UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Câmpus de Sorocaba

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em
Ciências Ambientais

JOSE IGNACIO ZARATE MONTERO

REMOÇÃO DE ARSÊNIO DE ÁGUAS NATURAIS UTILIZANDO BIOCHAR MAGNÉTICO

Sorocaba,
2017

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Câmpus de Sorocaba

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em
Ciências Ambientais

JOSE IGNACIO ZARATE MONTERO

REMOÇÃO DE ARSÊNIO DE ÁGUAS NATURAIS UTILIZANDO BIOCHAR MAGNÉTICO

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" na Área de Concentração Diagnóstico, Tratamento e Recuperação Ambiental

Orientador: Prof. Dr. André Henrique Rosa

Sorocaba,
2017

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca da Unesp Instituto de Ciência e Tecnologia – Câmpus de Sorocaba

Montero, José Ignácio Zarate.

Remoção de arsênio de águas naturais utilizando biochar magnético / José Ignácio Zarate Montero, 2017.

72 f.: il.

Orientador: André Henrique Rosa.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Ciência e Tecnologia (Câmpus de Sorocaba), 2017.

1. Biocarvão. 2. Adsorção. 3. Água – Tratamento. I. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Ciência e Tecnologia (Câmpus de Sorocaba). II. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Sorocaba

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Remoção de Arsênio de Águas Naturais Utilizando Biochar Magnético

AUTOR: JOSE IGNACIO ZARATE MONTERO
ORIENTADOR: ANDRÉ HENRIQUE ROSA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em CIÊNCIAS AMBIENTAIS, área: Diagnóstico, Tratamento e Recuperação Ambiental pela Comissão Examinadora:

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

Prof. Dr. LEANDRO CARDOSO DE MORAIS
Ciências Ambientais / UNESP Sorocaba

Prof. Dr. DANIEL KOMATSU
Departamento de Engenharia Biomédica / Pontifícia Universidade Católica

Sorocaba, 27 de julho de 2017

DEDICATORIA

A Deus, por ter mi acompanhado nesta jornada longe da minha família, dos meus amigos, do meu país.

A minha mãe **Guillermina Montero Olivera**, pela força, pelo amor, pelo carinho, mesmo estando longe, sentia sua presença perto de mim, não poderei pagar todo o esforço que fez, faz e continua fazendo por mim.

A minha família, amigos e amizades, por todas as palavras de esforço, de carinho e de boas vibras, que fizeram meus momentos mais alegres nesta jornada longe de vocês.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Ciência e Tecnologia (CONACyT) da cidade do México pela concessão da bolsa que possibilitou a realização deste projeto.

A Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, campus de Sorocaba e ao Programa de Pôs Graduação em Ciências Ambientais.

Aos docentes do programa de Pôs Graduação de Ciências Ambientais.

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

A Fundação de Amparo a Pesquisas do estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio na realização do projeto.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Cientifico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio na realização do projeto.

À equipe de laboratório orientados pelo Prof. Dr. André Henrique Rosa, Adnivia, Mineia, Carol, Claudia, Dani, Ely, Erik, Murilo, pela amizade e o apoio incondicional que vocês me deram.

Ao laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec) da UNESP Sorocaba, sob supervisão da Prof. Dra. Elidiane Rangel, pelo apoio nas análises de caracterização de amostras.

Ao laboratório de analisis da Pontifica Universidad Católica de Sorocaba sob supervisão do Prof. Dr. Daniel Komatsu, pelo apoio nas analisis de caracterização de amostras.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS **7**
LISTA DE TABELAS **9**
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS **10**
RESUMO **11**
ABSTRACT **13**
1. INTRODUÇÃO **15**
2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA **17**
2.1. Contaminação no ambiente aquático **17**
2.2. Arsênio **18**
2.3. Tratamento de águas contaminadas **19**
2.4. Bagaço de cana-de-açúcar **20**
2.5. Palha de milho **22**
2.6. Produção do biochar **23**
2.6.1. Biochar 23
2.6.2. Carvão ativo 26
3. RELEVÂNCIA E OBJETIVOS **27**
3.1. Objetivo geral 27
3.2. Objetivos especificos 27
4. METODOLOGIA **28**
4.1. Produção de Biochar **28**
4.2Caracterização do biochar **30**
4.2.1. Determinação do pH ponto de carga zero 30
4.2.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) 30
4.2.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) 31
4.3. Ensaios de adsorção **31**
4.3.1. Estudo Cinético 31
4.3.2. Experimentos para construção das Isotermas de adsorção do As(III) pelo biochar normal e magnético 32
4.3.3. Efeito da massa na remoção de As(lll) através do BMBC (Biochar Magnético Bagaço de Cana-de-Açúcar) e do BMPM (Biochar Magnético de Palha de Milho) 33
4.3.4. Comparação de adsorção com carvão ativo comercial 33

4.4. Descarte de resíduos **34**
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 35
5.1. Produção de biochar 35
5.2. Influência da temperatura de pirólise no pH do biochar 37
5.3. Caracterização do biochar normal e magnético 38
5.3.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) 38
5.3.2. Espectrofotometria de Infravermelho (FT- IR) 46
5.4. Adsorção do As(III) por biochar normal e magnético de bagaço de cana-de-açúcar e palha de milho 48
5.4.1. Determinação do pH de carga zero (pHpcz) 48
5.4.2. Remoção de As(III) por biochar 49
5.5. Estudo Cinético 52
5.6. Isotermas de adsorção 56
5.6.1. Bagaço de cana-de-açúcar (BMBC) e palha de milho (BMPM) 56
5.7. Efeito de massa no processo de adsorção de As(lll) pelo biochar magnético de bagaço de cana de açúcar e palha de milho. 60
5.8. Comparação da eficiência da remoção do As(III) por biochar e carvão ativado 61
6. CONCLUSÃO 63
REFERENCIAS 64

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Produção de cana de açúcar no Brasil período 2000-2016..... 21
Figura 2. Maiores produtores de milho no mundo. 22
Figura 3. Maiores produtores de milho no Brasil. 23
Figura 4. Biomassa de (a) Bagaço de cana-de-açúcar e (b) palha de milho. 28
Figura 5. Reator cilíndrico de aço inox utilizado para pirólise de biomassa. 29
Figura 6. Esquema da determinação de pH ponto de carga zero. 30
Figura 7. Esquema estudo cinético. 32
Figura 8. Rendimento (%) da produção dos biochar normal (BN) e magnético (BM) a partir da biomassa do bagaço de cana e da palha de milho. 35
Figura 9. Presença de cinzas no biochar normal de bagaço de cana produzido a temperatura de 600°C. 37
Figura 10. Micrografias obtidas por MEV dos biochars normais de (A) bagaço de cana-de-açúcar e de (B) palha de milho, ambas produzidas a 300°C. 39
Figura 11. Micrografias obtidas por MEV dos biochars magnéticos de bagaço de cana-de-açúcar produzidos em (A e C) 300 °C e (B e D) 400°C. 40
Figura 12. Micrografias por MEV dos biochars magnéticos de bagaço de cana-de-açúcar produzidos em (A e C) 500° C e (B e D) 600° C..... 41
Figura 13. Analise semi-quantitativas dos elementos da superfície das amostras de biochar de bagaço de cana-de-açúcar (normal e magnético) produzidos em diferentes temperaturas por EDS: Porcentagem em massa dos elementos encontrados. 42
Figura 14. Micrografias obtidas por MEV dos biochars magnéticos de palha de milho produzidos em (A e C) 300°C e (B e D) 400°C. 43
Figura 15. Micrografias obtidas por MEV dos biochars magnéticos de palha de milho produzidas em (A e C) e (B e D) 600°C. 44
Figura 16. Analise semi-quantitativas elementos da superfície das amostras de biochar de palha de milho (normal e magnético) produzidos em diferentes por EDS: Porcentagem em massa dos elementos encontrados..... 45

Figura 17. Espectros na região do infravermelho para as amostras do BMBC (biochar magnético de bagaço de cana-de-açúcar) para as temperaturas de pirólise (300, 400, 500 e 600°C). 46
Figura 18. Espectros na região do infravermelho para as amostras do BNPM (biochar normal de palha de milho) a esquerda e do BMPM (biochar magnético palha de milho) a direita para as temperaturas de pirólise (300, 400, 500 e 600°C). 47
Figura 19. Curva características da determinação do pHpcz. 48
Figura 20. Cargas características em função do pH de carga zero. 49
Figura 21. Porcentagem de remoção do As(lll) pelos biochars normal de bagaço de cana-de-açúcar (BNBC) e de palha de milho (BNPM) nas diferentes temperaturas de pirólise. 49
Figura 22. Porcentagem de remoção do As(lll) pelos biochars de bagaço de cana-de-açúcar (BMBC) e de palha de milho (BMPM) nas diferentes temperaturas de pirólise. 50
Figura 23. Estudo cinético do As(lll) adsorvido nos BMBC (a) e BMPM (b) de 300°C nos pH 4, 5 e 6. 53
Figura 24. Resultados experimentais obtidos pelo modelo cinético de pseudo segunda ordem para adsorção de As(lll) pelo biochar magnético de bagaço de cana-de-açúcar (BMBC) T: 300°C nos 3 pH (4, 5 e 6). 54
Figura 25. Cinética de pH pseudo segunda ordem para adsorção de arsênio nas amostras de biochar magnético T: (BMPM 300°C) nos 3 pH. 55
Figura 26. Comparação dos dados obtidos experimentalmente com os dados obtidos pelas isotermas de Langmuir e Freundlich apresentados para o BMBC. 57
Figura 27. Comparação das isotermas de Langmuir e Freundlich e os dados experimentais apresentados para o BMPM. 57
Figura 28. Efeito da massa no processo de adsorção de As(lll) para as duas biomassas (BMBC e BMPM). 60
Figura 29. Comparação dos adsorventes no pH 4. 61
Figura 30. Porcentagem de remoção de As(lll) com o teste de coluna. 62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Concentrações máximas permitidas de metais em águas superficiais. 17
Tabela 2. Produção de cana-de-açúcar no ano de 2016. 21
Tabela 3. Características do biochar produzidos em diferentes temperaturas e diferentes matérias primas. 25
Tabela 4. Resultados do rendimento (%) da produção dos biochar normal (BN). 36
Tabela 5. Resultados pH na produção dos biochar normal (BN) e magnético (BM) a partir da biomassa do bagaço de cana e da palha de milho de acordo com a temperatura de pirólise. 38
Tabela 6. Parâmetros de cinética pseudo segunda ordem obtida a partir dos experimentos de adsorção para o BMBC. 53
Tabela 7. Parâmetros da cinética de pseudo segunda ordem obtidos a partir dos experimentos de adsorção para o BMPM. 54
Tabela 8. Parâmetros de equilíbrio químico referente ao processo de adsorção de As(lll) pelo biochar magnético de 300°C de bagaço de cana (BMBC) no pH 4, segundo as modelos de Langmuir e Freundlich. 58
Tabela 9. Parâmetros de equilíbrio químico referentes ao processo de adsorção de As(lll) pelo biochar magnetico de 300°C de palha de milho (BMPM) no pH 4. 58
Tabela 10. Parâmetros obtidos a partir da linearização do modelo de Langmuir referentes de adsorção de As(lll) pelo BMBC. 59
Tabela 11. Parâmetros obtidos a partir da linearização do modelo de Langmuir referentes a adsorção de As(lll) pelo BMPM 59

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

As = Arsênio

CA = Carvão Ativo

BC = Biochar

BNBC = Biochar Normal Bagaço de Cana

BNPM = Biochar Normal Palha de Milho

BMBC = Biochar Magnético Bagaço de Cana

BMPM = Biochar Magnético Palha de Milho

EDS = Espectroscopia de Energia Dispersa (do inglês *Energy Dispersive Spectroscopy*)

FT-IR = Espectrofotometria de Infravermelho

ICP-OES = Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (do inglês *Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry*)

MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura

mg L^{-1} = miligramas por litro

pH = potencial de Hidrogênio

R^2 = coeficiente de correlação

μg L^{-1} = microgramas por litro

Montero. J.I.Z. Remoção de arsênio de águas naturais utilizando biochar magnético [dissertação]. Sorocaba (SP): Instituto de Ciência e Tecnologia, UNESP - Universidade Estadual Paulista; 2017.

RESUMO

Biochar é produzido pela pirólise de resíduos de diferentes biomassas, podendo ser uma alternativa interessante para obtenção de um adsorvente para remoção de íons metálicos e metaloides em aguas naturais. O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência de remoção de íons As(lll) por biochars normal (BN) e modificado quimicamente com íons Fe(III) (biochar magnético, BM), produzidos a partir da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar e de palha de milho em 4 diferentes temperaturas (300, 400, 500 e 600°C). O pH de carga zero (pHpcz) das amostras de biochar ficou na faixa de 6, evidenciando que abaixo dessa faixa de pH a superfície do biochar está carregada positivamente. Resultados de FT-IR demonstrou que o aumento da temperatura leva a diminuição dos grupos funcionais ácido e no caso do MEV demostrou que, conforme de aumenta a temperatura, se percebe aumento do tamanho e volume dos poros dos biochars. Para analisar a eficiência e o comportamento de adsorção foram feitos experimentos em batelada, para verificação da cinética e isotermas de adsorção. Os resultados obtidos evidenciaram que para o biochar normal em ambos casos (bagaço de cana de açúcar e palha de milho) a adsorção foi baixa. Já ótimo desempenho foi observado pelos biochars magnéticos em todas as condições de pH estudados (4, 5 e 6), atingindo equilíbrio de adsorção de 95% em cerca de 10 minutos. Em relação a isoterma de adsorção os dados foram analisados com os modelos de Langmuir e Freundlich, ajustando-se melhor a Langmuir com um $R^2 \approx 1$ para o BM de palha de milho e, $R^2 \approx 0{,}8999$ para o BM bagaço de cana de açúcar, indicando em ambos os casos adsorção química. Os resultados obtidos neste trabalho, indicam que a utilização de resíduos de bagaço de cana-de-açúcar e de palha de milho para produção de biochar a partir de pirólise na presença de íons Fe(III), podem levar a

produção de um adsorvente de baixo custo e alta eficiência para a remoção de íons As(III) presentes em soluções aquosas ácidas.

Palavras chave: biochar, tratamento de água, arsênio, adsorção.

Montero. J.I.Z. Arsenic removal from natural waters using magnetic biochar [dissertação]. Sorocaba (SP): Institute of Science and Technology, UNESP - Universidade Estadual Paulista; 2017.

ABSTRACT

Biochar is produced by the pyrolysis of residues from different biomasses, and may be an interesting alternative to obtain an adsorbent for the removal of metal ions and metalloids in natural waters. The objective of this work was to evaluate the efficiency of removal of As (III) ions by normal biochars (BN) and chemically modified with Fe (III) ions (magnetic biochar, BM), produced from pyrolysis of sugarcane bagasse sugar and corn straw at 4 different temperatures (300, 400, 500 and 600 ° C). The zero charge pH (pHpcz) of the biochar samples was in the range of 6, showing that below this pH range the surface of the biochar is positively charged. Results of FT-IR showed that the increase in temperature leads to a decrease in the acid functional groups and in the case of MEV it was shown that, as the temperature increases, an increase in the size and volume of the pores of the biochars is observed. In order to analyze the adsorption efficiency and behavior, batch experiments were carried out to verify kinetics and adsorption isotherms. The results showed that for the normal biochar in both cases (sugar cane bagasse and corn straw) the adsorption was low. Already excellent performance was observed by the magnetic biochars in all pH conditions studied (4, 5 and 6), reaching a 95% adsorption equilibrium in about 10 minutes. In relation to the adsorption isotherm the data were analyzed with the Langmuir and Freundlich models, adjusting better to Langmuir with a R2≈1 for BM of corn straw and R2≈0.8999 for BM of sugarcane bagasse. sugar, indicating in both cases chemical adsorption. The results obtained in this work indicate that the use of sugarcane bagasse residues and corn straw to produce biochar from pyrolysis in the presence of Fe (III) ions may lead to the production of an adsorbent of low cost and high efficiency for removal of As (III) ions present in acidic aqueous solutions.

Keywords: biochar, water treatment, arsenic, adsorption

1. INTRODUÇÃO

A presença de contaminantes em sistemas aquáticos pode ameaçar a saúde pública bem como o ecossistema. Resultante de atividades antrópicas, o lançamento de efluentes contendo metais potencialmente tóxicos pode ocorrer a partir de atividades de mineração, indústria de baterias, papel, têxtil dentre outras (Chen *et al.,* 2017). Assim, surge a necessidade do desenvolvimento de tecnologias eficientes e de baixo custo para tratamento de efluente industrial, em atendimento às legislações vigentes para lançamento e/ou fins de potabilidade.

O As é um metaloide carcinogênico considerado tóxico para os seres humanos, fauna e flora. Sua ocorrência é natural em solos e pode ser transportado por ação do intemperismo, levando à contaminação de águas superficiais e subterrâneas. Devido à recorrência de casos de contaminação dos corpos d'água, o controle dessa substância ganhou destaque sendo considerado um problema ambiental de escala global (MANDAL, e SUSUKI, 2002; PERRY *et al*., 2015; CHEN *et al.,* 2011; MOHAN e PITTMAN, 2007; BAIG *et al.,* 2014).

Neste contexto, a procura por materiais adsorventes que removam o As de forma eficiente e economicamente viável é crescente a dentre esses materiais o biochar tem se mostrado como uma boa alternativa, por ser produzido a partir de resíduos de biomassas e apresentar capacidade de remoção de ions metálicos em águas. O biochar (BC) é um material pirogênico carbonáceo produzido por meio da degradação térmica da biomassa sob baixas temperaturas (300-600 °C) em ambientes com oxigênio rarefeito ou ausente (LEHMANN, 2007).

Como características principais o BC apresenta grande área superficial e capacidade de troca catiônica, podendo ser usadoainda para melhoramento do solo, fertilizante e sequestro de carbono (MOHANA *et al*., 2014; ZIMMERMAN *et al*., 2014). Thines *et al*. (2017) também menciona que o biochar pode ser modificado quimicamente, através do pre-tratamento da biomassa com íons ferro, levando a formação de materiais com alta capacidade de adsorção de contaminantes inorgânicos e orgânicos.

Desta forma, este trabalho teve como objetivo principal, preparar, caracterizar e comparar a utilização de dois tipos de biochar, o biochar normal e o biochar modificado quimicamente com cloreto de ferro(lll), para remoção de ions de As(lll) de aguas naturais.

2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1. Contaminação no ambiente aquático

A água é um recurso essencial para as diferentes formas de vida, possuindo usos estabelecidos de acordo com as propriedades e características que devem apresentar para uma finalidade especifica (uso e recreação, fornecimento público etc.). No entanto, uma grande variedade de metais e metaloides potencialmente tóxicos, bem como compostos orgânicos, têm sido introduzidos ao ambiente aquático podendo atuar como poluentes. Apesar do descaso de parte dos governantes e da maioria da população, pesquisadores têm alertado sobre problemas sérios relacionados à disponibilidade e qualidade de água ainda neste século (SAYYED *et al* 2017).

Os contaminantes que comprometem a qualidade da água e consequentemente a saúde dos consumidores exige atenção dos órgãos de gestão. Sabe-se que a presença de metais e metaloides em concentrações na ordem de μg L^{-1} pode causar a morte de peixes, seres fotossintetizantes dentre outros representantes do ambiente aquático (ROCHA, ROSA e CARDOSO, 2004).

Além disso, os metais e metaloides representam um grupo especial pois não são degradados química ou biologicamente de forma natural (ALLOWAY, 1993; ROCHA e ROSA 2003). Entretanto a produção de novos compostos decorrente do avanço tecnológico tem provocado a diminuição do tempo de permanência natural de metais em suas fontes majoritárias, consequentemente, alterando a distribuição desses elementos nos diferentes compartimentos (MORRISON *et al*., 1989; VICENTE-MARTORELL *et al*, 2009).

Dentre os elementos com maior potencial de toxicidade no ambiente, pode-se destacar o metaloide arsênio, que pode ocasionar diversas doenças incluindo câncer, devido a sua bioacumulação nos organismos podendo atingir o ser humano. A resolução CONAMA 357/2005 estabelece critérios de qualidade para alguns elementos como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Concentrações máximas permitidas de metais em águas superficiais.

Metal	Concentração máxima permitida mg L^{-1}
Arsênio	0,010
Cadmio	0,001
Cobalto total	0,050
Cobre dissolvido	0,009
Cromo	0,050
Manganês	0,100
Zinco	0,180

Fonte: Resolução CONAMA 357/2005.

2.2. Arsênio

Arsênio é um metalóide carcinogênico que é tóxico para seres humanos fauna e flora. O arsênio pode contaminar a água como resultado de processos naturais, causado por ação do intemperismo, atividade biológica, reações geoquímicas, emissões vulcânicas como por uso e manejo inadequado de compostos e resíduos em atividades antropogênicas. Uma grande parte da contribuição do arsênio é resultado de sua mobilidade diante de condições naturais, porém atividades mineradoras, queima de combustíveis fósseis, uso de pesticidas/herbicidas contendo arsênio, podem causar impactos ainda maiores (MANDAL e SUSUKI, 2002; PERRY *et al.,* 2015; CHEN *et al.,* 2011; MOHAN e PITTMAN, 2007; MOHAN *et al*, 2007).

Na água, encontra-se principalmente como íons negativos de arsênio pentavalente As(V) e trivalente As(III). Ambas espécies podem existir em uma ampla faixa de pH, mas em condições oxidantes predomina o As(V) e em ambientes redutores o As(III). A concentração de arsênio em águas naturais está controlada principalmente por interações solução-sólido (SMEDLEY e KINNIBURGH, 2002).

Segundo Baig *et al*. (2014), a poluição por arsênio em corpos d'água tornou-se um problema ambiental em escala global. Segundo a Organização Mundial da Saúde (do inglês, World Health Organization), os níveis de arsênio que causam algum tipo de

problema é extramente baixo, e consequentemente, o valor máximo permissível é de 10 μg L^{-1} (Vithanage *et al*., 2017).

Assim, a presença, transporte e reatividade de arsênio em águas é um tema prioritário que limita o uso da água para fins potáveis, uma vez que compromete sua qualidade e influencia diretamente na vida de organismos aquáticos (ARMIENTA e SEGOVIA 2008).

2.3. Tratamento de águas contaminadas

O uso de adsorventes naturais para o processo de remediação de contaminantes emergentes e íons metálicos em águas tem sido bastante promissor. Adsorventes sólidos de matérias-primas abundantes ou provenientes de resíduos de biomassa são classificados como materiais para tratamentos de menor custo e mais sustentáveis, devido o reaproveitamento de resíduos (ÖZACAR *et al*, 2008, MOHAN e PITTMAN, 2007).

2.3.1 Técnicas convencionais de remoção de contaminantes

Várias técnicas são elencadas para a remoção de contaminantes como eletrocoagulação, adsorção, precipitação química, troca iônica, filtrações físico-químicas com o intuito de reduzir o impacto dos contaminantes no ambiente (BAIG *et al*., 2014; ZHANG *et al*., 2013). Em contrapartida são necessários uma gama de processos metodológicos ou agentes redutores para tais técnicas, de modo que estas apresentem uma remoção eficaz dos contaminantes. A cerca deste fato a utilização de adsorventes torna-se uma opção atrativa para purificação das águas (ZHANG *et al*., 2013).

Pesquisas visando a produção de materiais adsorventes alternativos ao carvão ativo têm sido intensificadas nas últimas décadas, principalmente envolvendo materiais de baixo custo, isto é, materiais que exigem, pouco processamento, abundância na

natureza ou ainda subprodutos ou rejeitos de atividades industrias e/ou agrícolas (WANG *et al*., 2015).

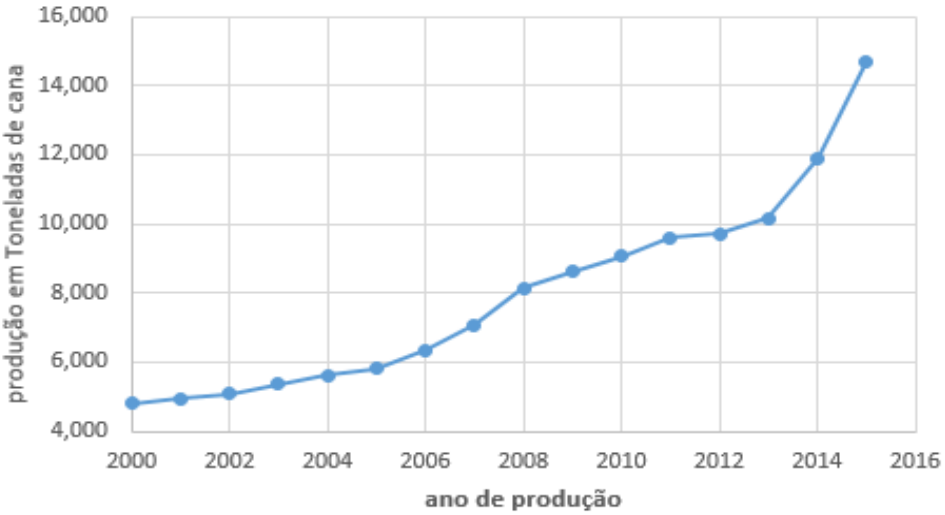
2.4. Bagaço de cana-de-açúcar

Cana-de-açúcar é uma importante cultura no mundo e cultivada em mais de 70 países dentre eles Índia, Cuba, México, Tailândia e Brasil, sendo este último considerado o maior produtor do mundo (CHOUHAN *et al.* 2013; VARMA e MONDAL, 2017).

O bagaço de cana de açúcar é o subproduto fibroso resultante do processo de moagem da cana na obtenção dos seus diferentes produtos, como por exemplo de etanol (FURTADO *et al.,* 2011). Mesmo após a extração da sacarose e outros nutrientes, o bagaço ainda contém muita matéria orgânica, sendo assim uma possível fonte energética e de outros produtos de química fina.

Responsável por mais da metade do açúcar comercializado no mundo, o Brasil deve alcançar a taxa média de aumento da produção de 3,25%, até 2018/19, e colher 47,34 milhões de toneladas do produto, o que corresponde a um acréscimo de 14,6 milhões de toneladas em relação ao período 2000-2016 (Figura 1). Para as exportações, o volume previsto para 2019 é de 32,6 milhões de toneladas (FAOSTAT, 2016). O Sudeste do Brasil é o maior produtor de cana de açúcar em todo o país como pode se observar na Tabela 2.

Figura 1. Produção de cana de açúcar no Brasil período 2000-2016.



Fonte: FAOSTAT (2016).

Tabela 2. Produção de cana-de-açúcar no ano de 2016.

Região	Safra 2016	Participação em 2016
Sudeste	10.139.808,75	69,53%
Centro Sul	1.910.398,75	13,58%
Nordeste	132.258,00	9,53%
Sul	102.867,00	7,01%
Norte	293.907,50	0,29%
Brasil	14.695.375.00	100%

Fonte: adaptado do FAOSTAT 2016.

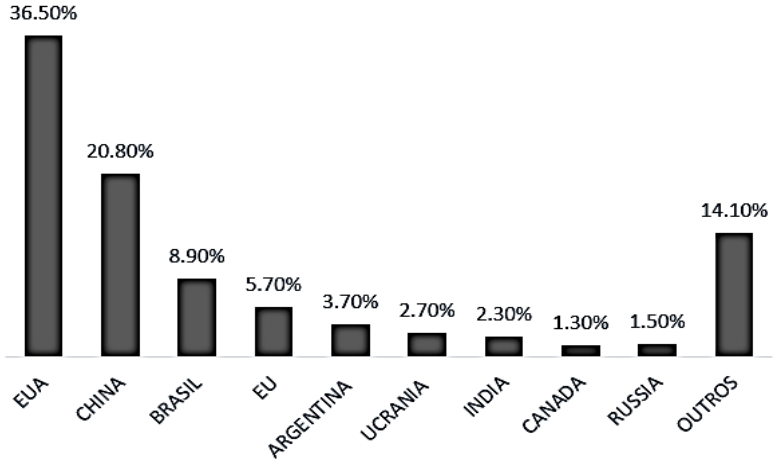
O bagaço de cana-de-açúcar é considerado uma matéria orgânica vegetal rica em polissacarídeos (açúcares complexos), como a celulose e a hemicelulose que são compostos comumente encontrados nas paredes celulares das células vegetais. Também está contida nessa massa orgânica a lignina (biomassa lignocelulósica). Esses três materiais juntos compõem mais de 75% da biomassa vegetal e conferem

resistência mecânica à planta. O restante da biomassa é composto por substâncias como proteínas, óleos vegetais e minerais (Pérez e Mazeau, 2005).

2.5. Palha de milho

De acordo com os dados divulgados pela Secretaria Estadual de Agricultura 2017, o Brasil é considerado um dos maiores produtores de milho no mundo (Figura 2). Um dos maiores produtores a nível nacional é o estado de Mato Grosso do Sul, com uma produção de 21 milhões de toneladas por safra sendo estimado que em 2023, o cultivo deve atingir 5,7 milhões de hectares, seguido pelo Paraná com (18,4%) e Rio Grande do Sul (16,2%) que, somados aos demais estados do Sul, representaram 42,2% do total nacional (Figura 3).

Figura 2. Maiores produtores de milho no mundo.

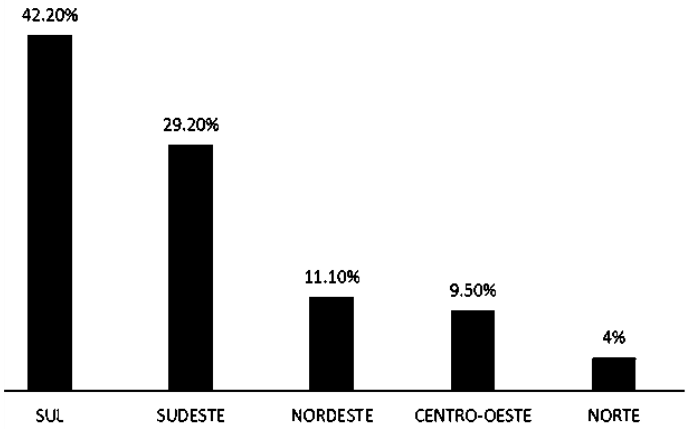


Fonte: adaptado do DEPEC – (Departamento de Pesquisas e Estudos Econômicos) 2017.

A produtividade do milho é influenciada principalmente pela disponibilidade hídrica de cada ano, já que a finalização de seu ciclo produtivo ocorre sem a presença de chuva, gerando resíduo agrícola que geralmente é incinerado ou utilizado como cama nos criadouros das aves nas propriedades rurais brasileiras. Além disso, a palha

do milho é um material abundante e com pouco valor agregado, exceto quando destinado na produção de artesanato (FaoStat 2017).

Figura 3. Maiores produtores de milho no Brasil.



Fonte: adaptado do DEPEC – (Departamento de Pesquisas e Estudos Econômicos) 2017.

2.6. Produção do biochar

2.6.1. Biochar

Biochar (do inglês, biomas + charcoal) ou biocarvão é produzido pelo aquecimento de biomassa na ausência ou baixos teores de oxigênio, processo este conhecido como pirólise. A diferença observada entre o biochar e o carvão comumente conhecido está na sua aplicação e no processo de fabricação.

O biochar é um material pirogênico carbonáceo produzido através da queima de biomassa sob baixas temperaturas e presença de oxigênio. Apresenta grande área superficial, capacidade de troca catiônica, podendo ser usado para melhoramento do solo, fertilizante e sequestro de carbono (MOHANA *et al.,* 2014; ZIMMERMAN *et al*., 2014). Também apresenta grande potencial de remover metais potencialmente tóxicos tanto no ambiente aquático quanto nos solos (AHMAD *et al*., 2014; ZHOU *et al.*, 2013).

Segundo Lehmann e Jospeh (2009), a principal diferença entre o carvão e o biochar consiste em sua forma de utilização. Enquanto o carvão trata-se de fonte de matéria orgânica para a produção de combustíveis e energia, o biochar pode ser empregado como sequestro de carbono bem como manejo ambiental. Em geral, biochar é produzido pela carbonização via seca ou pirólise e gasificação da biomassa (AHMAD *et al.,* 2014).

As propriedades do biochar são influenciadas pela temperatura, tempo de pirólise e tipo de matéria prima sendo que as escolhas das condições de produção desse material são extremamente importantes (AHMAD *et al.,* 2014).

Ahmad *et al* (2014) realizou uma coletânea de estudos registrados em literatura relacionando diferentes formas de biochar e suas características levando em consideração os tipos de matéria prima utilizada para a produção do biochar. Parâmetros como temperatura de pirólise (100 – 900 ºC), intervalo de aquecimento (2,5 a 20 ºC min^{-1}) e rendimento, dependem do tipo de biochar como mostra a Tabela 3.

Tabela 3. Características do biochar produzidos em diferentes temperaturas e diferentes matérias primas.

Matéria-prima	Temperatura de pirólise (ºC)	Intervalo de aquecimento (ºC min-1)	Rendimento (%)	pH	C (%)	H(%)	O(%)	N(%)	Referência
Palha de milho	450	10	15	7,2	33,2	1,40	8,60	0,81	Lee et al. (2010)
Bagaço de cana	450	10	49	-	45,01	6,0	48,47	-	Islam et al. (2003)
Palha de milho	500	10	17	-	57,29	2,86	5,45	1,47	Mullen et al. (2010)
Bagaço de cana	500	10	45,23	-	65,64	6,97	26,67	0,69	Varma e Mondal (2017)

Fonte. Autoria própria.

O biochar magnético produzido a partir de diversos tipos de resíduo agrícola mostraram uma alta capacidade de adsorção de contaminantes inorgânicos e orgânicos. A funcionalização de propriedades magnéticas incorporadas ao biochar é uma das maiores razões para o grande crescimento e aplicação (THINES *et al*., 2017).

Pelo fato da maior parte da superfície do biochar tradicional apresentar predominantemente carga negativa, a adsorção de formas aniônicas de arsênio, é relativamente baixa (BEESLEY e MARMIROLI, 2011). Assim, a incorporação de íons

ferro na estrutura do biochar durante a pirólise, pode ser uma alternativa interessante para a remoção íons As(lll).

2.6.2. Carvão ativo

A utilização do carvão remete a tempos antigos, sendo impossível prever exatamente sua origem. É um material de elevada porosidade e área superficial, propriedades adquiridas durante o processo de ativação, física ou química (RODRIGUEZ-REINOSO e MOLINA SABIO 2008). Entretanto a fabricação desses adsorventes apresenta alto custo devido a origem e ao valor da matéria prima, além do requerimento de levadas temperaturas para sua produção.

Essas características fazem com que o carvão ativo seja um material muito utilizado em muitas atividades, tais como medicinais, industrias e ambientais, como processos de purificação, recuperação de produtos químicos, remoção de compostos orgânicos e metais, etc (DIAS *et al.,* 2007).

3. RELEVÂNCIA E OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho foi preparar, avaliar, caracterizar e comparar a utilização de dois tipos de biochar, o biochar normal (sem proceso de modificação quimica apenas pirolise) e o biochar modificado com ferro na sua estrutura (nomeado como magnético), produzidos a partir de bagaço de cana de açucar e palha de milho, para a remoção de arsênio em soluções aquosas.

3.2. Objetivos especificos

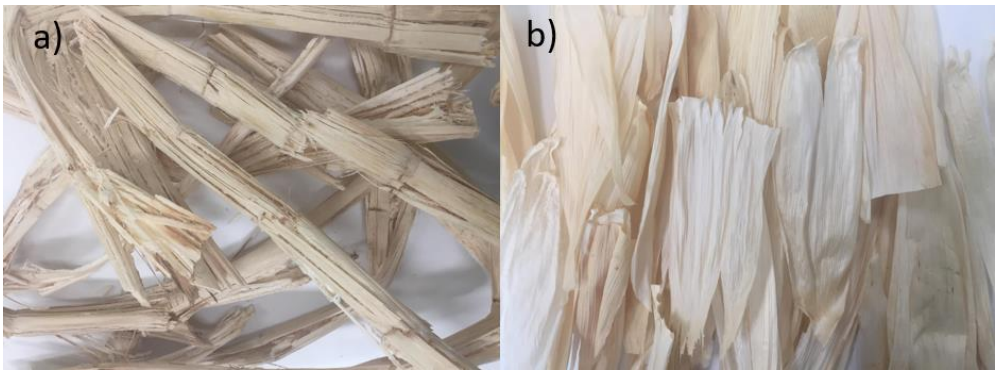
- Preparar os biochars via pirólise em diferentes temperaturas (300, 400, 500 e 600 ^{o}C), em ambientes com oxigênio rarefeito a partir de resíduos (biomassa) provenientes do processamento de cana-de-açúcar (bagaço) e de palha de milho, na presença e ausência de $FeCl_3$.
- Avaliar a eficiência e aplicabilidade do biochar e biochar magnético quando comparados ao carvão ativado comercial;
- Avaliar a adsorção de íons As(III) pelos biochars preparados em função do potencial hidrogeniônico; relação de concentração adsorvente/adsorvato; tempo de contato e eficiência de remoção**.**
- Verificar o potencial de remoção dos dois tipos de biochar (normal e magnético) de bagaço de cana-de-açúcar e de palha de milho, em concentrações diferentes de As(lll) e em diferentes quantidades de biomassa.

4. METODOLOGIA

4.1. Produção de Biochar

Para produção do biochar foram utilizadas biomassas de bagaço de cana-de-açúcar e palha de milho obtidas de produtores da região do Estado de São Paulo (Figura 4). As matérias-primas foram levadas ao laboratório da UNESP localizado no Parque Tecnológico de Sorocaba, para seu processamento.

Figura 4. Biomassa de (a) Bagaço de cana-de-açúcar e (b) palha de milho.



Fonte: Autoria própria

Primeiramente as biomassas foram limpas para eliminar possíveis resíduos de solo e/ou poeiras, provenientes da coleta e transporte, por exemplo, que pudessem interferir nas características originais do biochar produzido. Após esta etapa, a biomassa limpa foi seca em estufa com renovação de ar a temperatura de 80 ^{o}C durante 24 horas, para retirar toda a umidade presente na biomassa e assim acelerar o processo de secagem.

Uma vez seca, as biomassas foram trituradas em moinho de facas da marca Willey Mil (MAO48) com uma rotação fixa de 1730 rpm, com a finalidade de obtenção de material homogêneo, facilitando assim o processo de pirólise. Posteriormente, aproximadamente 60 g de cada uma das biomassas foram acondicionadas em reator

cilíndrico de metal com capacidade volumétrica de 0,82 cm^3 (Figura 5), aquecendo-se em diferentes temperaturas: 300, 400, 500 e 600 ºC, com razão de aquecimento de 10ºC min^{-1}, mantendo-se a temperatura desejada por 3 horas (180 min). O produto obtido após a pirólise foi nomeado como Biochar Normal (BN).

Figura 5. Reator cilíndrico de aço inox utilizado para pirólise de biomassa.

Fonte: Autoria própria.

Para a preparação do biochar modificado com Fe(III) nomeado como magnético (BM), foi utilizada a metodologia descrita por Zhang *et al* (2013) através de técnica húmida. Para isto, 60 g de biomassa foi imersa em 60 mL de solução de cloreto de ferro mol L^{-1}, preparada a partir de 40 gramas de cloreto de ferro 3 e 60 ml de agua destilada (MAGBIO *et al*., 2014) a mistura foi seca a 80 ºC em estufa com renovação de ar por 2 horas tempo suficiente para tirar a humidade do biomassa humida. Em seguida, a biomassa pre-tratada com Fe(III) foi submetida a pirólise em cadinhos de porcelana nas mesmas condições de preparo do biochar norma, os cadinhos de porcelana foram utilizados com a finalidade de evitar algum tipo de interferência e modificar as características do biochar.

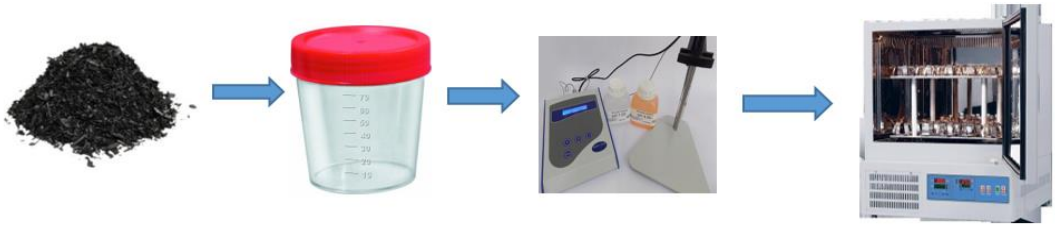
Para a realização dos experimentos os biochars normal e magnético produzidos a partir do bagaço de cana-de-açúcar (BNBC e BMBC) e de palha de milho (BNPM e BMPM) foram peneirados utilizando peneira de tamanho 35 MESH, para homogeneizar e aumentar a superfície de contato do biochar.

4.2. Caracterização do biochar

4.2.1. Determinação do pH ponto de carga zero

O ponto de carga zero foi determinado utilizando soluções de NaOH 0,10 mol L^{-1} e HCl 0,10 mol L^{-1}, para ajustar o pH de 2 até 12, requerido para cada solução aquosa contendo 50 mL de água deionizada e 0,5 mg dos biochars normal e magnético das duas biomassas. Erlenmeyers contendo as soluções e biochar com diferentes valores de pH inicial foram colocados em um shaker (incubadora de bancada refrigerada) com agitação constante a 150 rpm, coletando alíquotas em tempos 0, 1, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 180, 300, 600, 1440 minutos a temperatura de 25 ºC (experimentos foram executados em duplicata). Após 24h, o pH final foi medido um gráfico foi construido (ΔpH versus o pH inicial). O pH no qual a curva cruza a linha (valor onde o valor do pHinicial = pHfinal) é conhecido como o pH de carga zero (pH_{PCZ}). A Figura 6 sumariza procedimento da determinação do pHpcz.

Figura 6. Esquema da determinação de pH ponto de carga zero.



4.2.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos após análise das amostras (previamente secas) utilizando um espectrômetro da marca Perkin Elmer Spectrum 65, após 32 scans de varreduras com resolução de 4 cm^{-1}, na faixa espectral compreendida entre 4000 e 650 cm^{-1}, utilizando a técnica de ATR.

4.2.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

As micrografias das amostras de biochars foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura modelo JEOL JSM-6010LA Analytical Scanning Electron Microscope, no laboratório sob supervisão da Profª Drª Elidiane Rangel do Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec) da Universidade Estadual Paulista. Após a obtenção das imagens foi realizada análises de EDS. Para obter melhores imagens, as amostras de biochar foram metalizadas com Au/Pd (*sputtering*). As micrografias foram realizadas em 5 kV e 10 kV para as análises de EDS.

4.3. Ensaios de adsorção

4.3.1. Estudo Cinético

Os estudos cinéticos de adsorção do As(III) pelos BNPM, BMPM, BNBC e o BMBC produzidos a 300, 400, 500 e 600 ºC foram feitos em duplicata utilizando 3 pH diferentes (4, 5 e 6). Adicionou-se a 100 mL de solução de 1000 µg L^{-1} de arsênio com uma massa de 0,1 g do adsorvente. A mistura de contaminante e biochar, foi mantida sob agitação de 150 rpm na incubadora shaker durante 24 h e temperatura ambiente. Neste período, foram coletadas alíquotas nos tempos de 0, 1, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 180, 300, 600 e 1440 minutos. Após a coleta, as alíquotas de 2 mL foram filtradas em membrana 0,45 µm e analisadas no ICP OES (espectrometria de absorção atômica com plasma indutivamente acoplado) da marca Agilent, observe-se na Figura 7.

A capacidade de adsorção, Q (mg do metal g^{-1} do adsorvente) dos biochars estudados foi avaliada em função do pH, tempo de contato, concentração do adsorvente/adsorvato e foi determinada com base na diferença da concentração dos íons metálicos, usando a equação 1 (NASCIMENTO *et al*., 2014).

$$Q = {(C_0 - C_f)x\ V}/{m}$$ Equação 1

Onde C_0 é a concentração inicial (mg L^{-1});

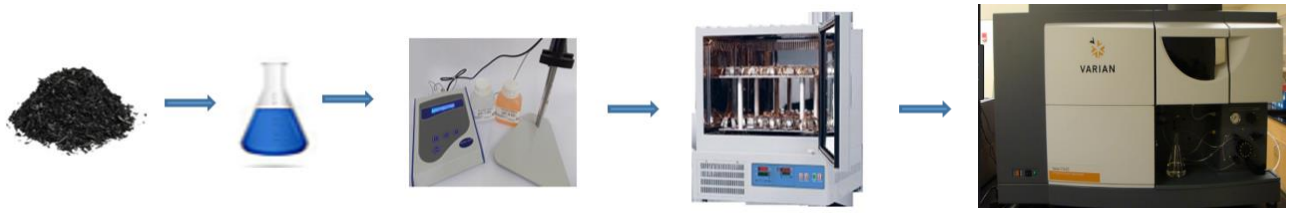
C_f é a concentração final (mg L^{-1});

V é o volume da solução (L);

m é a massa do adsorvente (g).

O sistema de adsorção pode ser descrito por uma lei de velocidade cinético mostrado na equação 1, fornecendo informações sobre a taxa de adsorção de uma determinada espécie presente no ambiente. Uma vez feito o estudo cinético, foram analisados os dados e tratados de acordo com o método de primeira e pseudo segunda ordem (HO e McKAY 1999).

Figura 7. Esquema estudo cinético.



Fonte: Autoria própria.

4.3.2. Experimentos para construção das Isotermas de adsorção do As(III) pelo biochar normal e magnético

As isotermas foram construídas com os resultados obtidos do seguinte experimento: 0,1 g de biochar adicionado em 100 mL de solução de As(III) com concentrações que variaram de 1 a 50 mg L^{-1}. Os erlenrmeyers de 125 mL^{-1} contendo essa mistura foi ajustado para pH 4 (melhor condição), foram mantidos em agitação num Shaker marca Solab a 150 rpm durante 300 min (para garantir de que o equilíbrio fosse atingido) a 25 ºC. Alíquotas de 2 ml foram recolhidas para a análise de quantificação de ions As(III) no ICP-OES.

4.3.3. Efeito da massa na remoção de As(lll) através do BMBC (Biochar Magnético Bagaço de Cana-de-Açúcar) e do BMPM (Biochar Magnético de Palha de Milho)

Neste teste foram adicionadas 5 diferentes quantidades de massa (0,05. 0,1. 0,2. 0,4 e 0,5 gramas) de cada uma das biomassas dos biochar magnéticos, na temperatura de 300 °C, e ajustada para o pH 4 (escolhidas por ser as melhores condições em ambas biomassas pirolisadas). Foi adicionada uma solução de 100 mL de As(lll) de 1000 $\mu g\ L^{-1}$, colocadas em um erlenmeyer de 125 mL e colocado num shaker marca Solab com agitação de 150 rpm, a temperatura ambiente de 25°C. Foram coletadas alíquotas nos tempos de 0, 1, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 180 e 300 minutos, as amostras foram quantificadas no ICP-OES.

4.3.4. Comparação de adsorção com carvão ativo comercial

Nos testes de cinética com o carvão ativo comercial purificado (marca Dinâmica), foram utilizadas as mesmas condições que se utilizaram para os biochar normal e magnético. Os testes foram feitos em duplicatas, com adição de 100 mL de solução de As(lll) de 1000 $\mu g\ L^{-1}$, ajustando para pH 4, 5 e 6 colocados em um erlenmeyer com volume de 125 mL com uma massa de 0,1 g (melhor condição apresentada nos analisis das amostras do biochar) de carvão ativo. A mistura de íons As(III) e carvão ativo, foi mantida sob agitação de 150 rpm na incubadora shaker durante 24 h e temperatura ambiente, coletando alíquotas de 2 mL nos seguintes tempos de 0, 1, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 180, 300, 600 e 1440 minutos, e analisadas no ICP-OES para sua quantificação.

4.3.5. Teste de coluna do biochar magnético bagaço de cana de açúcar

Neste teste foram colocadas 5 gramas de biomassa do biochar magnético de bagaço de cana de açúcar da temperatura de 300 °C, em coluna de vidro de 200 ml (ocupando 5 cm da capacidade da coluna) e diâmetro de 24 mm. Após percolação de 200 mL de ácido nítrico 0,01 mol L^{-1}, (devido a liberação de carbono e para a

protonação do sítios ativos) percolou-se 1000 mL de solução de As(lll) de 50 mg L^{-1}, utilizando uma bureta de 25 mL em vazão de 3,5 mL^{-1}. Alíquotas de 2 mL foram coletadas nos tempos de 0,1, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 180, 300 e 360 min e as amostras foram quantificadas no ICP-OES.

4.4. Descarte de resíduos

Todos os resíduos ácidos e da mistura de contaminantes com biochar foram neutralizados e encaminhados à Comissão de Gerenciamento de Resíduos da UNESP, para a destinação final dos resíduos gerados na Instituição.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

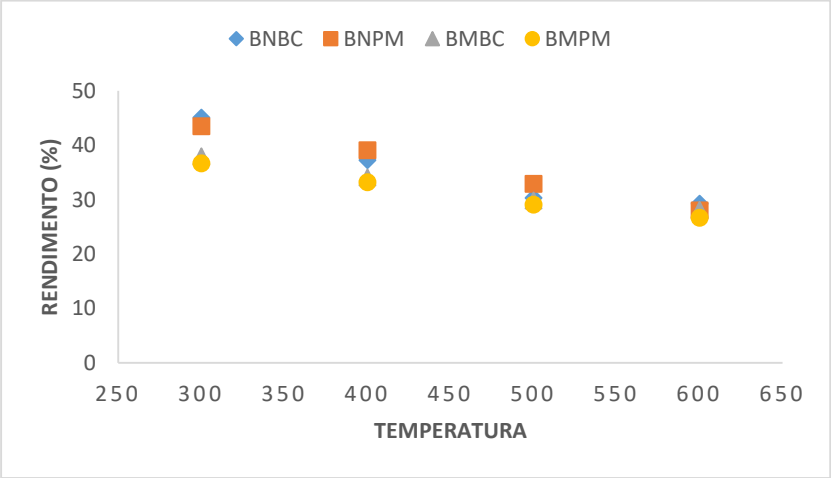
5.1. Produção de biochar

O processo de pirólise de um material vegetal é influenciado em grande parte pelos seus componentes principais: celulose, hemicelulose e lignina. Estes componentes, devido às suas estruturas químicas, possuem temperaturas de decomposição térmica diferentes. A lignina tende a iniciar seu processo de decomposição primeiro, seguido pela hemicelulose e celulose, nessa ordem.

O rendimento da produção de biochar é dependente da matéria-prima, taxa de aquecimento e temperatura de pirólise (decomposição da lignina ocorre a temperaturas mais altas que a dos demais (BROWN, 2009).

A Figura 8 exibe a porcentagem de rendimento após o processo de pirólise das biomassas de bagaço de cana-de-açúcar e de palha de milho para os biochars normal e magnético. De maneira geral os resultados mostraram que a massa (rendimento) de biochar produzido diminui com o aumento gradual da temperatura, o cálculo de rendimento foi em relação ao peso.

Figura 8. Rendimento (%) da produção dos biochar normal (BN) e magnético (BM) a partir da biomassa do bagaço de cana e da palha de milho.



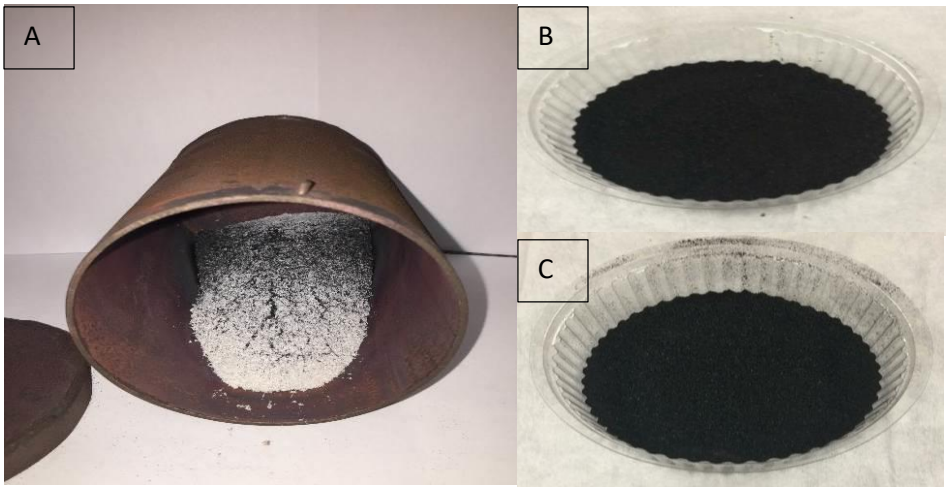
Os resultados apresentados na Tabela 4 indicaram que o rendimento da produção de biochar para ambas as matérias-primas foi similar. Quando se compara os resultados em relação à modificação do biochar, foi observado que o a presença do Fe leva à uma leve diminuição do rendimento para todas as temperaturas.

Tabela 4. Resultados do rendimento (%) da produção dos biochars.

MATERIAL	**TEMPERATURA (ºC)**			
	300	**400**	**500**	**600**
Rendimento (%) para a produção do biochar				
Bagaço de cana de açúcar (BNBC)	45,08	37,23	30,30	29,25
Palha de milho (BNPM)	43,48	39,08	32,89	27,98
Bagaço de cana de açúcar (BMBC)	37,96	34,08	29,83	28,11
Palha de milho (BMPM)	36,63	33,16	29,05	26,65

Além da diminuição do rendimento do biochar provocado pela volatilização de matéria orgânica, a elevação da temperatura de pirólise pode levar ao aumento do carbono fixo e diminuição de teores de oxigênio e hidrogênio no material (DOMINGUES *et al*., 2014). Nos experimentos realizados foi observado (apenas visualmente) que houve o aumento no teor de cinzas conforme o aumento da temperatura. A Figura 9 ilustra a presença de cinzas no biochar produzido a 600 ºC.

Figura 9. Presença de cinzas no biochar normal de bagaço de cana produzido a temperatura de 600°C.



Fonte: Autoria própria

Como pode se observar na figura 9, a presença de zinça na temperatura de 600°C (A) e maior em comparação com as outras temperaturas de 300° (B) e 400°C (C).

5.2. Influência da temperatura de pirólise no pH do biochar

Os resultados exibidos na Tabela 5 relevam que ocorre o aumento do pH com o aumento da temperatura de pirólise para ambas as biomassas e tipos de biochars produzidos. A alcalinidade do biochar se elevou com o aumento da temperatura de pirólise, devido a formação de carbonatos e a diminuição nos grupos ácidos (Chun et al., 2004; Yuan et al., 2011).

Comparando os resultados de pH do biochar normal com os obtidos para o magnético observou-se que o pH do biochar magnético de ambas matérias-primas é mais ácido, pois apresentou valores mais baixos devido a presença de grupos ácidos que vão se degradando com o aumento da temperatura, variando de 2,23 a 6,33, conforme Tabela 5.

Tabela 5. Resultados pH na produção dos biochar normal (BN) e magnético (BM) a partir da biomassa do bagaço de cana e da palha de milho de acordo com a temperatura de pirólise.

MATERIAL	TEMPERATURA (ºC)				
	300	400	500	600	In natura
	pH				
Bagaço de cana de açúcar (BNBC)	6,43	7,22	8,32	9,52	5,81
Palha de milho (BNPM)	6,33	6,99	8,56	9,79	6,08
Bagaço de cana de açúcar (BMBC)	2,23	3,83	5,39	6,19	5,78
Palha de milho (BMPM)	2,28	3,65	5,66	6,33	5,99

Fonte: Autoria propria

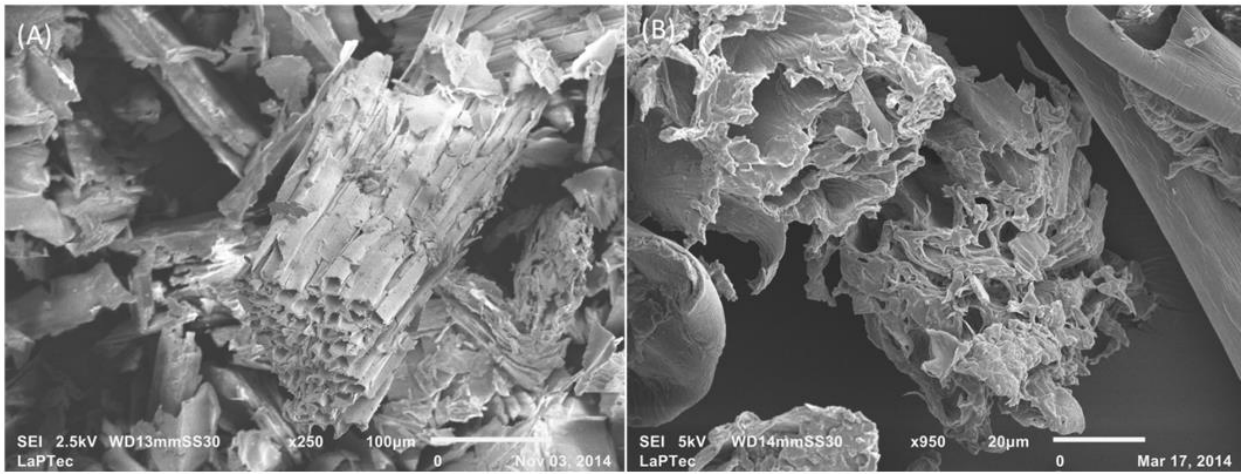
5.3. Caracterização do biochar normal e magnético

5.3.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

As propriedades físicas do biochar são determinadas para a escolha este material como ferramenta para gestão e descontaminação ambiental. Sendo assim, todas as amostras de biochars obtidas foram analisadas via micrografias de MEV para observar as mudanças morfológicas ocorridas nas amostras ao submetê-las ao processo de pirólise em diferentes temperaturas e também para verificar quais mudanças a pré-ativação da biomassa com cloreto de ferro causa.

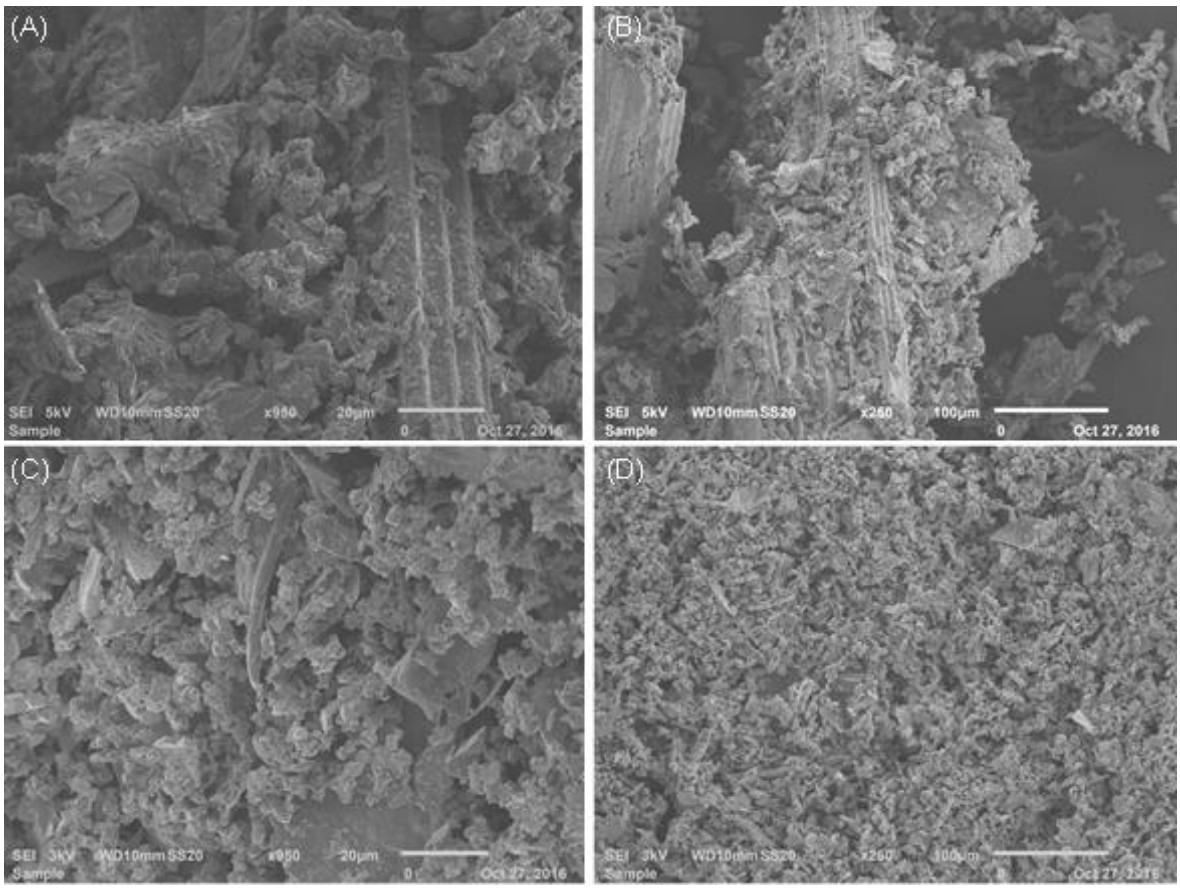
A Figura 10 indica as micrografias obtidas das amostras de BNBC e BNPM produzidas à 300ºC. Nas amostras de 400, 500 e 600 ºC não se notou diferenças morfológicas significativas das que são apresentadas nos biochars de 300ºC. Nestas imagens pode-se observar que a amostra obtida do bagaço de cana-de-açúcar mostra poros bem definidos, enquanto que a amostra obtida para a palha de milho não apresenta poros e estruturas bem definidas, e, portanto, sem evolução das microporosidade. Este fato indica que biomassa escolhida desempenha um papel importante na evolução das características morfológicas durante a evolução do tratamento térmico.

Figura 10. Micrografias obtidas por MEV dos biochars normais de (A) bagaço de cana-de-açúcar e de (B) palha de milho, ambas produzidas a 300°C.



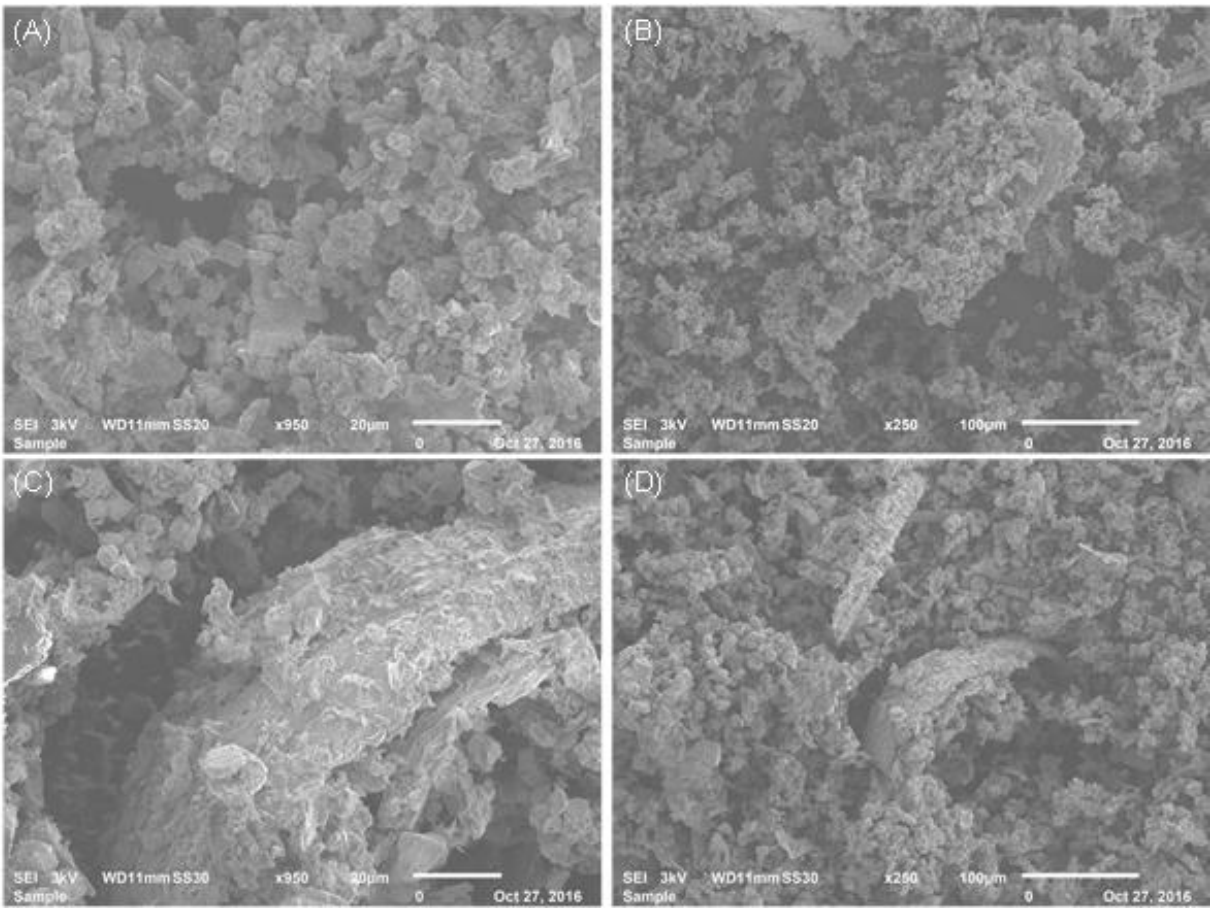
Ao analisar as micrografias das amostras de biochar produzidos a partir da pré-ativação com $FeCl_3$, que se observam na Figura 11, nota-se que os poros observados para os BNBCs foram tomados por estruturas de ferro, formando um novo tipo de material, podendo ser caracterizado como compósito coloidal com textura bastante rugosa.

Figura 11. Micrografias obtidas por MEV dos biochars magnéticos de bagaço de cana-de-açúcar produzidos em (A e C) 300 °C e (B e D) 400°C.



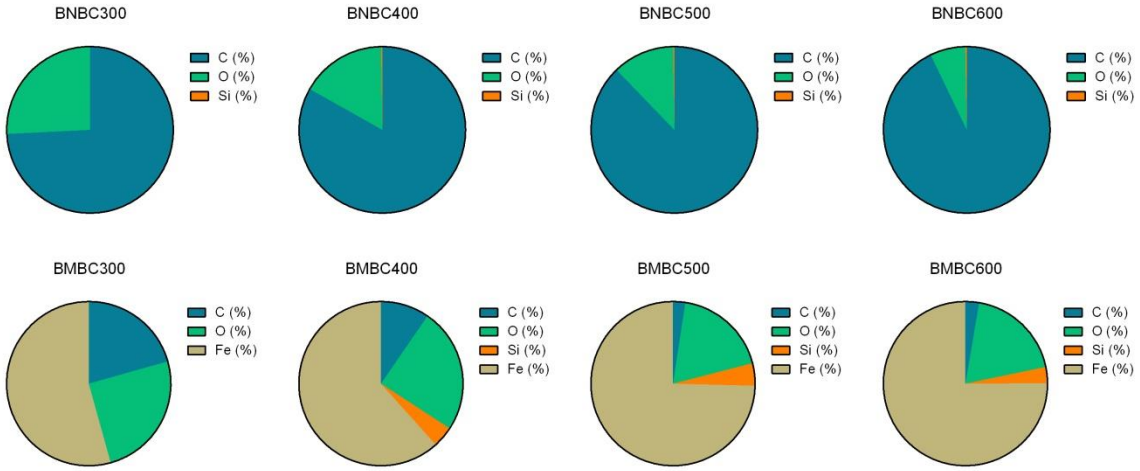
Para as temperaturas mais altas de pirólise (500 e 600ºC), a mesma tendência de evolução morfológica foi observada, como mostra a Figura 12. Aparentemente, os macroporos observados inicialmente foram preenchidos com os microcristais de cloreto de ferro.

Figura 12. Micrografias por MEV dos biochars magnéticos de bagaço de cana-de-açúcar produzidos em (A e C) 500° C e (B e D) 600° C.



Já as análises de EDS dos biochars produzidos a partir do bagaço de cana-de-açúcar, indicaram que as porcentagens elementares da superfície das amostras foram profundamente modificadas com a pré-ativação da biomassa, como mostra a Figura 13. Essas modificações podem alterar as propriedades de adsorção dos diferentes tipos de biochar produzidos, visto que os grupos funcionais decorrentes da inserção de $FeCl_3$ no sistema aumentaram os teores de oxigênio e ferro, como esperado. Os biochars produzidos de 400 a 600 ºC apresentaram semelhanças em relação à composição elementar superficial, tanto para as amostras normais quanto para as magnéticas. Nestas amostras, pode-se verificar claramente que o ferro cobre toda a superfície das amostras visto que o elemento carbono diminui sua porcentagem de acordo com o aumento da quantidade de ferro detectada. Já o BMBC300 foi a única amostra que não apresentou teores significativos de silício.

Figura 13. Analise semi-quantitativas dos elementos da superfície das amostras de biochar de bagaço de cana-de-açúcar (normal e magnético) produzidos em diferentes temperaturas por EDS: Porcentagem em massa dos elementos encontrados.



As amostras obtidas da biomassa de palha de milho seguem a mesma tendência de modificação superficial das observadas para as amostras de bagaço de cana-de-açúcar, onde se pode observar um material composto de duas fases: biochar e outra com partículas de cristais de ferro, como mostram as Figuras 14 e 15. Aparentemente o aumento da temperatura de pirólise contribuiu para a diminuição e homogeneização dos cristais de ferro.

Figura 14. Micrografias obtidas por MEV dos biochars magnéticos de palha de milho produzidos em (A e C) 300°C e (B e D) 400°C.

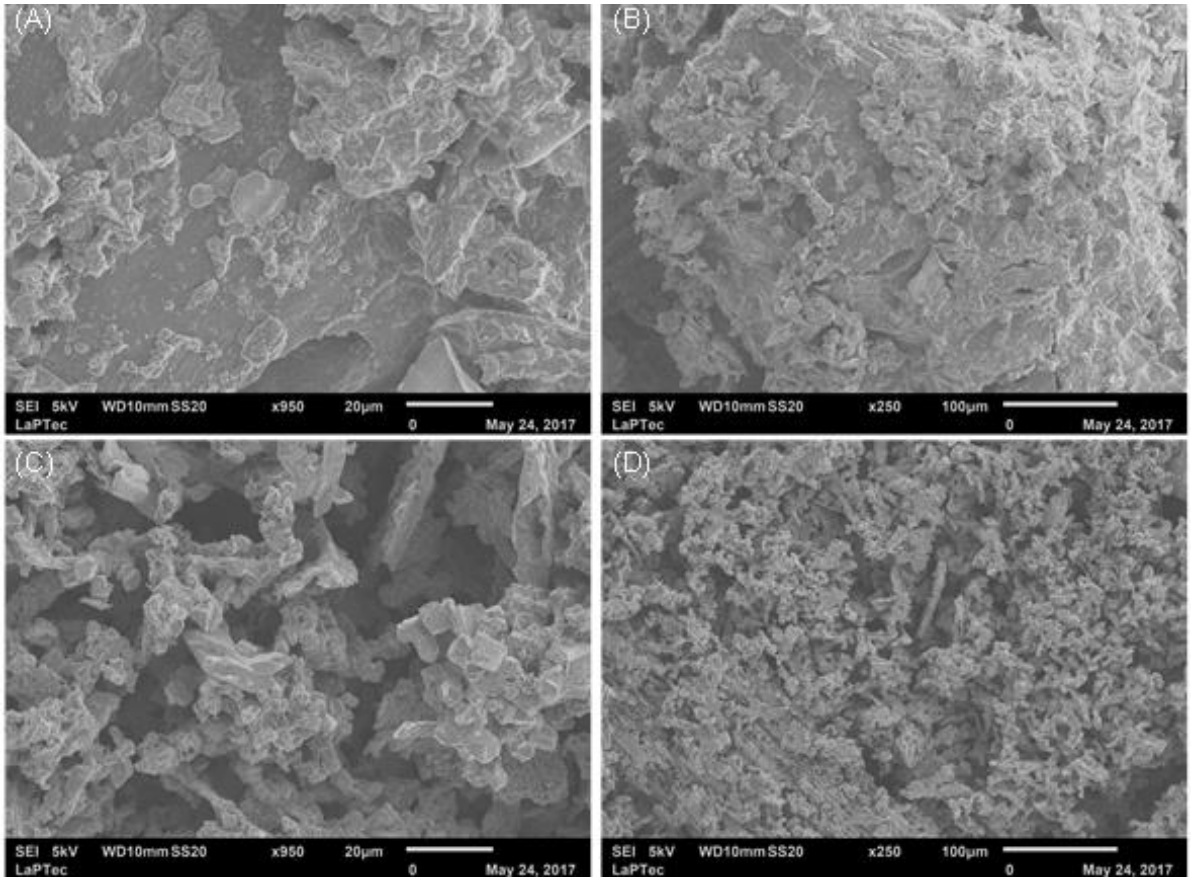
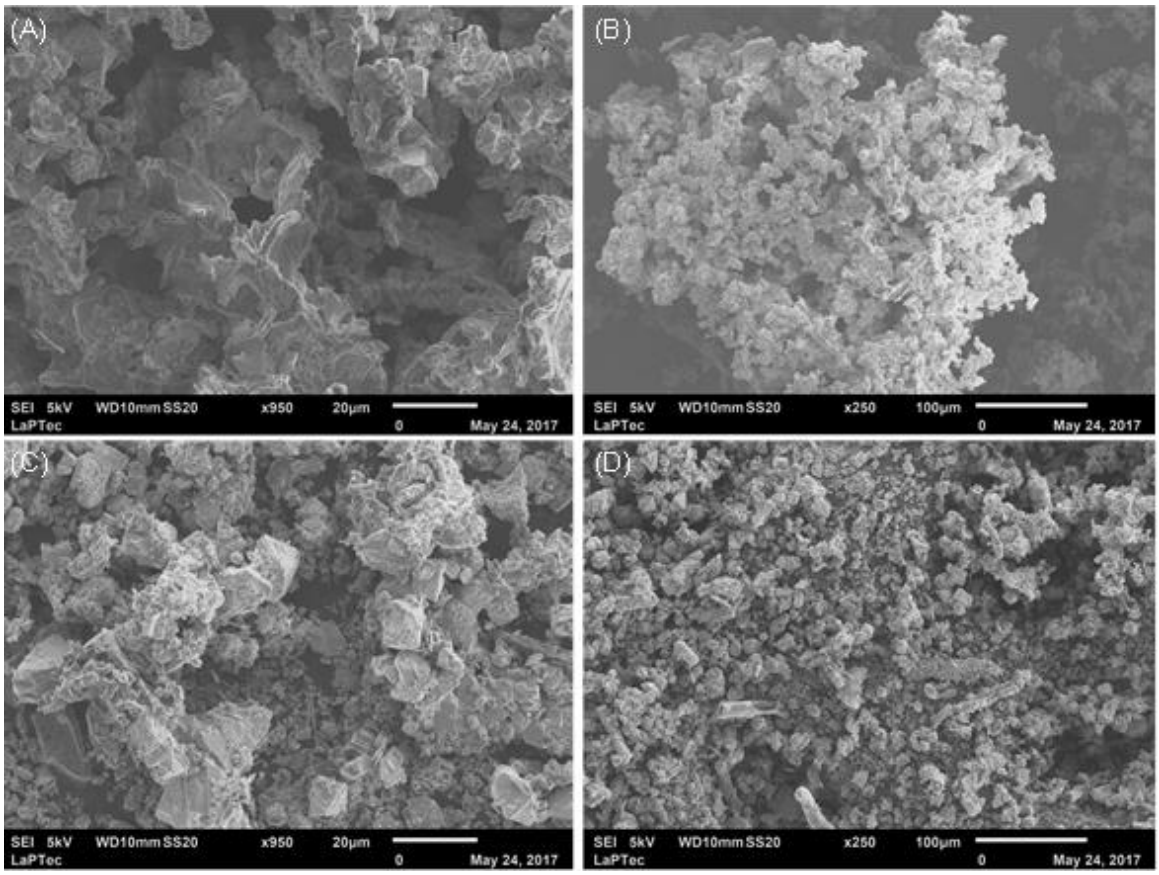
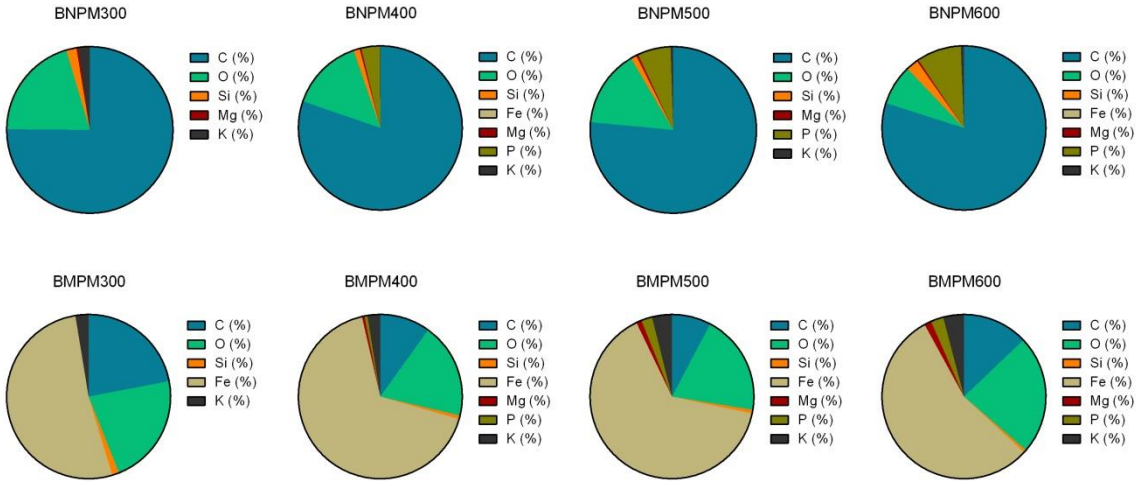


Figura 15. Micrografias obtidas por MEV dos biochars magnéticos de palha de milho produzidas em (A e C) e (B e D) 600°C.



As análises elementares superficiais semi-quantitativas (EDS) obtidas para as amostras de biochar de palha de milho, apresentaram características semelhantes às observadas para as amostras de bagaço de cana-de-açúcar. Entretanto, pequenas modificações elementares foram observadas: a presença de potássio, magnésio e fósforo. Como será mostrado e discutido mais adiante, para todas essas amostras houve comportamento de adsorção de arsênio. Este fato sugere que para o processo de descontaminação estudado neste trabalho, a origem da biomassa é o fator que mais influência na remoção do contaminante em questão, visto que a presença de K, Mg e P confere uma possível funcionalidade às superfícies das amostras de biochars, mostrando que a adsorção observada neste trabalho pode estar relacionada mais aos grupos funcionais encontrados nos biochars do que as características físicas e morfológicas das amostras.

Figura 16. Analise semi-quantitativas elementos da superfície das amostras de biochar de palha de milho (normal e magnético) produzidos em diferentes por EDS: Porcentagem em massa dos elementos encontrados.



5.3.2. Espectrofotometria de Infravermelho (FT- IR)

A análise de FT-IR foi realizada com a finalidade de estabelecer a influência da temperatura de pirólise na degradação dos componentes da biomassa e detectar os principais grupos funcionais que são formados nesse processo. As Figuras 17 e 18 apresentam os espectros na região do infravermelho para as amostras de BN (biochar normal) e BM (biochar magnético) de bagaço de cana-de-açúcar e palha de milho, os quais revelaram que as amostras apresentam muitas semelhanças entre si. Entretanto, pequenas diferenças em função do tipo de biomassa e do tratamento químico realizado foram observadas.

Figura 17. Espectros na região do infravermelho para as amostras do BMBC (biochar magnético de bagaço de cana-de-açúcar) para as temperaturas de pirólise (300, 400, 500 e 600°C).

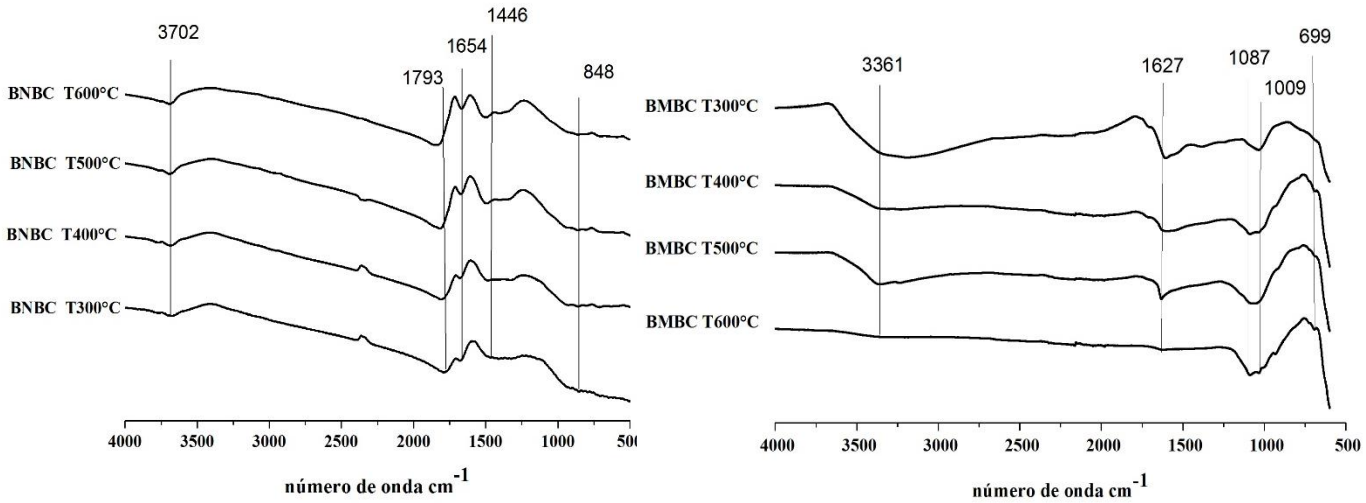
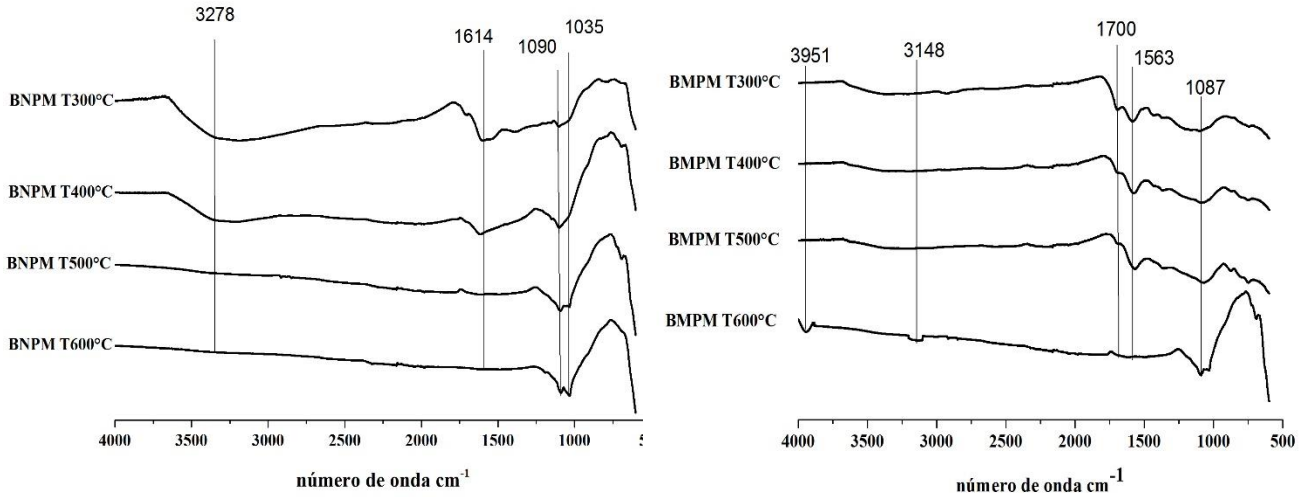


Figura 18. Espectros na região do infravermelho para as amostras do BNPM (biochar normal de palha de milho) a esquerda e do BMPM (biochar magnético palha de milho) a direita para as temperaturas de pirólise (300, 400, 500 e 600°C).



As cinco principais bandas observadas nos espectros são: (1) banda larga em torno de 3100–3400 cm^{-1}, associada ao estiramento O-H (livre e ligado por ponte de hidrogênio) de O-H de álcoois e/ou de ácidos carboxílicos e/ou de fenóis. Nota-se que a banda (1) aparece preferencialmente no BNPM e para o caso do BMBC apresenta uma banda na region de 3951 cm^{-1} evidenciando a precença de silicatos devido à alta presença de teor de cinza; (2) banda discreta por volta de 1563-1700 cm^{-1}, atribuída ao estiramento assimétrico C=C de grupos aromáticos, não observadas no BMPM, caso contrário ao BNPM onde se observa essa região muito mais evidente. Nota-se que para ambos os biochars de bagaço de cana-de-açúcar e palha de milho as bandas (1) e (2) diminuem e/ou desaparece com o aumento de temperatura de pirólise. (3) bandas entre 1200 e 1000 cm^{-1} são características da celulose e hemicelulose, devido a C-O-C e alongamentos C-O e ainda podem ser atribuídas ao estiramento C-O do ácido carboxílico ou devido ao acoplamento da banda de estiramento de C-N e da banda de flexão N-H, porêm, podem também estar associadas à presença de ligações Si-O decorrente da formação de cinzas nas temperaturas mais elevadas. (4) Bandas nas regiões de 1700 e 1563 cm^{-1} que aparecem apenas no BMPM revela a presença de

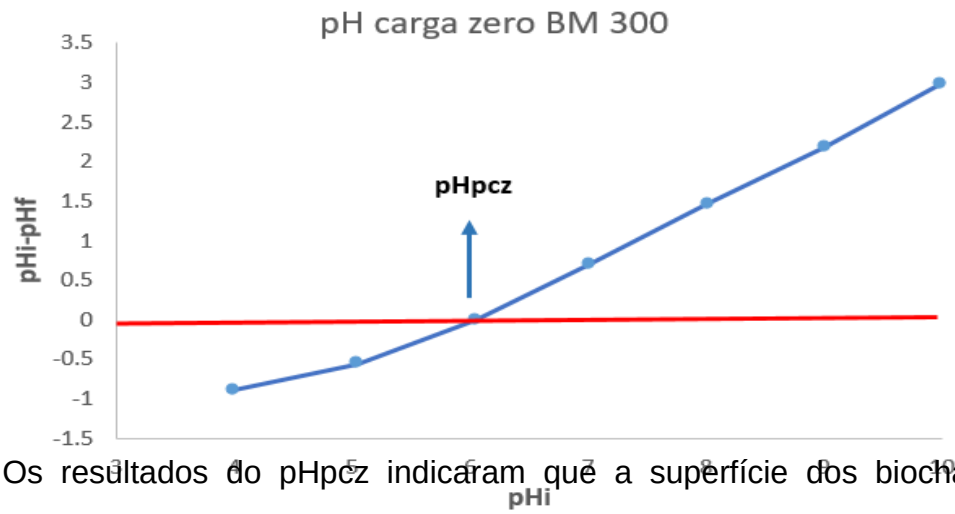
grupos carbonila de hemicelulose e do alongamento C-O de grupos carboxílicos, as quais ficaram mais evidenciadas demonstrando a interações com íons Fe(III) (VAN VINH et al., 2015; BAIG et al., 2014; UCHIMIYA et al., 2013).

5.4. Adsorção do As(III) por biochar normal e magnético de bagaço de cana-de-açúcar e palha de milho

5.4.1. Determinação do pH de carga zero (pHpcz)

Avaliar o efeito do pH no processo de adsorção é importante, pois, além de afetar a distribuição das cargas superficiais e a distribuição de grupos funcionais presentes no biochar, pode alterar o grau de ionização e a especiação do As (REDDY *et al.,* 2014). Dessa forma, o estudo do pH de carga zero, foi imprescindível para a escolha dos pH utilizados neste trabalho. A média do pH_{pcz} encontrada para os biochars (normal e magnético nas temperaturas de 300, 400, 500 e 600ºC), produzidos a partir do bagaço de cana e da palha de milho foi de 6,05. A Figura 19 ilustra um exemplo da curva para a obtenção do pH_{pcz}.

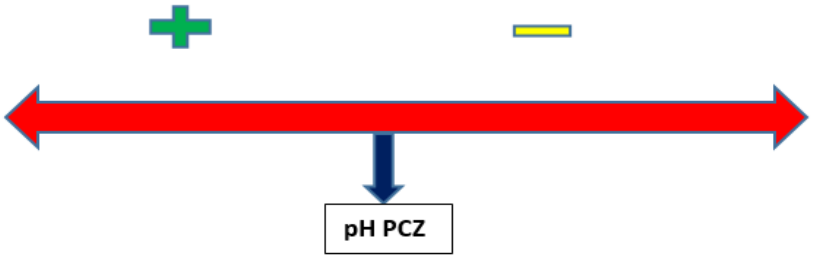
Figura 19. Curva características da determinação do pHpcz.



Os resultados do pHpcz indicaram que a superfície dos biochars estudados estavam carregadas positivamente (sítios protonados) em pH<6,05, enquanto que em

valores de pH>6,05, a superfície estava negativamente carregada, devido a desprotonação dos sítios ionizáveis (Figura 21). Dessa forma, os experimentos deste trabalho foram realizados em pH 4, 5 e 6, condição na qual a superfície dos biochars BNBG, BMBG, BNPM e BMPM estavam carregados positivamente, o que favorece a possível adsorção do As.

Figura 20. Cargas características em função do pH de carga zero.

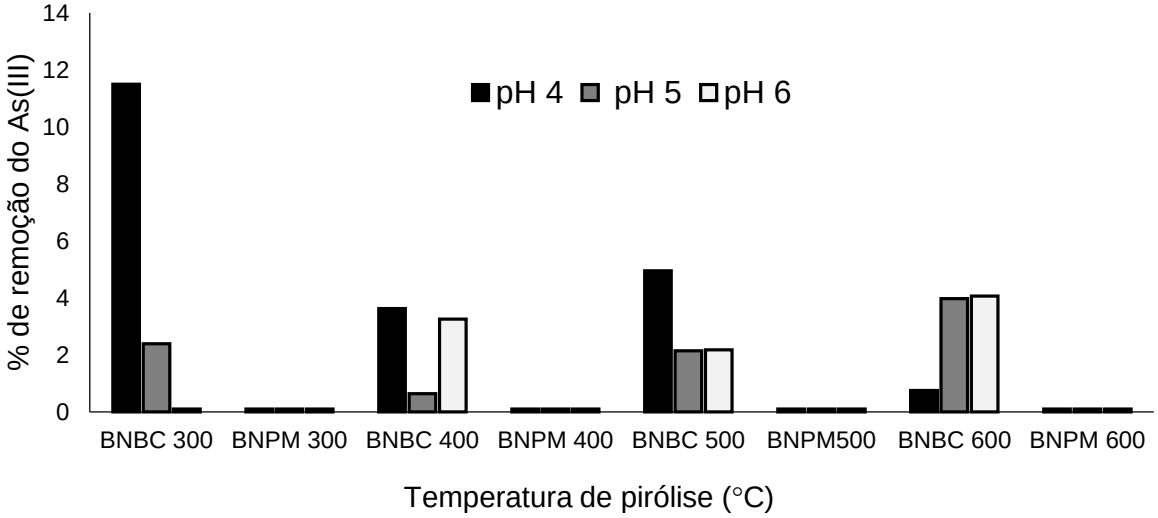


Fonte: Autoria própria.

5.4.2. Remoção de As(III) por biochar

Os resultados de remoção de As(III) por biochar normal produzido em diferentes temperaturas de pirólise (300-600°C) a partir de palha de milho e bagaço de cana-de-açúcar em todos os pH testados estão exibidos na Figura 21. A baixa adsorção do As(III) (0,1 a 11,5%) no biochar normal possivelmente está ligado ao pH, que afeta a especiação do As (SHARMA e SOHN, 2009; SAMSURI, SADEGH-ZADEH e SEH-BARDAN, 2013). Nas faixas de pH testadas (4 a 6), o As(III) aparece predominantemente como a espécie neutra H_3AsO, que provavelmente tem baixa afinidade com os grupos funcionais da superfície positivamente carregada do biochar (SHARMA e SOHN, 2009; SAMSURI, SADEGH-ZADEH e SEH-BARDAN, 2013). Nesse contexto, as interações entre o metaloide e o biochar normal estão relacionadas às atrações eletrostáticas, quando o As é adsorvido (VAN VINH *et al.*, 2015).

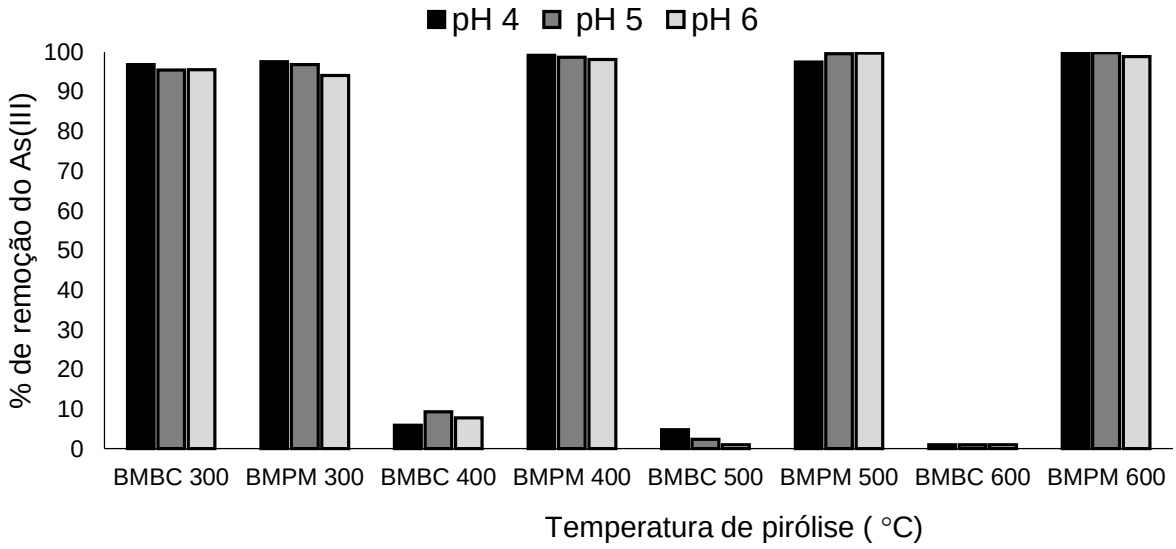
Figura 21. Porcentagem de remoção do As(lll) pelos biochars normal de bagaço de cana-de-açúcar (BNBC) e de palha de milho (BNPM) nas diferentes temperaturas de pirólise.



Quando aplicado o tratamento com $FeCl_3$, o biochar quimicamente modificado nomeado como BMBC300 e todos os produzidos a partir da palha de milho adsorveram mais de 90% de todo o As adicionado (Figura 22). Essa mudança de comportamento possivelmente está relacionada com aumento da área superficial, volume de poros, intensidade de cargas positivas pela impregnação de Fe(III) e mudança de grupos funcionais presentes na superfície do biochar (VAN VINH *et al.*, 2015; VITHANAGE *et al.*, 2017). A interação da espécie neutra de As(III) com a superfície do biochar magnético com grupos FeOH e $FeOH_2^+$ pode ser representado pela Equação 1 (SAMSURI, SADEGH-ZADEH e SEH-BARDAN, 2013):

$$\text{Biochar-FeOH} + H_3AsO_3 \leftrightarrow \text{Biochar-Fe}H_2AsO_3^- + H_2O \quad \text{Equação 1}$$

Figura 22. Porcentagem de remoção do As(lll) pelos biochars de bagaço de cana-de-açúcar (BMBC) e de palha de milho (BMPM) nas diferentes temperaturas de pirólise.



Os biochars magnéticos de bagaço de cana-de-açúcar produzidos em maior temperatura (BMBC400, BMBC500, BMBC600) adsorveram pouco As(III), o que pode estar ligado a especificidades da biomassa e transformações nos biochars produzidos em maiores temperaturas. Essas mudanças incluem maior teor de cinzas (que impactam a mobilização de contaminantes), alteração na composição elementar, menor aromaticidade e mudanças na porosidade e área superficial com aumento da temperatura de pirólise (MOHAN *et al.*, 2014; VITHANAGE *et al.*, 2017).

5.5. Estudo Cinético

A cinética de adsorção dos dados se ajustou ao modelo de pseudo segunda ordem, em que a velocidade de reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio (FEBRIANTO et al, 2009). Este modelo é utilizado para avaliar a sorção de íons metálicos (LOFFREDO; SENESI, 2002) e pode ser descrito pela equação 4:

Segunda ordem

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$ Equação 4.

Onde qt e qe são a quantidade de metal adsorvido no tempo t e no equilíbrio respectivamente (mg g^{-1}), e k_1 e k_2 são as constantes de velocidade de adsorção aparente de primeira e segunda ordem (h^{-1}), respectivamente. Além disso, α corresponde a velocidade inicial de adsorção (mg g^{-1}) e β equivale a constante de dessorção (g mg^{-1}). Os modelos de primeira e segunda ordem descrevem a cinética do sistema sólido-solução baseado na adsorção mononuclear e binuclear, respectivamente relacionada à capacidade adsorvente (Gerente *et al.,* 2007). Ja o modelo de Elovich corresponde a uma equação empírica que considera a contribuição de dessorção.

Os resultados da capacidade de adsorção q (mg g^{-1}) e linearidade (R^2) foram expressos nas Tabelas 8 e 9 para o BMBC e BMPM, respectivamente, sendo referentes à seguinte condição experimental: temperatura dos biochars igual a 300 ºC em pH 4,5 e 6. O processo de adsorção do As(III) atingiu equilíbrio no tempo de 10 minutos, obtendo-se a maior porcentagem de remoção, conforme Figura 23.

Figura 23. Estudo cinético do As(lll) adsorvido nos BMBC (a) e BMPM (b) de 300°C nos pH 4, 5 e 6.

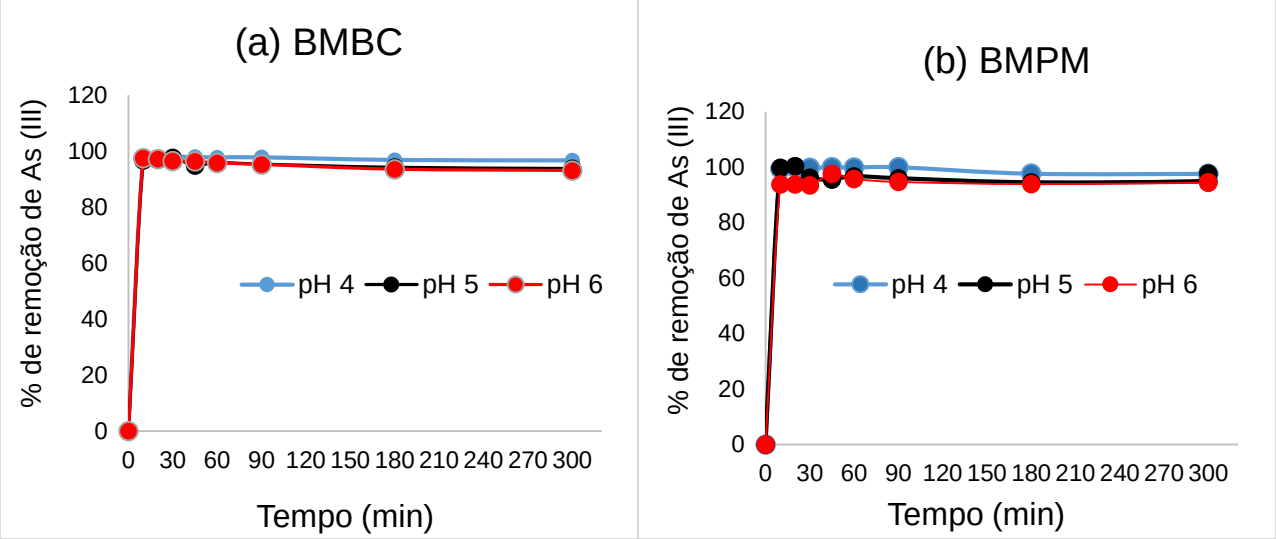


Tabela 6. Parâmetros de cinética pseudo segunda ordem obtida a partir dos experimentos de adsorção para o BMBC.

pH	Temp.	k	qe	R^2
4		3,871	0,716	1
5	300	1,707	0,574	1
6		1,292	0,484	0,9999

Fonte: Autoria própria

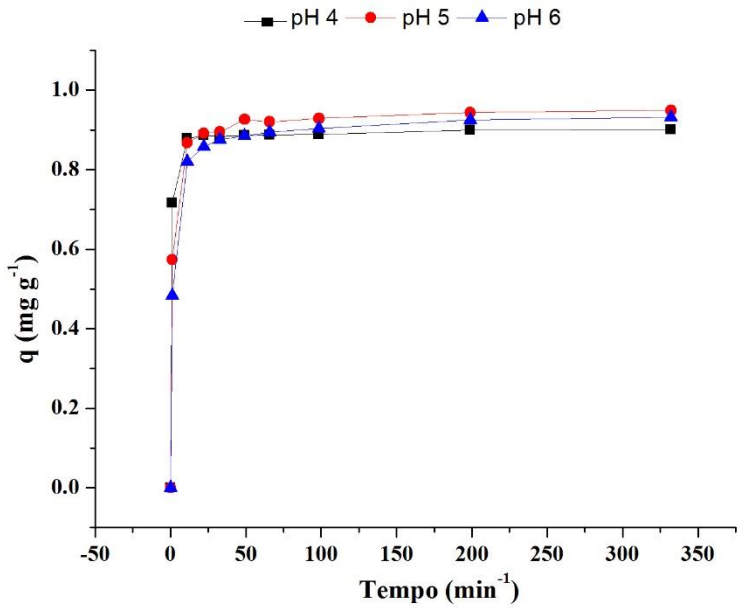
Tabela 7. Parâmetros da cinética de pseudo segunda ordem obtidos a partir dos experimentos de adsorção para o BMPM.

pH	Temp.	k	qe	R^2
4		1,579	0,9622	0,9999
5	300	-1,707	0,8942	0,9997
6		-1,292	0,8509	0,9993

Fonte: Autoria própria

A relação linear entre q (mg g^{-1}) e o tempo pode ser vista a partir dos resultados apresentados na Tabela 7, com valores do coeficiente de correlação (R^2) similar a 1 para os pH 4 e 5 e 0,9999 para o pH 6, indicando excelente concordância do processo de adsorção com o modelo cinético de pseudo- segunda ordem.

Figura 24. Resultados experimentais obtidos pelo modelo cinético de pseudo segunda ordem para adsorção de As(lll) pelo biochar magnético de bagaço de cana-de-açúcar (BMBC) T: 300°C nos 3 pH (4, 5 e 6).

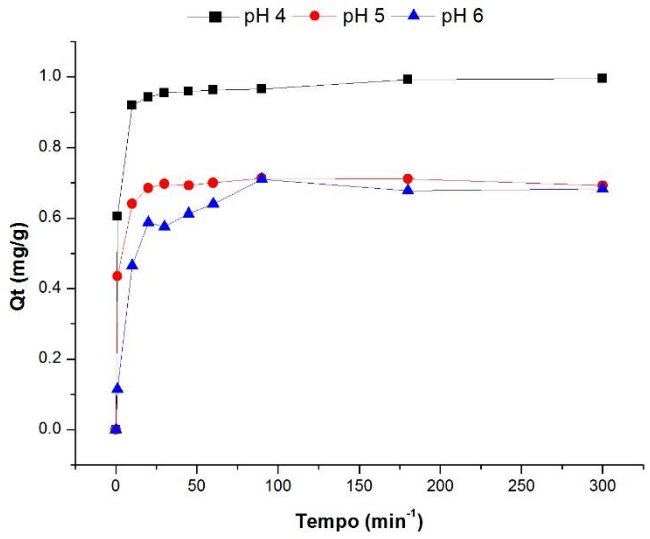


Sousa *et al.* (2007) comenta sobre o modelo de pseudo-segunda ordem, no qual considera que a etapa limitante do processo de adsorção envolve forças de valência

através do compartilhamento ou da troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato, sendo que o possível mecanismo de adsorção do As(III) ao BMBC é através de suas interações com grupos FeOH e $FeOH_2^+$ (SAMSURI, SADEGH-ZADEH e SEH-BARDAN, 2013), sendo considerada adsorção química. A partir do perfil apresentando na Figura 25, verifica-se que o processo de adsorção é rápido, acontecendo nos primeiros minutos de experimento, sugerindo que a formação da ligação entre o As(III) e o biochar magnético possui energia de ativação baixa, justificando o fato da adsorção química ocorrer rapidamente (NASCIMENTO et al., 2014).

Com relação ao BMPM, em todas as temperaturas de pirólise utilizadas observou-se adsorção de As(III), constatando sua eficiência como adsorvente. Para comparar a melhor condição experimental obtida pelo BMBC (Figura 24) com o BMPM, gerou-se apenas um gráfico, ilustrado na Figura 25 com a temperatura de pirólise igual a 300 °C, nos três pH testados.

Figura 25. Cinética de pH pseudo segunda ordem para adsorção de arsênio nas amostras de biochar magnético T: (BMPM 300°C) nos 3 pH.



Tanto os resultados obtidos para o BMPM, quanto para o BMBC se ajustaram melhor ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, pois os coeficientes de correlação (R^2) foram próximos a 1, para todos os pH testados.

Os resultados evidenciam a capacidade do biochar magnético em remover As(III), atingindo rapidamente o equilíbrio. A adsorção ocorre preferencialmente na superfície do material, desenvolvendo um processo químico devido à presença de ferro na estrutura do biochar, que complexa rapidamente o As(III) (HO; MCKAY, 1999).

5.6. Isotermas de adsorção

5.6.1. Bagaço de cana-de-açúcar (BMBC) e palha de milho (BMPM)

Isotermas de adsorção indicam a forma como o adsorvente efetivamente adsorve o contaminante. Elas expressam a relação entre a quantidade que é adsorvida por unidade de massa do adsorvente e a concentração em solução no equilíbrio, à temperatura constante (VOLESKY, 2004 e COELHO, 2014). Além disso, permitem uma melhor interpretação dos dados de adsorção, bem como a determinação de parâmetros relacionados ao equilíbrio do processo (VITALI; LARANJEIRA; FÁVERE, 2008).

De acordo com Almeida (2010), a adequação dos dados experimentais a modelos teóricos auxilia no entendimento do mecanismo existente no processo de adsorção. Neste trabalho, os modelos teóricos testados foram o de Langmuir e Freundlich.

Nas Figuras 26 e 27 são apresentadas as isotermas de adsorção de As(III) pelo BMBC e BMPM, respectivamente. Os parâmetros obtidos por regressão não-linear dos modelos de Langmuir e Freundlich estão apresentados nas Tabelas 8 e 9.

Figura 26. Comparação dos dados obtidos experimentalmente com os dados obtidos pelas isotermas de Langmuir e Freundlich apresentados para o BMBC.

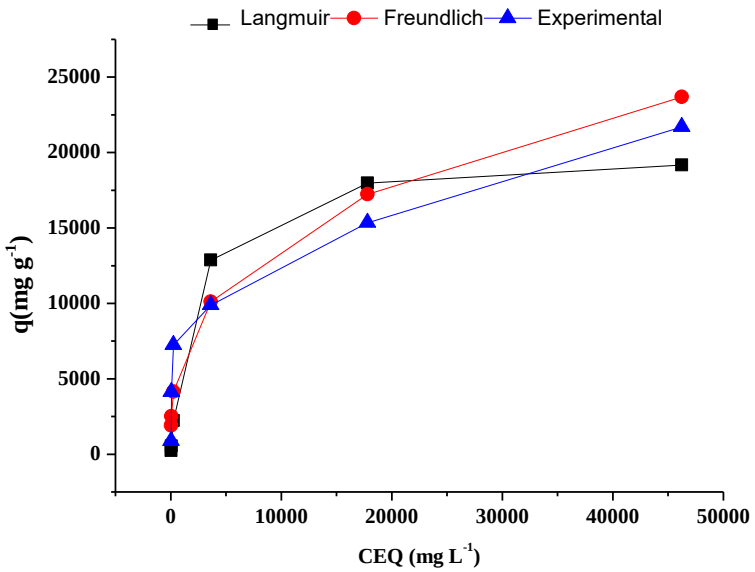


Figura 27. Comparação das isotermas de Langmuir e Freundlich e os dados experimentais apresentados para o BMPM.

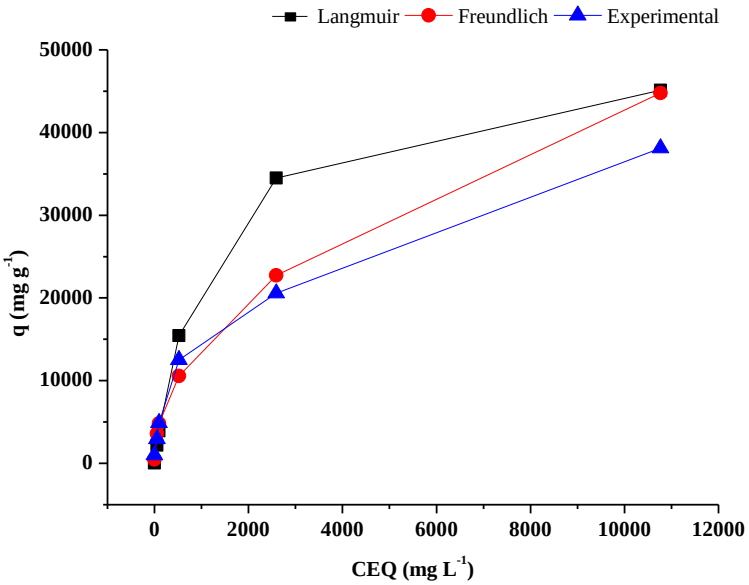


Tabela 8. Parâmetros de equilíbrio químico referente ao processo de adsorção de As(lll) pelo biochar magnético de 300°C de bagaço de cana (BMBC) no pH 4, segundo as modelos de Langmuir e Freundlich.

Langmuir					
pH 4					
Temperatura	R^2	Qe	k	X^2 (10^{-8})	SD
300° C	0,97	891,27	0,0005	1,42	0,14
Freundlich					
pH 4					
Temperatura	R^2	N	k	X^2 (10^{-7})	SD
300 °C	0,82	3	660,08	5,12	0,09

Tabela 9. Parâmetros de equilíbrio químico referentes ao processo de adsorção de As(lll) pelo biochar magnetico de 300°C de palha de milho (BMPM) no pH 4.

Langmuir					
pH 4					
Temperatura	R^2	Qe	k	X^2 (10^{-8})	SD
300° C	0,9993	990,67	0,0009	4, 41	1,10
Freundlich					
pH 4					
Temperatura	R^2	N	k	X^2 (10^{-7})	SD
300 °C	0,9766	2,1	538,26	9,74	0,52

Dentre as isotermas testadas, aquela que os dados se ajustaram melhor foi a de Langmuir, pois apresentou um maior valor de R^2 e menor valor de qui-quadrado, se comparada com a isoterma de Freundlich.

Para se entender melhor a relação entre a concentração de As(III) adsorvido e a concentração na solução em equilíbrio, utilizou-se a metodologia linear de Langmuir e Frieundlich. Como os dados se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir, evidenciado pelo coeficiente de correlação, foram elaboradas apenas a Tabela 10 e 11 contendo os parâmetros referentes à aplicação desse modelo.

Tabela 10. Parâmetros obtidos a partir da linearização do modelo de Langmuir referentes de adsorção de As(lll) pelo BMBC.

pH	Temp.	K	qe	R^2
4	300°	1	891,27	1

Fonte: Autoria própria.

Tabela 11. Parâmetros obtidos a partir da linearização do modelo de Langmuir referentes a adsorção de As(lll) pelo BMPM

pH	Temp.	K	qe	R^2
4	300°	0,0086	990,67	1

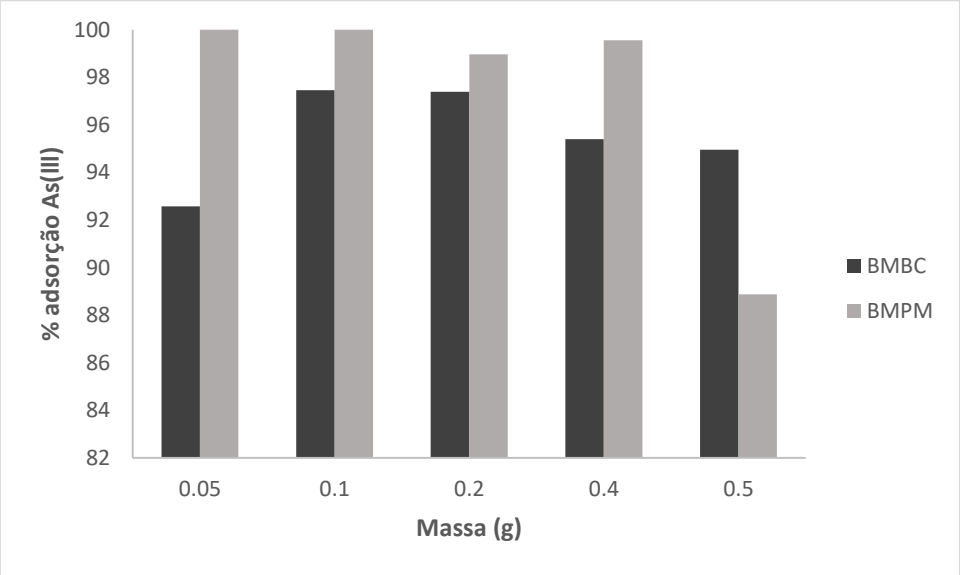
Fonte: Autoria própria

Como os dados são melhores ajustados ao modelo de Langmuir, tanto para o BMBC, quanto para o BMPM, sugere-se que a superfície do biochar magnético é constituída por zonas homogêneas, indicando a formação de uma monocamada de sorção entre os íons de ferro presentes na estrutura do biochar e o As(III) (OLIVEIRA, 2007).

5.7. Efeito de massa no processo de adsorção de As(lll) pelo biochar magnético de bagaço de cana de açúcar e palha de milho.

Nos estudos feitos para observar o comportamento da massa das duas biomassas, bagaço de cana-de-açúcar e palha de milho, observou-se uma adsorção na faixa de 94 a 98 %, mostrando uma leve diminuição de adsorção conforme um aumento da massa, como pode se observar na Figura 28.

Figura 28. Efeito da massa no processo de adsorção de As(lll) para as duas biomassas (BMBC e BMPM).

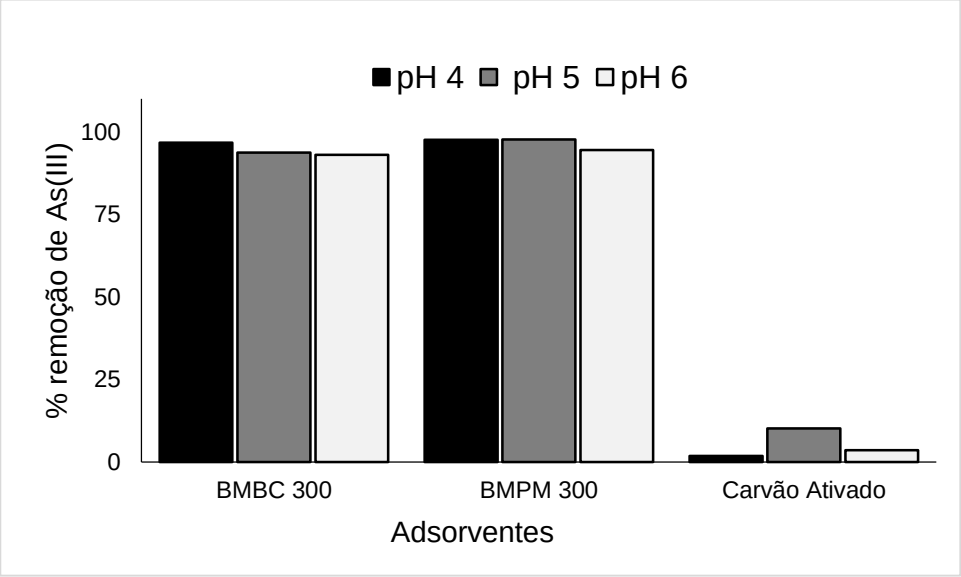


Observe-se na Figura 28 os resultados de variação de massa revelaram que o biochar de palha de milho foi o mais eficiente na remoção de As(lll), uma vez que uma pequena massa já apresentou uma quantidade máxima de adsorção em comparação com o de bagaço de cana. De maneira geral, o aumento da quantidade de massa aumento a quantidade de sítios ativos presentes no biochar com o aumento da adsorção, o que foi observado para o BMBC. Porém, neste trabalho, observou-se que o aumento da massa para 0,5 g houve uma diminuição de cerca de 5 e 12% da remoção de As(lll) para os BMBC e BMPM respectivamente, o que pode ser explicado pela maior presença de sítios de menor energia, Shukla *et al.,* 2002.

5.8. Comparação da eficiência da remoção do As(III) por biochar e carvão ativado

Os resultados da comparação entre o carvão ativado comercial e os biochar magnéticos (BMPM e BMBC) obtidos nas seguintes condições experimentais: temperatura de pirólise de 300ºC, pH 4, 150 rpm e 100 mL^{-1} de solução de As(III) 1000 µg L^{-1} estão exibidos na Figura 29 e revelam que tanto o BMPM quanto o BMBG apresentaram maior porcentagem de remoção de As(III) em detrimento do carvão ativado comercial.

Figura 29. Comparação dos adsorventes no pH 4.



A concentração de arsênio utilizada foi de 1000 µg L^{1}, pode se observar que no caso dos biochar com cloreto de ferro impregnado na sua estrutura, se conseguiu atingir o equilíbrio uma vez que foi ajustado o pH do meio. Em 10 minutos 95 % do adsorvato do meio foi removido da solução e retido na estrutura do biochar, e apenas menos de 10% foi adsorvido pelo carvão ativado.

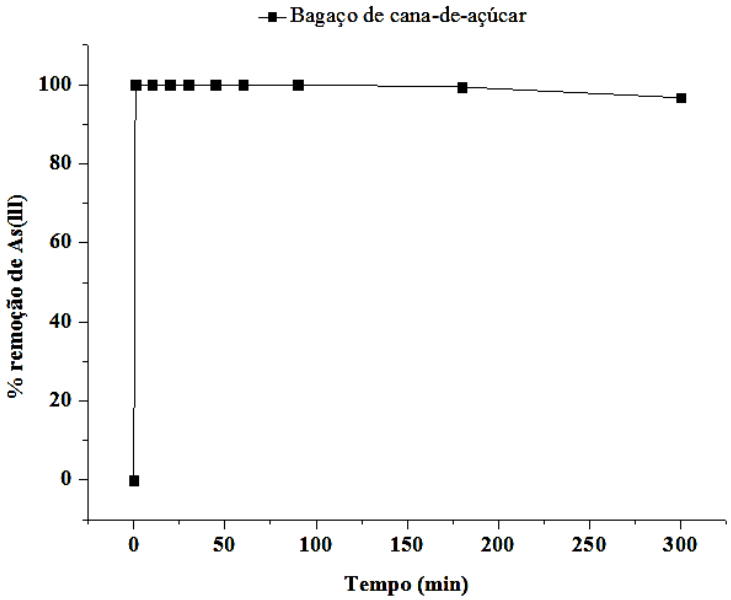
Devido a elevada eficiência do biochar magnético de cana-de-açúcar (300 ºC) e palha de milho (todas as temperaturas) em remover o As(III), pode se inferir a possibilidade do BM substituir o carvão ativado comercial.

Alguns estudos relatam que o carvão ativado comercial também pode ter sua superfície impregnada com Fe com boa taxa de remoção de As. Porém, esse procedimento onera ainda mais o custo envolvido em sua produção, tornado o uso do biochar magnético uma opção ambiental e economicamente atrativa para remoção de íons As em águas naturais e efluentes (VITHANAGE *et al*., 2017; DENG *et al*., 2005).

5.9. Teste de coluna do biochar magnético bagaço de cana de açúcar

Os resultados obtidos no teste de coluna na adsorção de As(lll) utilizando as melhores condições de adsorção, demostraram que a capacidade de adsorção do BMBC foi atingido em 10 minutos removendo um 99% de As(lll) mostrando uma futura capacidade para a construção de um filtro. Como pode se observar na figura 30, a capacidade de remoção permaneceu em equilíbrio constante durante o tempo da coleta de alíquotas.

Figura 30. Porcentagem de remoção de As(lll) com o teste de coluna.



6. CONCLUSÃO

Os resultados indicaram que biochar magnético obtido pela pirólise de bagaço de cana de açúcar e palha de milho na presença de íons Fe(III) demonstraram alta capacidade para remoção de íons As(lll) sob diferentes condições. Por outro lado, biochar preparado na ausência de íons Fe(III) não apresentaram significativa remoção de íons As(III). Mudanças de comportamento na adsorção estão associadas à forma aniônica de íons arsênio em solução nas condições estudadas bem como, com o aumento da área superficial, volume de poros, intensidade de cargas positivas pela impregnação de Fe(III) e mudança de grupos funcionais presentes na superfície do biochar.

O bom ajuste do coeficiente de correlação (R^2~1) do modelo cinético de pseudo segunda ordem, analisados para ambos adsorventes, indicam que a etapa limitante do processo de adsorção possivelmente está envolvendo forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre adsorventes a adsorvatos. Por outro lado, visando os modelos de isotermas, os resultados obtidos foram analisados por meio de dois modelos, de Langmuir e Freundlich. Os resultados obtidos para ambas as biomassas se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir, mostrando que este exerce uma adsorção química, formando uma monocamada do adsorvato na superfície do biochar.

Os analises de MEV e do FT-IR demostraram o desaparecimento de grupos funcionais ácidos e presença de alguns grupos funcionais característicos de estruturas aromáticas, mais difíceis de degradar, assim como silicatos devido a presença de cinzas, notando-se também a presença de poros com o aumento da temperatura de pirólise.

Os resultados obtidos neste trabalho, indicam que a utilização de resíduos de bagaço de cana-de-açúcar e de palha de milho para produção de biochar a partir de pirólise, e posterior modificação química com íons Fe(III) podem levar a produção de um adsorvente de baixo custo e alta eficiência para a remoção de íons As(III) presentes em soluções aquosas ácidas.

REFERENCIAS

ALLOWAY, B.J.; Heavy metal in soils. 2ª ed. New York, John Wiley & Sons, 1993. 339p.

AMONETTE, J.E., JOSEPH, S. IN LEHMANN J., JOSEPH, S. Biochar for Environmental Management, 33 – 52, 2009.

ARMIENTA et al.; Environmental behavior of metals from tailings in shallow rivers: Taxco, central Mexico, Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, **Section B-Applied Earth Science**, 113, pp B76-B82, 2004.

AZIZIAN, S., 2004, Kinetic models of sorption: a theoretical analyis, journal of collodial and interface science, v. 276, pp. 47-52.

BARROW C. J., "Biochar: Potential for countering land degradation and for improving agriculture, " Applied Geography, vol. 34, pp. 21-28, May, 2012.

BELGACEM MN, GANDINI A. 2008. Monomers, polymers and composites from renewable resources. 1st ed. Kidlington (UK).

B.K. Mandal, K.T. Suzuki, Arsenic round the world: a review, Talanta 58 (1) (2002) 201e235.

BURGI, R. Produção de bagaço de cana-de-açúcar auto-hidrolisado e avaliação do seu valor nutritivo para ruminantes, 1985. Piracicaba-SP, 61p ESALQ/USP.

CALVELO, P.R., CAMPS A.J., AITKENHEAD, M., HEDLEY, R., KAAL, W., PARDO L.M., MACÍAS, F., HINDMARSH, J., MACIÁ-AGULLÓ, J.A. Contribution to characterization of biochar to estimate the labile fraction of carbon. Organic Geochemistry, 42(11),1331-1342, 2011.

CHAN, K.Y.; XU, Z.H. Biochar: nutrient properties and their enhancement. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Ed.). Biochar for environmental management science and technology. London: Earthscan, 2009. p. 67–84.

LIZHU CHEN A, B, LAILI WANG C, XIONGYING WU D, XUEMEI DING a, b, A process-level water conservation and pollution control performance evaluation tool of cleaner production technology in textile industry.. China., 2017.

COELHO, G. F. et al. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos Agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. *Journal of Agronomic Sciences, Umuarama*, v. 3, n. esp, p. 291-317, 2014.

DEPEC – (Departamento de Pesquisas e Estudos Econômicos) 2017. Produção de cana-de-açúcar no Brasil.

DOMINGUES, M. T., BUENO, C. C., WATANABE, C.H., FRACETO, L.F., LOYOLA, C., CROWLEY, D., ROSA, A. H., Polymeric alginate microspheres containing biochar to immobilize phosphate ions. Chemical Engiineering Transactions, 37, 109-114, 2014.

EMBRAPA, "Fertilidade de solos," Embrapa - Milho e Sorgo, J. C. Cruz, ed., Sistemas de Produção, 2006.

FAROOQ, U.; KOZINSKI, J. A.; KHAN, M. A.; AATHAR, M. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recente literature. Bioresource Technology, v. 101, p 5043-5053, 2010.

FU, G.; BUTLER, D; KHU, S. The impact of new developments on river water quality from an integrated system modelling perspective. Science of total Environment, v. 407, p. 1257-1267, 2009.

GERENTE, C., LEE, V.K.C., LE CLOIREC, P., MCKAY, G. 2007. Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption - Mechanisms and models review. Crit. Rev. Env. Sci. Tec, 37(1), 41-127.

HADOUN, H., SADAOUI, Z., SOUAMI, N., SAHEL D., TOUMERT I. Characterization of mesoporous carbon prepared from date stems by H3PO4 chemical activation. Applied Surface Science, 280, 1–7, 2013

HO, Y.S., McKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451–465, 1999.

INYANG, Mandu; GAO, Bin; YAO, Ying; XUE, Yengwen; ZIMMERMAN, Andrew; PULLAMMANAPPALLIL, Pratap; CAO, Xinde. Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass. Bioresource Technology. v.110, n.1, p.50-56, abr. 2012.

KRISHNAN, K. A. SREEJALEKSHMIM, K. G; BAIJU, R. S. Nickel(II) adsorption onto biomass based activated carbon obtained from sugarcane bagasse pith. Bioresource Technology. v.102, n.22, p.10239-10247, nov. 2011.

LAZARIDIS, N. K.; HOURZEMANOGLOU, A.; MATIS, K. A. Flotation of metalloaded clay anion exchangers. Part II: the case of arsenates. Chemosphere 2002, 47, 319 – 324

LAIRD, D. P. FLEMING, B. WANG, R. HORTON, AND D. KARLEN, “Biochar impact on nutrient leaching from a Midwestern agricultural soil, ” Geoderma, vol. 158, no. 3-4, pp. 436-442, Sep 15, 2010.

LEHMANN, J. A handful of carbon, Nature, 447, 143–144, 2007.

LEHMANN J., JOSEPH S. Biochar for Environmental Management: Science and Technology, ED. IBI Board members, 1-12, 2009.

LEHMANN J., M. C. et al. “Biochar effects on soil biota - A review, ” Soil Biology & Biochemistry, vol. 43, no. 9, pp. 1812-1836, Sep, 2011.

LITTER, M.; et al.; Formas presentes de arsénico en agua y suelo. En: IBEROARSEN, Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana, J. BUNDUSCHUH, A.P. CARRERA, M. LITTER (Eds.), Editado por CYTED, Argentina, ISBN: 13 978-84-96023-61-1, pp 5-32, 2008.

LOFFREDO, E.; SENESI, N. Sorption and release of endocrine disruptor compounds onto/from surface and deep horizons of two sand soils. **Developments in Soil Science**, v. 28A, p. 143-159, 2002.

MANNING, B.A.; GOLDBERG, Y.N.; Adsorption and stability of arsenic (III) at the clay mineral-water interface. Enviromental Science and Technology, v. 31 (7), p. 2005-2011, 1997.

MCKAY, G. Use of Adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters. CRC Press, Florida, USA, 1996. NASCIMENTO, M.; SOARES, P. S.M.; SOUZA, V. P. Adsorption of heavy metal cations using coal fly ash modified by hydrothermal method. Fuel. v. 88, p. 1714–1719, 2009.

MELO, D. Q. et al. Adsorption Equilibria of Cu2+, Zn2+, and Cd2+ on EDTA-Functionalized Silica Spheres. Journal of Chemical Engineering Data, n. 58, v. 3, p. 798-806, 1 mar. 2013. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/je3013364>. Acesso em: 2 set. 2013.

MENON, V.; RAO, M. Trends in bioconversion of lingocellulose: Biofuels, platform chemical & biorefinery concept. Progress in energy and combustion science, p: 1-29, 2012.

MING ZHANG et al, Preparation and characterization of a novel magnetic biochar for arsenic removal. Florida 2013, United State.

MEYER P. And introduction to Arsenic adsorbents, WC&P Internatonal (water Conditioning & Purification magazine) march 2005, pag 52 to 56.

MOHAN, D.; SARSWAT, A.; OK, Y. S.; PITTMAN JR, C. U. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – A critical review. Bioresource Technology, v. 160, p. 191-202, 5// 2014. ISSN 0960-8524.

MOHAN, D. PITTMAN JR., C.U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents. A critical review. *Journal of Hazardous Material*, v. 142, n. 1-2, p. 1-53, Ago. 2007.

MORTIMER, R. G. Physical Chemistry. Redwoo d City, CA.Th e Benjamin/Cummings , Inc., 1993.

MORRISON, G.M.P.; BATLEY, G.E.; FLORENCE, T.M.; Metal speciation and toxicity. Chemistry Britannica, v. 25, p.791, 1989.

MOZETO, A.A.; JARDIM, W.F. A Química Ambiental no Brasil. Química. Nova, vol. 25, p. 7-11, 2002.

NAQVI, et al.; Toxicity and metabolism of arsenic in vertebrates", em Nriagu, J.O. (ed.), Arsenic in the Environment, Part II: Human Health and Ecosystem Effects, John Wiley & Sons, Inc, NY, pp. 55-91, 1994.

NASCIMENTO R. F., LIMA A. C.A., VIDA. B.C., MELO Q. D., RAULINO C. S.G., . **Adsorção**: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 1 ed. Fortaleza: UFC, 2014.

NASSAR, M.M.; EL-GEUNDI, M.S.; Comparative cost of color removal from textile effluent using natural adsorbents, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v.50, p. 257-264, 1991.

PÉREZ, S., MAZEAU, K. Polysaccharides Structural Diversity and Functional Versatility Second Edition, Chapter 2 Conformations, Structures, and Morphologies of Celluloses, CRC Press, 2005.

REED, B. E.; MATSUMOTO, M. R. Modeling Cadmium Adsorption by Activated Carbon Using the Langmuir and Freundlich Isotherm Expressions. Separation Science and Technology, v.28, 2179 –2195, 1993.

RODRIGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Textual and chemical characterization of microporous carbons. Advances in colloid and interface science, Seattle, v, 76/77, p. 271, July 1998.

ROMÃO, et al.; Tangential flow ultrafiltration: an alternative methodology for determination of complexation parameters in organic matter from waters and soils samples from Brazilian regions. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 375, p. 1097-1100, 2003.

ÖZACAR, M. SENGIL, I.A.; TÜRKMENLER, H. Equilibrium and kinetic data, and adsorption mechanism for adsorption of lead onto valonia tannin resin. *Chemical Engineering Journal*, v. 143, n. 1-3, p.32-42, Set. 2008.

ÖZKAYA, B. Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 129, p. 158–163, 2006.

ROCHA, J.C.; ROSA, A.H.; CARDOSO, A.A.; **Introdução à Química Ambiental**. Porto Alegre: BOOKMAN, 2004. 151 p.

ROMERO F.M., ARMIENTA M.A., CARRILLO-CHAVEZ A., Arsenic Sorption by Carbonate-Rich Aquifer Material, a Control on Arsenic Mobility at Zimapán, Mexico, **Archives of Environmental Contamination and Toxicology,** v. 47(1), p 1-13, 2004.
ROSA, A.H.; ROCHA, J.C.; BURBA, P.; Extraction and exchange behavior of metal species in therapeutically applied peat. **Talanta**, v. 58, p.969-978, 2002.

ROSA, A.H.; ROCHA, J.C.; FURLAN, M.; Substâncias húmicas de turfa: estudo dos parâmetros que influenciam no processo de extração alcalina. **Química Nova**, v. 23 (4), p. 472-476, 2000a.

ROSA, A.H.; ROCHA, J.C.; SAREGENTINI JR, É.; A flow procedure for extraction and fractionation of the humic substances from soils. In: SWIFT, R.S.; SPARK, K.M. (eds.) **Understanding and managing organic matter in soils, sediments and waters**, New York, 2001, pp.41-46.

ROSA, A.H. et al. Multimethod study of the degree of humification of humic substances extracted from different tropical soil profiles in Brazil's Amzonian region. **Geoderma**, v. 127, p. 1-10, 2005a.

SADIQ, M.; Arsenic Chemistry in soils: an overview of thermodynamic predictions and field observations, Water, Air and Soil Pollution, v. 93, p. 117- 136, 1995.

SAMSURI, A. W.; SADEGH-ZADEH, F.; SEH-BARDAN, B. J. Adsorption of As(III) and As(V) by Fe coated biochars and biochars produced from empty fruit bunch and rice husk. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 1, n. 4, p. 981-988, 12// 2013. ISSN 2213-3437.

SEYYED ALI NOORHOSSEINI a, □, Mohammad Sadegh Allahyari b , Christos A. Damalas c, □, Sina Siavash Moghaddam

SUNDAR, A.H. FAIRLAMB, M. BOELAERT, A. PICADO, Arsenic exposure and outcomes of antimonial treatment in visceral leishmaniasis patients in Bihar, India: a retrospective cohort study, PLoS Negl. Trop. Dis. 9 (3) (2015) e0003518.

SHARMA, V. K.; SOHN, M. Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation. Environment International, v. 35, n. 4, p. 743-759, 5// 2009. ISSN 0160-4120.

SILVA, V.L.M.M., GOMES W.C., ALSINA, O.L.S. Utilização do bagaço de cana de açúcar como biomassa adsorvente na adsorção de poluentes orgânicos, Revista Eletrônica de Materiais e Processos, 2, 27-32, 2007.

SMEDLEY, P.L.; KINNIBURGH, D.G.; A Review of the Source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, Applied Geochemistry, v.17, p. 517- 568, 2002.

SODRÉ, F.F.; et al.; Origem e destino de interferentes endócrinos em águas naturais. Caderno Temático, v. 6, IQ-UNICAMP, 2007b.

SOUSA, F. W.; MOREIRA, S. A.; OLIVEIRA, A. G.; CAVALCANTE, R. M.; NASCIMENTO, R. F.; ROSA, M. F. Uso da casca de coco verde como adsorvente na remoção de metais tóxicos. Química Nova 2007, 30, 1153 – 1157.

SPARKS, D, L, **Environmental Soil Chemistry**, Academic Press, New York, 1995, 345 p.

THORNTON, I.; Sources and Pathways of arsenic in the geochemical environment: health implications", In: APPLETON, J.D.; FUGE R.; MCCALL, G.J.H. (eds.), Environmental geochemistry and Health, Geological Society Special Publ., 113, p. 153-161, 1996.

VAN VINH, N.; ZAFAR, M.; BEHERA, S. K.; PARK, H. S. Arsenic(III) removal from aqueous solution by raw and zinc-loaded pine cone biochar: equilibrium, kinetics, and

thermodynamics studies. International Journal of Environmental Science and Technology, v. 12, n. 4, p. 1283-1294, 2015// 2015. ISSN 1735-2630.

VICENTE et al. Bioavailability of heavy metals monitoring water, sediments and fish species from a polluted estuary Journal of Hazardous Materials, v.162(2-3), p. 823-836, 2009.

VITHANAGE, M.; HERATH, I.; JOSEPH, S.; BUNDSCHUH, J.; BOLAN, N.; OK, Y. S.; KIRKHAM, M. B.; RINKLEBE, J. Interaction of arsenic with biochar in soil and water: A critical review. Carbon, v. 113, p. 219-230, 3// 2017. ISSN 0008-6223.

VITALI, L.; LARANJEIRA, M.C.M.; FÁVERE, V.T.; GONÇALVES, N. S. Microencapsulação do agente quelante sulfoxina em microesferas de quitosana preparadas por spray drying como novo adsorvente para íons metálicos. Química Nova. v. 31, p. 1400-1404, 2008.

VOLESKY, B. Sorption and biosorption. Quebec: BV-Sorbex, St. Lambert, 2004, 326 p.

WANG, D.J., ZHANG, W., HAO, X.Z., ZHOU, D.M. Transport of Biochar Particles in Saturated Granular Media: Effects of Pyrolysis Temperature and Particle Size. Environmental science and technology, 47, 821 -828, 2013.

WANG S., GAO B., ZIMMERMAN A.R., LI Y., MA L., HARRIS W.G., MIGLIACCIO K.W., Renoval of arsenic by magntic biochar prepared from pinewood and natural hematic. 2015

WANG, W-X, RAINBOW; P S. Comparative approaches to understand metal bioaccumulation in aquatic animals. Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology, v. 148(4), p. 315-323, 2008.

Y. CHEN, J.H. GRAZIANO, F. PARVEZ, M. LIU, V. SLAVKOVICH, T. KALRA, M. ARGOS, T. ISLAM, A. AHMED, M. RAKIBUZ-ZAMAN, R. HASAN, G. SARWAR, D. LEVY, A. VAN GEEN, H. AHSAN, Arsenic exposure from drinking water and mortality from cardiovascular disease in Bangladesh: prospective cohort study, BMJ 342 (2011).

YANG, H., YAN, R., CHEN, H., ZHENG, C., LEE, D.H., LIANG, D.T. In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin. Energy Fuels, 20, 388–393, 2006.

YAO, Y., GAO, B., INYANG, M., ZIMMERMAN, A.R., CAO, X.D., PULLAMMANAPPALLIL, P., YANG, L.Y. 2011. Removal of phosphate from aqueous solution by biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings. J. Hazard. Mater., 190(1-3), 501-507.

YUAN, J., XU, R., ZHANG, H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperature. Bioresource Technology, 102(3), 3488-3497. 2011

ZHONG, LIN-XIN.; PENG, XIN-WEN; YANG, DONG; SUN, RUN-CANG. Adsorption of Heavy Metals by a Porous Bioadsorbent from Lignocellulosic Biomass Reconstructed in

an Ionic Liquid. Journal of Agricultural and Food Chemistry. v.60, n.20, p.5621-5628, mai. 2012.