de adsorção da macrófitas *MEC* e dos *biochars*. **a)** Biomassa. **b)** *Biochar* de 500 °C. **c)** *Biochar* de 750 °C.



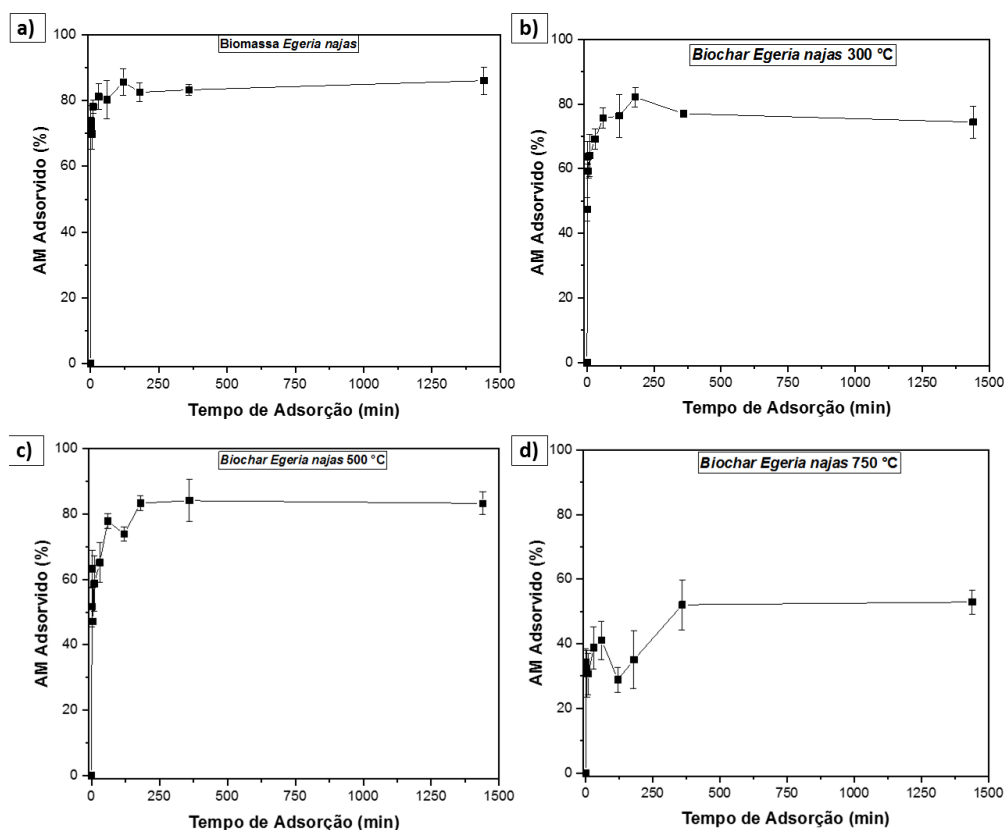
Fonte: Próprio autor.

Os resultados obtidos na adsorção do corante azul de metileno na biomassa de macrófita aquática *MEC* e para os seus *biochars* de 500 e 750 °C estão apresentados na Figura 20. É possível observar que a *MEC* teve uma adsorção máxima de aproximadamente 70,94% de AM em um tempo de adsorção de 1440 minutos. Entretanto, nos minutos iniciais de contato entre o adsorvato e o adsorvente foi possível observar uma eficiência de quase 40% de remoção do corante. Já com aproximadamente 120 minutos de adsorção começa a entrar no estado de equilíbrio entre o adsorvato e a o adsorvente, não variando tão significativamente a adsorção (aproximadamente 65%).

O *biochar* 500°C obtido da *MEC* apresentou uma eficiência máxima de adsorção de 93,13% de remoção de AM em 360 minutos de contato. Com aproximadamente 50% de adsorção de AM no *biochar* nos minutos iniciais do processo adsorativo. Entretanto, com aproximadamente 120 minutos de contato a adsorção começa a entrar em equilíbrio com 88% de remoção de AM da solução.

O *biochar* de 750 °C obtido da *MEC* teve uma adsorção máxima de AM em solução de 84,51% em 1440 minutos de adsorção. Nos minutos iniciais do processo foi possível observar uma remoção de aproximadamente 30-50% de corante. Já com 30 minutos é possível observar começa a entrar em equilíbrio e apresenta uma eficiência de adsorção de 47%.

Figura 21. Percentual de adsorvato adsorvido em função do tempo de adsorção da macrófita *MEN* e dos *biochars*. **a)** Biomassa. **b)** *Biochar* de 300 °C. **c)** *Biochar* de 500 °C. **d)** *Biochar* de 750 °C.



Fonte: Próprio autor.

Os resultados da eficiência do processo adsorativo da macrófita *MEN* e dos seus *biochars* de 300, 500 e 750 °C estão apresentados na Figura 21.

A *MEN* apresentou uma eficiência de adsorção máxima de 86,12% de remoção do corante azul de metileno em solução em 1440 minutos. Entretanto, nos minutos iniciais foi possível observar que a biomassa conseguiu adsorver entorno de aproximadamente 70% de AM. Com 10 minutos de processo observou que *MEN* adsorveu entorno de 78%, não tendo uma variação tão significativa até o final do processo adsorativo.

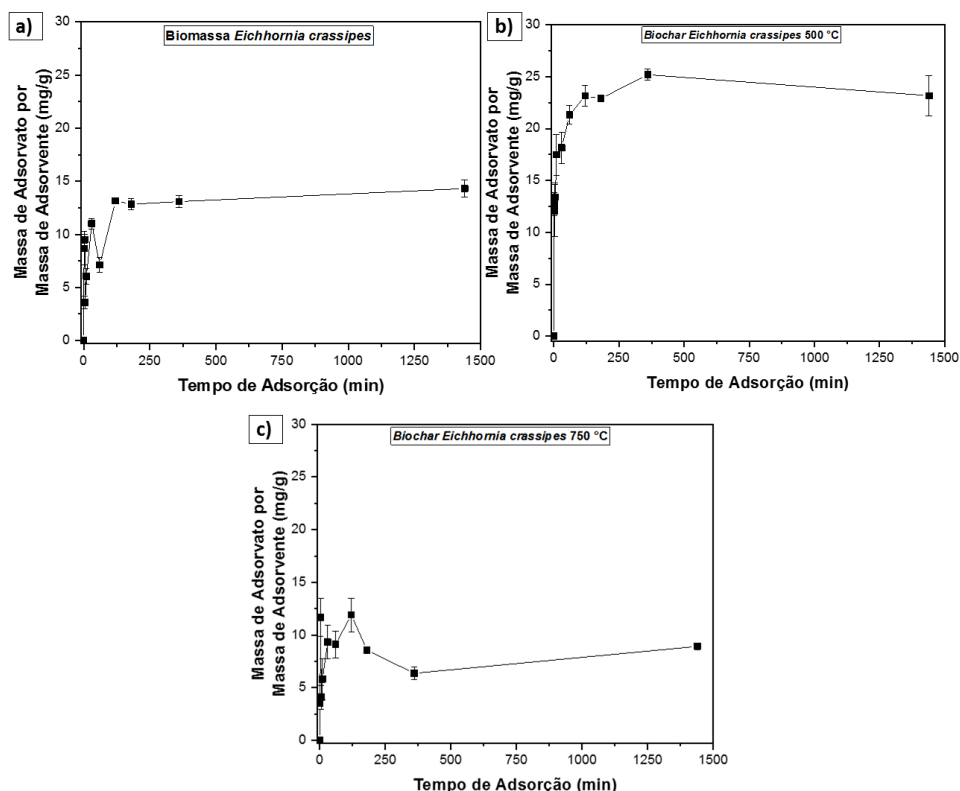
O *biochar* da *MEN* obtido em 300 °C teve uma adsorção máxima de 82,15% em 180 minutos. Sendo que nos minutos iniciais foi possível constatar que o *biochar* adsorveu entorno de 60%. Com aproximadamente 60 minutos de contato o processo começa a entrar em equilíbrio e a eficiência de adsorção alcança entorno de 75%.

O *biochar* da *MEN* obtido em 500 °C apresentou uma eficiência de adsorção máxima de 84,05% em 360 minutos. Sendo que no início do processo adsorveu entre 50-60% de corante AM. Em 60 minutos de contato do adsorvente com o adsorvato foi possível analisar que o processo inicia o estado de equilíbrio com aproximadamente 78% de remoção do AM em solução.

O *biochar* de 750 °C obtido da *MEN* teve uma eficiência máxima adsorvativa de 52,92% em 1440 minutos. Nos minutos iniciais essa eficiência foi de aproximadamente 30%.

As Figuras 22 e 23 apresentam os resultados obtidos de massa de adsorvato adsorvido por massa de adsorvente em função do tempo de adsorção.

Figura 22. Massa de adsorvato adsorvido por massa de adsorvente em função do tempo de adsorção da macrófita aquática *MEC* e dos *biochars*. **a)** Biomassa. **b)** *Biochar* de 500 °C. **c)** *Biochar* de 750 °C.



Fonte: Próprio autor.

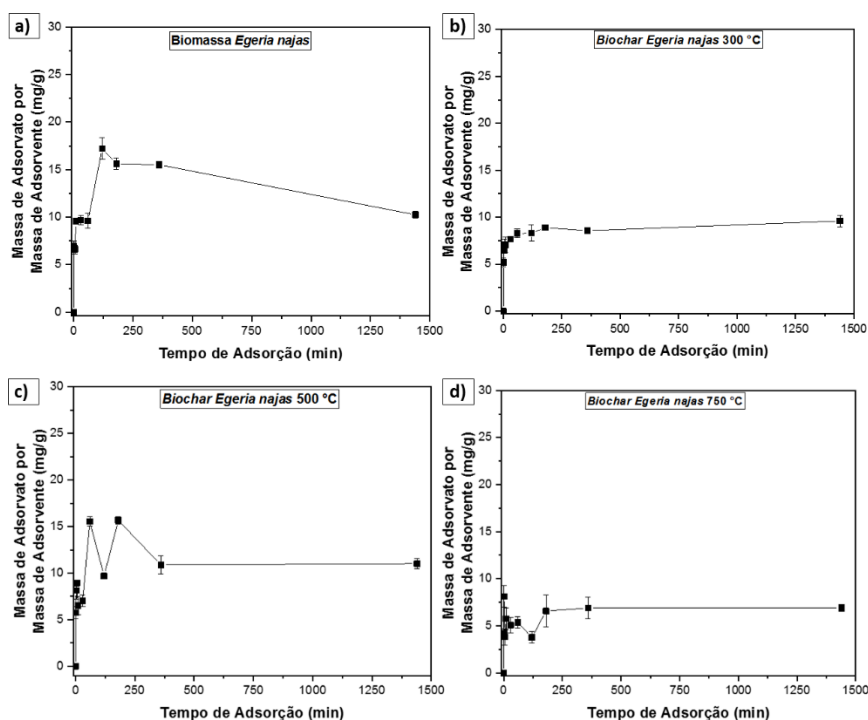
Ao analisar os gráficos da Figura 22 de massa de adsorvato adsorvido por massa de adsorvente em função do tempo de adsorção, é possível notar que a biomassa da macrófita aquática *MEC* teve uma adsorção máxima de corante AM

por massa de biomassa em 1440 minutos, adsorvendo 14,31 miligramas de corante por gramas de biomassa de MEC. Sendo que nos minutos iniciais de adsorção foi observado uma adsorção de quase 9 miligramas de adsorvato por grama de adsorvente. Já em 120 minutos o processo começa a entrar em equilíbrio com adsorção de aproximadamente 13 miligramas de corante por grama da macrófita MEC.

O biochar da MEC obtido em 500 °C teve uma adsorção máxima de 25,19 miligramas de AM por grama de biochar em 360 minutos. Nos minutos iniciais de processo é possível observar uma adsorção de aproximadamente 13 miligramas de adsorvato por grama de adsorvente. Em 120 minutos é possível observar o começo do estado de equilíbrio entre o adsorvato e o adsorvente, com adsorção de cerca de 23 miligramas de AM por grama de adsorvente adicionado no processo.

O biochar obtido em 750 °C da MEC apresentou uma adsorção máxima de massa de corante por massa de biochar em 120 minutos, com 11,91 miligramas de AM adsorvidos por grama de biochar.

Figura 23. Massa de adsorvato adsorvido por massa de adsorvente em função do tempo de adsorção da macrófita aquática MEN e dos biochars. **a)** Biomassa. **b)** Biochar de 300 °C. **c)** Biochar de 500 °C. **d)** Biochar de 750 °C.



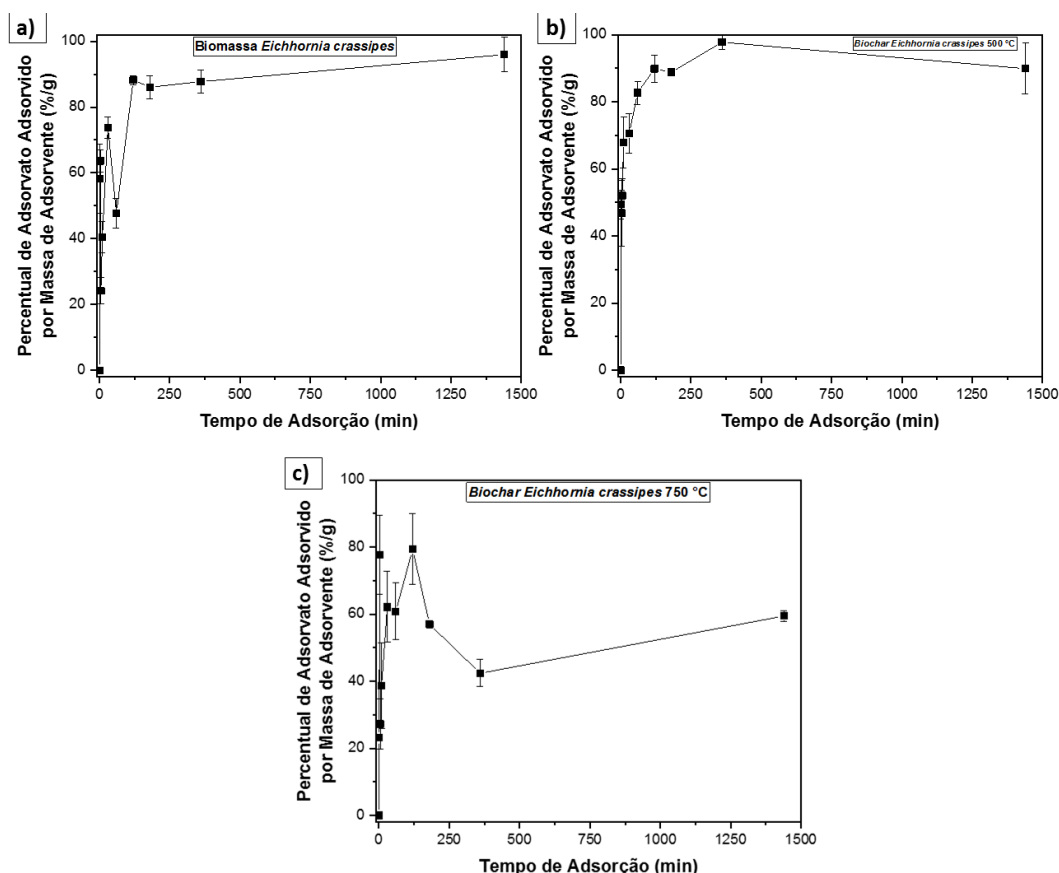
Fonte: Próprio autor.

A biomassa da macrófita *MEN* apresentou uma adsorção máxima de 17,20 miligramas de corante AM por grama de adsorvente em um tempo de adsorção de 120 minutos. Já nos minutos iniciais do processo adsorptivo é possível observar uma adsorção de cerca de 7 miligramas de adsorvato por grama de adsorvente.

Os *biochars* da *MEN* de obtidos em 300, 500 e 750 °C apresentaram uma adsorção de corante azul de metileno máximo de 9,60, 15,67 e 8,12 miligramas de AM por cada grama de *biochar* em 1440, 180 e 1 minuto, respectivamente. Observou que para os 3 *biochars* da *MEN*, nos primeiros minutos, adsorveu entorno de 5-8 miligramas de AM por grama de *biochar*.

As Figuras 24 e 25 apresentam os resultados obtidos de percentual de adsorvato adsorvido por massa de adsorvente em função do tempo de adsorção.

Figura 24. Percentual de adsorvato adsorvido por massa de adsorvente em função do tempo de adsorção da macrófita aquática *MEC* e dos *biochars*. **a)** Biomassa. **b)** *Biochar* de 500 °C. **c)** *Biochar* de 750 °C.



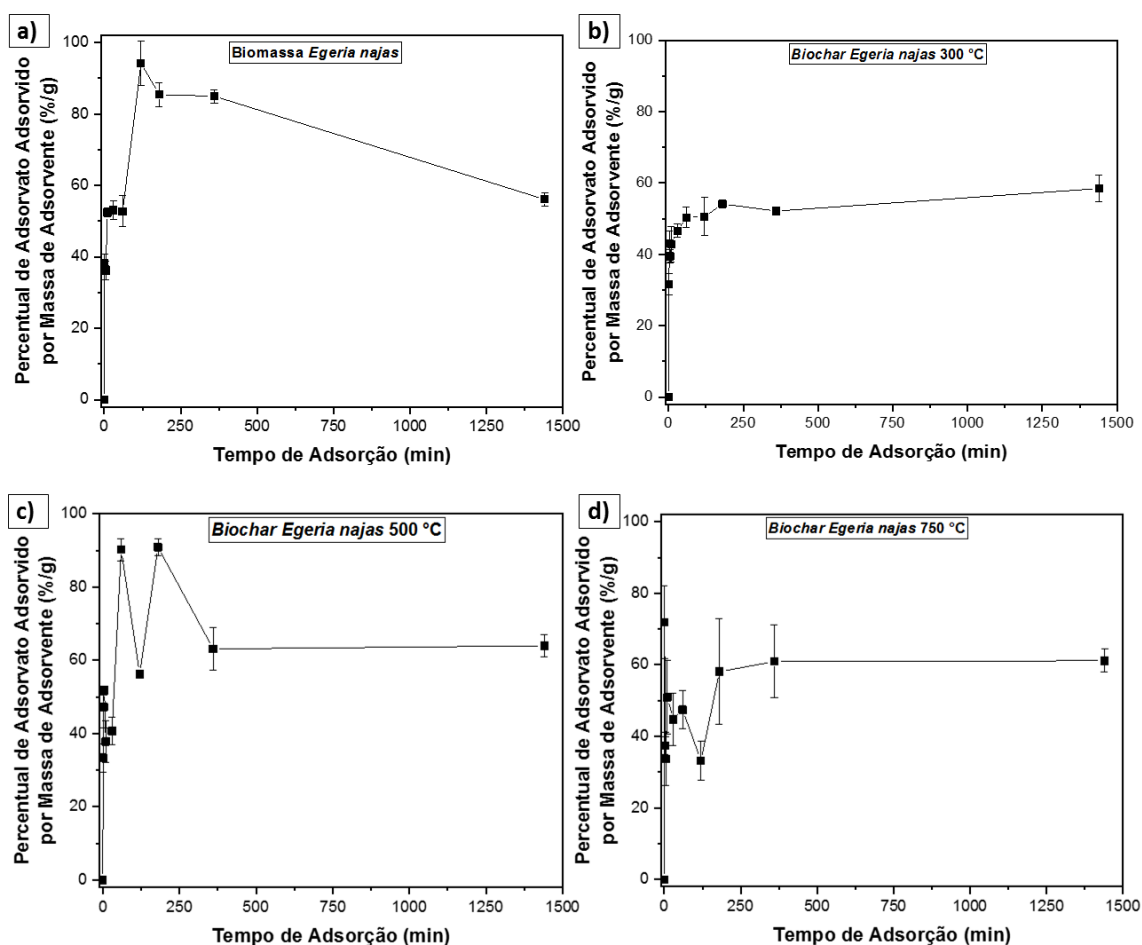
Fonte: Próprio autor.

A biomassa da macrófita MEC teve uma adsorção máxima de AM de 95,98% de corante por grama de adsorvente. Com cerca de 60% adsorvidos por grama de adsorvente nos minutos iniciais de adsorção do processo. Com 30 minutos observou uma adsorção de 74% de AM por grama de biomassa.

O biochar da MEC de 500 °C teve uma adsorção máxima em 360 minutos de 98% de corante AM por cada grama de biochar. No período inicial do processo ele adsorveu entorno de 50% de AM por grama de adsorvente.

O biochar obtido da MEC em 750 °C teve uma adsorção máxima de 79,36% de AM em grama de biochar em 120 minutos. Os minutos iniciais adsorveu entre 20-30% de corante por grama de adsorvente.

Figura 25. Percentual de adsorvato adsorvido por massa de adsorvente em função do tempo de adsorção da macrófita aquática MEN e dos biochars. **a)** Biomassa. **b)** Biochar de 300 °C. **c)** Biochar de 500 °C. **d)** Biochar de 750 °C.



Fonte: Próprio autor.

A biomassa *MEN* e seus *biochars* obtidos em 300, 500 e 750 °C, tiveram uma adsorção máxima de 94, 58, 91 e 72% de corante em cada grama de adsorvente em 120, 1440, 180 e 1 minuto, respectivamente. Sendo que nos minutos iniciais tiveram uma adsorção de entorno de 40% de adsorvato por grama de adsorvente.

Ao comparar os resultados do estudo de adsorção do corante azul de metileno utilizando as biomassas das macrófitas aquáticas *MEC*, *MEN* e dos seus respectivos *biochars*, constatou que o *biochar* da *MEC* obtido na temperatura de pirólise de 500 °C teve um melhor desempenho adsorativo, com um percentual de adsorção de máximo de 93,13% em um tempo de adsorção de 360 minutos. Entretanto, a maior adsorção nos minutos iniciais do processo adsorativo foi da biomassa da macrófita *MEN*, com aproximadamente 70% de adsorção do corante AM em solução. Já o desempenho de menor eficiência foi para o *biochar* da *MEN* obtido na temperatura de 750 °C, tanto para o processo final quanto para os minutos iniciais do processo.

A presença de grupos funcionais contendo oxigênio na superfície das biomassas, bem como nos *biochars* favorecem a adsorção do corante AM, pois, ocorre a interação desses grupos com a molécula de azul de metileno, que favorece a adsorção. Entretanto, como foi possível observar nos espectros de FTIR, com aumento da temperatura de pirólise ocorre a diminuição dos grupos funcionais, que impacta negativamente na capacidade de adsorção (HOSLETT *et al.*, 2020; JI *et al.*, 2019; FAN *et al.*, 2016).

O *biochar* da *MEC* de 500 °C que apresentou uma melhor capacidade de adsorção do corante AM (93,13%), também apresentou a presença de grupos funcionais oxigenados na superfície do material, como a presença de C=O, O-H e C-O de anéis aromáticos. Já a pior eficiência da capacidade adsorativa foi do *biochar* da *MEN* obtido em 750 °C (52,92%), isso pode estar relacionado a eliminação dos grupos funcionais oxigenados na superfície do *biochar* por causa da elevada temperatura de pirólise, ou seja, acarretando no decréscimo da interação do adsorvato com o adsorvente (HOSLETT *et al.*, 2020; JI *et al.*, 2019; FAN *et al.*, 2016).

Fan e colaboradores (2017) realizaram a pirólise de lodo municipal na temperatura de 550 °C por 2 horas e o *biochar* obtido teve uma eficiência

adsortiva do corante azul de metileno de aproximadamente 98% em 8 horas de adsorção e 100% em 25 horas.

Ahmad e colaboradores (2020) realizaram a pirólise de casca de arroz, esterco de vaca e lodo doméstico em 500 °C por 3 horas. Os *biochars* obtidos de esterco de vaca, casca de arroz e lodo doméstico foram utilizados para remoção do corante AM e apresentaram uma capacidade adsortiva de remoção de 69,8, 89,5 e 94,8%, respectivamente, em tempos de adsorção entre 12-24 horas. Já em períodos entre 60 e 72 horas essa capacidade de adsorção foi de 91,3, 95,9 e 99,3% para os *biochars* de esterco de vaca, casca de arroz e lodo doméstico, respectivamente.

Pérez-Morales e colaboradores (2019) utilizaram a macrófita aquática *Salvinia minima* para remoção do corante AM em um processo de adsorção em fluxo entre 7-14 mL/min. O processo teve uma capacidade de remoção entre 75-78% de adsorção.

Carneiro e colaboradores (2022) utilizaram o caule e as folhas da macrófita aquática *MEC* para adsorção do corante azul de metileno. O caule apresentou uma adsorção de 90,8% e as folhas de 89,9% de remoção ambos em um período de 1 hora de processo.

Santos e colaboradores (2015) utilizaram a macrófita aquática *Salvinia sp* para o estudo de adsorção do corante AM. A macrófita apresentou uma eficiência de 93% de remoção do corante em um tempo de contato de 2 horas.

Venceslau e colaboradores (2021) utilizaram casca de atemoia no estudo adsortivo do corante azul de metileno. O resíduo apresentou uma capacidade de adsorção entre 81-88% em um período de 2 horas e 30 minutos.

O *biochar* da *MEC* obtido em 500 °C deste trabalho se destacou frente a alguns trabalhos relatados na literatura, com uma capacidade de adsorção de aproximadamente 93% de remoção do corante AM em um período de contato de 360 minutos (6 horas).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente estudo foi realizada a pirólise das macrófitas aquáticas *MEC* e *MEN* em diferentes temperaturas de pirólise (500 e 750 °C para a *MEC* e 300, 500 e 750 °C para *MEN*), visando a aplicação dos espécimes obtidos em processos adsortivos.

A macrófita aquática *MEN* apresentou melhor rendimento para obtenção do *biochar* através do processo termoquímico de pirólise estudado e maiores teores de metais quando comparado com a *MEC*.

As curvas termogravimétricas de ambas as biomassas apresentaram um comportamento térmico similar, com a identificação de 4 eventos relacionados à perda de massa referente a perda de umidade, e as degradações da hemicelulose, celulose e lignina.

Os teores elementares de carbono aumentaram com o acréscimo da temperatura de pirólise e ocorreu a redução dos teores hidrogênio, nitrogênio e oxigênio. O aumento do teor de carbono nos *biochars* em relação as macrófitas à medida que a temperatura do processo pirolítico aumenta pode ser atribuído ao aumento da taxa de carbonização e formação de estruturas de carbono aromático que ocorre em altas temperaturas. Já a redução do teor de oxigênio nos *biochars* pode ser relacionada a desoxigenação da biomassa, devido a decomposição e a liberação de grupos funcionais oxigenados da estrutura lignocelulósica. Também houve uma redução nas relações H/C e O/C, esse decréscimo ocorre devido as reações de desidratação e descarboxilação, que promovem a formação de estruturas aromáticas e uma maior estabilidade para os *biochars*.

O poder calorífico superior da biomassa da *MEC* foi maior que dos seus *biochars* de 500 e 750 °C, com um PCS de 15,77 MJ/kg. Já a *MEN* o valor de poder calorífico maior foi do *biochar* obtido em 300 °C, com um resultado de 10,89 MJ/kg. A *MEC* apresentou maiores valores de poder calorífico. Esse fato pode ser atribuído a presença de uma menor quantidade de metais.

Com aumento da temperatura de pirólise observou que houve uma redução dos grupos funcionais presentes na superfície dos *biochars*, determinado pelas propriedades espectroscópicas.

A análise morfológica realizada pela técnica de MEV das macrófitas e seus biochars demonstrou que todos os espécimes apresentaram estruturas irregulares, heterogêneas e de tamanhos distintos.

O *biochar* da MEC obtido em 500 °C apresentou uma melhor eficiência na capacidade adsorptiva do corante azul de metileno, com uma remoção de 93,13% de AM em um período de 360 minutos. Já o *biochar* obtido da MEN em 750 °C apresentou uma menor eficiência de remoção do corante com 52,92% em 1440 minutos de adsorção.

Em média tanto as biomassas das macrófitas aquáticas quanto os *biochars* obtidos nas temperaturas de 300, 500 e 750 °C apresentaram uma capacidade de adsorção de aproximadamente 50% de remoção do corante AM nos minutos iniciais do processo adsorptivo.

Por fim, pode ser constatado que tanto as amostras das macrófitas *in natura* quanto seus *biochars* obtidos em diferentes temperaturas de pirólise tem potencial de aplicação de remoção de corantes em afluentes, bem como eles podem serem utilizados em outras aplicações, como reforço de matriz cimentícia ou produção de briquetes.

7 IMPACTO E RELEVÂNCIA CIENTÍFICO-SOCIAL

Este trabalho impacta em três vertentes distintas:

Relevância social: produção de um material de valor agregado a partir de um resíduo sem aplicações definidas, que tem a possibilidade de promover benefícios à sociedade e ao meio ambiente;

Relevância ambiental: destinação nobre e sustentável para as macrófitas aquáticas, que devido a sua elevada proliferação provoca uma série de problemas aos ecossistemas e a sociedade;

Relevância científica: geração de novos resultados obtidos no estudo, que ficaram disponíveis para comunidade científica e social, afim de ampliar a disseminação do conhecimento.

REFERÊNCIAS

ABDELHAFEZ, A. A.; LI, J. Removal of Pb (II) from aqueous solution by using biochars derived from sugar cane bagasse and orange peel. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Amsterdam, v. 61, p. 367-375, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **Carvão vegetal**: determinação do poder calorífico. Rio de Janeiro, 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **Carvão vegetal**: análise Imediata. Rio de Janeiro, 2015.

AHMAD, A.; KHAN, N.; GIRI, B. S.; CHOWDHARY, P.; CHATURVEDI, P. Removal of methylene blue dye using rice husk, cow dung and sludge biochar: Characterization, application, and kinetic studies. **Bioresource technology**, Amsterdam, v. 306, p. 123202, 2020.

ALEIXO, M. H. F.; QUIRINO, B. A.; YOFUKUJI, K. Y.; CARDOZO, A. L. P.; FUGI, R. Macrophyte biomass mediates trophic relationships between congeneric fishes and invertebrate communities. **Limnologia**, Muenchen, p. 125957, 2022.

ALVES, J. L. F.; DA SILVA, J. C. G.; DA SILVA FILHO, V. F.; ALVES, R. F.; DE ARAUJO GALDINO, W. V.; DE SENA, R. F. Kinetics and thermodynamics parameters evaluation of pyrolysis of invasive aquatic macrophytes to determine their bioenergy potentials. **Biomass and bioenergy**, Oxford, v. 121, p. 28-40, 2019.

AMIN, M. T.; ALAZBA, A. A.; SHAFIQ, M. Comparative study for adsorption of methylene blue dye on biochar derived from orange peel and banana biomass in aqueous solutions. **Environmental monitoring and assessment**, Dordrecht, v. 191, n. 12, p. 1-14, 2019.

ANKER, Y.; NAKONECHNY, F.; NIAZOV, B.; LUGOVSKOY, S.; NISNEVITCH, M. Biofuel production by fermentation of water plants and agricultural lignocellulosic by-products. *In*: **MATEC web of conferences**. EDP Sciences, 2016. p. 12005.

BRAZ, C. E. M. **Caracterização de biomassa lignocelulósica para uso em processos térmicos de geração de energia**. 2014. 116 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2014.

BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical engineering journal**, Amsterdam, v. 91, n. 2-3, p. 87-102, 2003.

CANTRELL, K. B.; HUNT, P. G.; UCHIMIYA, M.; NOVAK, J. M.; RO, K. S. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. **Bioresource technology**, Amsterdam, v. 107, p. 419-428, 2012.

CARNEIRO, M. T.; BARROS, A. Z.; MORAIS, A. I.; CARVALHO MELO, A. L.; BEZERRA, R. D.; OSAJIMA, J. A.; SILVA-FILHO, E. C. Application of water hyacinth biomass (*Eichhornia crassipes*) as an adsorbent for methylene blue dye from aqueous medium: Kinetic and isothermal study. **Polymers**, San Jose, v. 14, n. 13, p. 2732, 2022.

CHEN, L.; LI, F.; WEI, Y.; LI, G.; SHEN, K.; HE, H. J. High cadmium adsorption on nanoscale zero-valent iron coated *Eichhornia crassipes* biochar. **Environmental Chemistry Letters**, Heidelberg, v. 17, n. 1, p. 589-594, 2019.

CHEN, T.; LI, L.; ZHAO, R.; WU, J. Pyrolysis kinetic analysis of the three pseudocomponents of biomass—cellulose, hemicellulose and lignin. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 128, n. 3, p. 1825-1832, 2017.

DAI, Y.; ZHANG, N.; XING, C.; CUI, Q.; SUN, Q. The adsorption, regeneration and engineering applications of biochar for removal organic pollutants: a review. **Chemosphere**, Oxford, v. 223, p. 12-27, 2019.

DE AZEVEDO, C. G.; DOS SANTOS, R. J.; HIRANOBE, C. T.; ZANETTE, A. F.; JOB, A. E.; SILVA, M. J. The invasive *Egeria densa* macrophyte and its potential as a new renewable energy source: A study of degradation kinetics and thermodynamic parameters. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 856, p. 158979, 2023.

DIEFENBACH, S. S.; DA SILVA, W. L.; LOURENÇO, J. B. Adsorção de azul de metileno utilizando cabelo humano natural e calcinado. **Disciplinarum Scientia Ciências Naturais e Tecnológicas**, [s. l.], v. 20, n. 1, p. 85-98, 2019.

DO NASCIMENTO B. K. M.; PIEDADE, M. T. F.; KIRCHNER, F. F. Biomassa aérea e submersa de uma herbácea semi-aquática da várzea da Amazônia Central. **Revista Brasileira de Biociências**, [s. l.], v. 5, n. S1, p. 429-431, 2007.

DOAN, V. D.; TRAN, T. K. N.; NGUYEN, A. T.; TRAN, V. A.; NGUYEN, T. D. Comparative study on adsorption of cationic and anionic dyes by nanomagnetite supported on biochar derived from *Eichhornia crassipes* and *Phragmites australis* stems. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, Amsterdam, v. 16, p. 100569, 2021.

DUKU, M. H.; GU, S.; HAGAN, E. B. Biochar production potential in Ghana—a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 15, n. 8, p. 3539-3551, 2011.

DUTRA, J. C.; PASSOS, M. F.; NASCIMENTO, L. A. S.; MACIEL FILHO, R.; MOCKAITIS, G. Biodegradability study of *Egeria densa* biomass using acid and basic pre-treatments for use in bioprocessing of energy products. **Bioresource technology reports**, Kidlington, v. 6, p. 279-284, 2019.

EBRAHIMBABAIE, P.; MEEINKUIRT, W.; PICHTEL, J. Phytoremediation of engineered nanoparticles using aquatic plants: Mechanisms and practical feasibility. **Journal of Environmental Sciences**, Amsterdam, v. 93, p. 151-163, 2020.

EDUARDO. Elódea – Egeria najas. **Amazônica Aquários**, 2011. Disponível em: <http://paisagismoaquatico.blogspot.com/2011/09/elodea-egeria-najas.html>. Acesso em: 24, maio, 2022.

ELMORSI, T. M. Equilibrium isotherms and kinetic studies of removal of methylene blue dye by adsorption onto miswak leaves as a natural adsorbent. **Journal of Environmental Protection**, Irvine, v. 2, n. 06, p. 817, 2011.

ESTEVEES, F. A. Fundamentos de Limnologia. 3. ed. Rio de Janeiro: **Interciência**, 2011.

FAN, S.; TANG, J.; WANG, Y.; LI, H.; ZHANG, H.; TANG, J.; WANG, Z.; LI, X. Biochar prepared from co-pyrolysis of municipal sewage sludge and tea waste for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions: Kinetics, isotherm, thermodynamic and mechanism. **Journal of Molecular Liquids**, Amsterdam, v. 220, p. 432-441, 2016.

FAN, S.; WANG, Y.; WANG, Z.; TANG, J.; TANG, J.; LI, X. Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: Adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 5, n. 1, p. 601-611, 2017.

FERREIRA-LEITAO, V.; GOTTSCHALK, L. M.; FERRARA, M. A.; NEPOMUCENO, A. L.; MOLINARI, H. B. C.; BOM, E. P. Biomass residues in Brazil: availability and potential uses. **Waste and Biomass Valorization**, Dordrecht, v. 1, n. 1, p. 65-76, 2010.

FRANCISKI, M. A.; PERES, E. C.; GODINHO, M.; PERONDI, D.; FOLETTO, E. L.; COLLAZZO, G. C.; DOTTO, G. L. Development of CO₂ activated biochar from solid wastes of a beer industry and its application for methylene blue adsorption. **Waste Management**, Oxford, v. 78, p. 630-638, 2018.

HAROON, A. M. Review on aquatic macrophytes in Lake Manzala, Egypt. **The Egyptian Journal of Aquatic Research**, Amsterdam, v. 48, p. 1-12, 2022.

HOSLETT, J.; GHAZAL, H.; MOHAMAD, N.; JOUHARA, H. Removal of methylene blue from aqueous solutions by biochar prepared from the pyrolysis of mixed municipal discarded material. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 714, p. 136832, 2020.

HUNG, C. M.; CHEN, C. W.; HUANG, C. P.; DONG, C. D. Degradation of 4-nonylphenol in marine sediments using calcium peroxide activated by water hyacinth (*Eichhornia crassipes*)-derived biochar. **Environmental Research**, Maryland Heights, v. 211, p. 113076, 2022.

JI, B.; WANG, J.; SONG, H.; CHEN, W. Removal of methylene blue from aqueous solutions using biochar derived from a fallen leaf by slow pyrolysis: Behavior and mechanism. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 7, n. 3, p. 103036, 2019.

JUNIOR, M. J. O. **Uso de Macrófitas da Espécie *Pistia stratiotes* (alface d'água) como combustível sólido para fornalhas industriais, uma análise de viabilidade técnica e econômica**. 2011. 56 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) – Escola de Economia de São Paulo, Fundação Getúlio Vargas, São Paulo, 2011.

KALIL, P.; BOJARCZUK, T. A importância das macrófitas aquáticas. **UFSCar Universidade Federal de São Carlos**. São Carlos, 2017. Disponível em: https://www.ufscar.br/~probio/info_importancia.html. Acesso em: 17, setembro, 2020.

KINATA, S. E.; LOUBAR, K.; PARASCHIV, M.; BELLONCLE, C.; TAZEROUT, M. Combination of pyrolysis and hydrolquefaction of CCB-treated wood for energy recovery: Optimization and products characterization. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 118, p. 315-322, 2012.

KOYAMA, M.; YAMAMOTO, S.; ISHIKAWA, K.; BAN, S.; TODA, T. Enhancing anaerobic digestibility of lignin-rich submerged macrophyte using thermochemical pre-treatment. **Biochemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 99, p. 124-130, 2015.

KUMAR, V.; KUMAR, S.; CHAUHAN, P. K.; VERMA, M.; BAHUGUNA, V.; JOSHI, H. C.; AHMAD, W.; NEGI, P.; SHARMA, N.; RAMOLA, B.; RAUTELA, I.; NANDA, M.; VLASKIN, M. S. Low-temperature catalyst based hydrothermal liquefaction of harmful macroalgal blooms, and aqueous phase nutrient recycling by microalgae. **Scientific reports**, London, v. 9, n. 1, p. 1-9, 2019.

KUMARI, K.; SWAIN, A. A.; KUMAR, M.; BAUDDH, K. Utilization of Eichhornia crassipes biomass for production of biochar and its feasibility in agroecosystems: a review. **Environmental Sustainability**, Heidelberg, v. 4, n. 2, p. 285-297, 2021.

LEAL, P. V. B.; GREGÓRIO, A. M.; OTONI, E.; DA SILVA, P. R.; KRAUSER, M. O.; HOLZBACH, J. C. Estudo da adsorção do corante azul de metileno em resíduos de babaçu. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**, Tocantis, v. 3, n. 4, p. 166-171, 2012.

LENG, L.; HUANG, H. An overview of the effect of pyrolysis process parameters on biochar stability. **Bioresource technology**, Amsterdam, v. 270, p. 627-642, 2018.

LI, F.; SHEN, K.; LONG, X.; WEN, J.; XIE, X.; ZENG, X.; LIANG, Y.; WEI, Y.; LIN, Z.; HUANG, W.; ZHONG, R. Preparation and characterization of biochars from Eichhornia crassipes for cadmium removal in aqueous solutions. **PloS one**, San Francisco, v. 11, n. 2, p. e0148132, 2016.

- LI, Q.; TANG, L.; HU, J.; JIANG, M.; SHI, X.; ZHANG, T.; LI, Y.; PAN, X. Removal of toxic metals from aqueous solution by biochars derived from long-root *Eichhornia crassipes*. **Royal Society open science**, London, v. 5, n. 10, p. 180966, 2018.
- LI, S.; CHEN, G. Thermogravimetric, thermochemical, and infrared spectral characterization of feedstocks and biochar derived at different pyrolysis temperatures. **Waste Management**, Oxford, v. 78, p. 198-207, 2018.
- LI, W.; ZHOU, J.; DING, H.; FU, H.; LIU, J.; CHEN, Y.; DAI, T.; LOU, Q.; ZHONG, X.; FAN, H.; ZHONG, J. Low-dose biochar added to sediment improves water quality and promotes the growth of submerged macrophytes. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 742, p. 140602, 2020.
- LIU, C.; YE, J.; LIN, Y.; WU, J.; PRICE, G. W.; BURTON, D.; WANG, Y. Removal of Cadmium (II) using water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) biochar alginate beads in aqueous solutions. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 264, p. 114785, 2020.
- MEILI, L.; LINS, P. V. S.; COSTA, M. T.; ALMEIDA, R. L.; ABUD, A. K. S.; SOLETTI, J. I.; DOTTO, G. L.; TANABE, E. H.; SELLAOUI, L.; CARVALHO, S. H. V.; ERTO, A. Adsorption of methylene blue on agroindustrial wastes: experimental investigation and phenomenological modelling. **Progress in biophysics and molecular biology**, Oxford, v. 141, p. 60-71, 2019.
- MENA, L. E. H. **Estudo Experimental da Pirólise lenta de Bambu (*Dendrocalamus giganteus* Munro) e Caracterização do Carvão Vegetal**. 2014. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.
- MOURA, M. A. M.; FRANCO, D. A. S.; MATALLO, M. B. Manejo integrado de macrófitas aquáticas. **Divulgação Técnica Biológico**, [s. l.], p. 77-82, 2009.
- MUSTAFA, H. M.; HAYDER, G. Recent studies on applications of aquatic weed plants in phytoremediation of wastewater: A review article. **Ain Shams Engineering Journal**, Cairo, v. 12, n. 1, p. 355-365, 2021.
- NAKASHIMA, G. T.; ADHMANN, I. C. S.; HANSTED, A. L. S.; BELINI, G. B.; WALDMAN, W. R.; YAMAJI, F. M. Materiais lignocelulósicos: caracterização e produção de briquetes. **Revista Virtual de Química**, Niteroi, v. 9, n. 1, p. 150-162, 2017.
- ONG, H. C.; CHEN, W. H.; FAROOQ, A.; GAN, Y. Y.; LEE, K. T.; ASHOKKUMAR, V. Catalytic thermochemical conversion of biomass for biofuel production: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 113, p. 109266, 2019.
- PEDRALLI, G. Macrófitas aquáticas como bioindicadoras da qualidade da água: alternativas para usos múltiplos de reservatórios. **Ecologia e manejo de macrófitas aquáticas**, [s. l.], p. 171-188, 2003.

PENIDO, E. S. **Conversão Pirolítica de Lodo de Esgoto a Biocarvão e Seu Uso na Remediação de Ambientes Contaminados**. 2016. 116 f. Dissertação (Mestrado em Química). – Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.

PÉREZ-MORALES, J. M.; SÁNCHEZ-GALVÁN, G.; OLGUÍN, E. J. Continuous dye adsorption and desorption on an invasive macrophyte (*Salvinia minima*). **Environmental Science and Pollution Research**, Oxford, v. 26, n. 6, p. 5955-5970, 2019.

POO, K. M.; SON, E. B.; CHANG, J. S.; REN, X.; CHOI, Y. J.; CHAE, K. J. Biochars derived from wasted marine macro-algae (*Saccharina japonica* and *Sargassum fusiforme*) and their potential for heavy metal removal in aqueous solution. **Journal of environmental management**, Amsterdam, v. 206, p. 364-372, 2018.

POURKARIMI, S.; HALLAJISANI, A.; ALIZADEHDAKHEL, A.; NOURALISHAHI, A. Biofuel production through micro-and macroalgae pyrolysis—A review of pyrolysis methods and process parameters. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 142, p. 104599, 2019.

PRABAKARAN, K.; LI, J.; ANANDKUMAR, A.; LENG, Z.; ZOU, C. B.; DU, D. Managing environmental contamination through phytoremediation by invasive plants: A review. **Ecological Engineering**, Amsterdam, v. 138, p. 28-37, 2019.

RAFA, N.; AHMED, S. F.; BADRUDDIN, I. A.; MOFIJUR, M.; KAMANGAR, S. Strategies to produce cost-effective third-generation biofuel from microalgae. **Frontiers in Energy Research**, Lausanne, 2021.

RAHMAN, A.; FARROK, O.; HAQUE, M. M. Environmental impact of renewable energy source based electrical power plants: Solar, wind, hydroelectric, biomass, geothermal, tidal, ocean, and osmotic. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 161, p. 112279, 2022.

RIGUETO, C. V. T.; PICCIN, J. S.; DETTMER, A.; ROSSETO, M.; DOTTO, G. L.; SCHMITZ, A. P. O.; PERONDI, D.; FREITAS, T. S. M.; LOSS, R. A.; GERALDI, C. A. Q. Water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) roots, an amazon natural waste, as an alternative biosorbent to uptake a reactive textile dye from aqueous solutions. **Ecological Engineering**, Amsterdam, v. 150, p. 105817, 2020.

SAKHIYA, A. K.; ANAND, A.; AIER, I.; VIJAY, V. K.; KAUSHAL, P. Suitability of rice straw for biochar production through slow pyrolysis: product characterization and thermodynamic analysis. **Bioresource Technology Reports**, v. 15, p. 100818, 2021.

SALVADOR, E. C. C. **Levantamento de algumas espécies de macrófitas aquáticas no lago Caiua na comunidade de Teresina III no município de Tabatinga-AM**. 2019. 46 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em

Ciências Biológicas – Licenciatura). – Centro de Estudos Superiores de Tabatinga-CESTB, Universidade do Estado do Amazonas, Tabatinga, 2019.

SANTAMARIA, L.; BEIROW, M.; MANGOLD, F.; LOPEZ, G.; OLAZAR, M.; SCHMID, M.; LI, Z.; SCHEFFKNECHT, G. Influence of temperature on products from fluidized bed pyrolysis of wood and solid recovered fuel. **Fuel**, Oxford, v. 283, p. 118922, 2021.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H. D.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química nova**, São Paulo, v. 35, p. 1004-1010, 2012.

SANTOS, G.; MÓDENES, A.; OLIVEIRA, A.; BEZERRA, I.; BRAGIÃO, M.; TASCHIN, A. Aproveitamento Da Macrófita Salvinia Sp. E Do Palito De Erva-Mate Como Materiais Adsorventes De Corante. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, [s. l.], v. 1, n. 2, p. 7215-7221, 2015.

SANTOS, L. O.; SILVA, F. F.; SANTOS, L. C.; CARREGOSA, I. S.; WISNIEWSKI JR, A. Potential bio-oil production from invasive aquatic plants by microscale pyrolysis studies. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Sao Paulo, v. 29, p. 151-158, 2018.

SARAVANAN, A; KUMAR, P. S.; JEEVANANTHAM, S.; KARISHMA, S.; VO, D. N. Recent advances and sustainable development of biofuels production from lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 344, p. 126203, 2022.

SILVA, P. B. R. **Análise espaço temporal de áreas contaminadas por compostos aromáticos em município do Vale do Paraíba e Litoral Norte do Estado de São Paulo**. 2022. 73 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Universidade de Taubaté, São Paulo, 2022.

SILVEIRA, F. F. Eichhornia crassipes. **Flora Campestre**, 2020. Disponível em: <<https://www.ufrgs.br/floracampestre/eichhornia-crassipes-aguape/>>. Acesso em: 24, maio, 2022.

SON, E. B.; POO, K. M.; CHANG, J. S.; CHAE, K. J. Heavy metal removal from aqueous solutions using engineered magnetic biochars derived from waste marine macro-algal biomass. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 615, p. 161-168, 2018.

TING, W. H. T.; TAN, I. A. W.; SALLEH, S. F.; WAHAB, N. A. Application of water hyacinth (Eichhornia crassipes) for phytoremediation of ammoniacal nitrogen: A review. **Journal of water process engineering**, [s. l.], v. 22, p. 239-249, 2018.

TRIPATHI, M.; SAHU, J. N.; GANESAN, P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 55, p. 467-481, 2016.

VALADÃO, L.; DUARTE, C.; ANDRADE, G.; SANTOS, D. D. L.; FILHO, P. S. Estudo comparativo dos bio-óleos obtidos por pirólises rápida e lenta do caroço de pêssgo. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 26, p. 757-764, 2021.

VENCESLAU, A. D. F. A.; MENDONÇA, A. C.; CARVALHO, L. B.; FERREIRA, G. M. D.; THOMASI, S. S.; PINTO, L. M. A. Removal of methylene blue from an aqueous medium using atemoya peel as a low-cost adsorbent. **Water, Air, & Soil Pollution**, Dordrecht, v. 232, n. 11, p. 1-18, 2021.

VIEIRA, G. E. G.; NUNES, A. P.; TEIXEIRA, L. F.; COLEN, A. G. N. Biomassa: uma visão dos processos de pirólise. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v. 15, n. 24, p. 167-178, 2014.

VIEIRA, G. E. G.; SILVEIRA, C. D.; CUTRIM, J.; RIBEIRO, J. Avaliação dos principais aspectos da fitorremediação aplicados na redução da poluição no solo e água. **Engenharia Ambiental**, Espirito Santo do Pinhal, v. 8, n. 2, p. 182-192, 2011.

WEBER, K.; QUICKER, P. Properties of biochar. **Fuel**, Oxford, v. 217, p. 240-261, 2018.

WU, W.; YANG, M.; FENG, Q.; MCGROUTHER, K.; WANG, H.; LU, H.; CHEN, Y. Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment. **Biomass and bioenergy**, Oxford, v. 47, p. 268-276, 2012.

XU, D.; LI, Z.; WANG, P.; BAI, W.; WANG, H. Aquatic plant-derived biochars produced in different pyrolytic conditions: spectroscopic studies and adsorption behavior of diclofenac sodium in water media. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, Amsterdam, v. 17, p. 100275, 2020.

YI, Y.; WANG, X.; MA, J.; NING, P. Fe (III) modified Egeria najas driven-biochar for highly improved reduction and adsorption performance of Cr (VI). **Powder Technology**, Amsterdam, v. 388, p. 485-495, 2021.

YI, Y.; WANG, X.; MA, J.; NING, P. An efficient Egeria najas-derived biochar supported nZVI composite for Cr (VI) removal: Characterization and mechanism investigation based on visual MINTEQ model. **Environmental Research**, Maryland Heights, v. 189, p. 109912, 2020.

YI, Y.; WANG, X.; ZHANG, Y.; MA, J.; NING, P. Adsorption properties and mechanism of Cr (VI) by Fe₂ (SO₄)₃ modified biochar derived from Egeria najas. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 645, p. 128938, 2022.

YOGALAKSHMI, K. N.; SIVASHANMUGAM, P.; KAVITHA, S.; KANNAH, Y.; VARJANI, S.; ADISHKUMAR, S.; KUMAR, G. Lignocellulosic biomass-based pyrolysis: A comprehensive review. **Chemosphere**, Oxford, v. 286, p. 131824, 2022.

ZHOU, Y.; LIU, L.; LI, M.; HU, C. Algal biomass valorisation to high-value chemicals and bioproducts: recent advances, opportunities and challenges. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 344, p. 126371, 2022.