

**ANGIE PAOLA SANTACRUZ SALAS**

**REAPROVEITAMENTO DE BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR PARA A  
REMOÇÃO DE MERCÚRIO EM SOLUÇÕES AQUOSAS**

Sorocaba

2023

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em

*ciências  
ambientais*

**ANGIE PAOLA SANTACRUZ SALAS**

**REAPROVEITAMENTO DE BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR PARA A  
REMOÇÃO DE MERCÚRIO EM SOLUÇÕES AQUOSAS**

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. Dra. Maria Lúcia Pereira Antunes da Silva

Coorientador: Prof. Dr. André Henrique Rosa

Sorocaba

2023

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em

ciências  
ambientais



S161r Salas, Angie Paola Santacruz  
Reaproveitamento de bagaço de cana de açúcar para a remoção de mercúrio em soluções aquosas / Angie Paola Santacruz Salas. -- Sorocaba, 2022  
93 p. : il., tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba  
Orientadora: Maria Lúcia Pereira Antunes  
Coorientador: André Henrique Rosa

1. Adsorção. 2. Plasma de baixa temperatura. 3. Mercúrio. 4. Bagaço de cana. 5. Biochar. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

**ATA DA DEFESA EM SESSÃO FECHADA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ANGIE PAOLA SANTACRUZ SALAS, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS, DO INSTITUTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA - CÂMPUS DE SOROCABA.**

Aos 27 dias do mês de fevereiro do ano de 2023, às 10:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de ANGIE PAOLA SANTACRUZ SALAS, intitulada **Reaproveitamento de Bagaço de Cana de Açúcar para a Remoção de Mercúrio em Soluções Aquosas**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. MARIA LUCIA PEREIRA ANTUNES SILVA (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia Ambiental / Instituto de Ciencia e Tecnologia Campus de Sorocaba Unesp, Professora Associada ELIDIANE CIPRIANO RANGEL (Participação Virtual) do(a) Engenharia de Controle e Automação / Instituto de Ciencia e Tecnologia - Campus de Sorocaba - Unesp, Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. DANIELE FRASCARELI (Participação Virtual) do(a) FATEC/Tatuí. Após a exposição pela mestrande e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, a discente recebeu o conceito final: APROVADA. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.



Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. MARIA LUCIA PEREIRA ANTUNES SILVA

Dedico este trabalho a minha família e amigos, em especial a minha mãe pelo apoio incondicional, exemplo, paciência e carinho durante todo este tempo.

## AGRADECIMENTOS

A meus pais por sempre estar para mim em cada momento da minha vida, guiando-me e apoiando-me. Agradeço sua confiança, dedicação e amor incondicional, vocês são o motor para continuar sonhando e cumprindo novas metas.

A professora Dra. Malu por confiar desde um primeiro momento em mim, um agradecimento enorme por sempre estar quando eu precisei, por sua orientação, paciência e apoio durante esses anos.

A toda minha família por sempre ter uma palavra de carinho e conforto, em especial a minha avó Teresita porque seu amor me deu a força que precisava nos momentos difíceis.

A meus avós Rosario e Javier e a meu tio Felipe porque sei que desde o céu me acompanharam e guiaram para tomar as melhores decisões, vocês sempre serão um exemplo para mim.

A professor Dr. André e a professora Dra. Elidiane por acreditar neste projeto e por toda sua atenção e ajuda desde o primeiro momento.

A Dra. Claudinha por ser um exemplo como profissional e uma excepcional amiga, agradeço tudo o que você me ensinou, o qual foi imprescindível para a realização deste trabalho.

A Dra Dani Frascareli pelas orientações e sugestões para a realização da pesquisa.

A meu amigo Santiago, por ter me impulsado a sonhar em grande e por sempre estar motivando-me para continuar este caminho.

Um agradecimento especial aos meninos de IC Pedro, Julia e Ana, foram uma parte fundamental para concluir esta pesquisa.

A meus amigos de laboratório Rafa, Ju, João, Kaique, João Paulo e em especial ao David e a Maura por sua amizade, companheirismo e pelo grande auxílio para a realização dos experimentos.

A meus amigos Gaby, Natha, Julian, Jessica, Lina, Agna, Daniela, Juan José, Mateo, David, Raphael, Claudia, Valentina, Zahia e Luci, pelo apoio e amizade ao longo deste processo.

Ao pessoal da FATEC, os professores Dra. Luciana, Dr Dorigão e Dra.Silvia, e a meus amigos Cesar, Larissa, Miguel e Felipe, sem sua ajuda e amizade esta experiência não tivesse sido a mesma.

Ao Professor Dr. Nilson pelo apoio com o projeto da FINEP processo 080/2021.

A Cristian pelo apoio e carinho foi muito importante para terminar este caminho.

A “Fundación CEIBA” (Colômbia) em parceria com a “Gobernación de Nariño” (Colômbia) pela concessão da bolsa de que me permitiu cumprir com este trabalho e viver este sonho.

À Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, campus de Sorocaba e ao Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais, seus professores, a direção e a administração, em especial a Lilian e ao Carlos por sempre me auxiliar quando precisei sua ajuda.

Ao Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec), Laboratório de Química Ambiental e Análise Ambientais e ao Laboratório da NATEL (Núcleo de Automação de Tecnologias Limpas) pelo fornecimento das condições técnicas para o desenvolvimento deste trabalho.

A todos aqueles que fazem parte da minha vida e que contribuíram para a realização deste trabalho, pois, direta ou indiretamente, tiveram um papel fundamental na construção dessa história.

“Um cientista em seu laboratório não é um mero técnico: ele também é uma criança que enfrenta fenômenos naturais que o impressionam como se fossem contos de fadas”

Marie Curie

## RESUMO

A adsorção de íons metálicos com resíduos agroindustriais tem mostrado resultados promissores na remediação de águas contaminadas. Não obstante, a porcentagem de remoção depende das propriedades do adsorvente, pelo que é necessário a aplicação de técnicas que melhorem suas características. Neste sentido, o tratamento com plasma é uma tecnologia propícia para modificar a superfície dos materiais tanto física como quimicamente. Por conseguinte, o presente estudo tem como intuito investigar a eficiência de remoção do mercúrio de soluções aquosas utilizando bagaço de cana de açúcar tratado pela técnica de plasma. Para isso, a biomassa bruta e pirolisada a uma temperatura de 300°C (biochar), foi tratada em um reator de plasma de baixa temperatura, utilizando hexafluoreto de enxofre (SF<sub>6</sub>) como gás de trabalho. Foram estudados três tempos de tratamento (2, 30 e 60 min) com três potências fixas (80, 190 e 300 W); e uma pressão de trabalho de 16 Pa. Os efeitos das modificações foram avaliados pelas seguintes técnicas: microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS/MEV) e infravermelho por transformação de Fourier (FTIR). Foi realizado um estudo comparativo da porcentagem de remoção de mercúrio com os adsorventes obtidos e avaliado o pH de carga zero na faixa de 2 a 12. Posteriormente foi realizado um desenho experimental aplicando a metodologia de superfície de resposta para definir o melhor adsorvente e as melhores características para o estudo de cinética e de isotermas de adsorção. Os resultados das caracterizações indicam algumas alterações nas estruturas dos materiais, relacionadas principalmente com o aumento da porosidade. Além disso, foi possível confirmar a incorporação do flúor em todos os adsorventes, mas o enxofre só foi detectado em algumas amostras. Os espectros do FTIR confirmaram a presença destes elementos, ressaltando as bandas CF e SO. O adsorvente que teve um melhor efeito do tratamento com plasma para a remoção de mercúrio foi o bagaço de cana de açúcar tratado com uma potência de 300 W durante 60 min, com uma porcentagem de remoção de um 83,67% em comparação ao bagaço de cana de açúcar sem tratamento que foi de 57,95%. O mecanismo de adsorção apresenta comportamento tanto físico como químico, mas destaca-se a quimissorção. O modelo de Freundlich teve um melhor ajuste aos dados experimentais com um R<sup>2</sup> de 0,98. Como conclusão final pode-se dizer que a tecnologia a plasma tem a capacidade de melhorar tanto as características físicas como químicas do adsorvente de bagaço de cana de açúcar.

**Palavras chave:** Adsorção, Tratamento a plasma, mercúrio, flúor, mineração de ouro, bagaço de cana de açúcar, biochar.

## ABSTRACT

The adsorption of metal ions with agroindustrial residues has shown promising results in the remediation of contaminated water. However, the percentage of removal depends on the properties of the adsorbent, so it is necessary to apply techniques to improve its characteristics. In this sense, plasma treatment is a suitable technology to modify the surface of the materials both physically and chemically. Therefore, the present study aims to investigate the efficiency of mercury removal from aqueous solutions using sugarcane bagasse treated by plasma technique. For this purpose, raw and pyrolyzed biomass at a temperature of 300°C (biochar), was treated in a low temperature plasma reactor using sulfur hexafluoride (SF<sub>6</sub>) as a working gas. Three treatment times (2, 30 and 60 min) with three fixed powers (80, 190 and 300 W); and a working pressure of 16 Pa were studied. The effects of the modifications were evaluated by the following techniques: scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS/SEM) and Fourier transform infrared (FTIR). A comparative study of the percentage removal of mercury was carried out, for the obtained adsorbents and The point of zero charge was evaluated in the range of 2 to 12. Subsequently, an experimental design was carried out applying the response surface methodology to define the best adsorbent and the best characteristics for the study of kinetics and adsorption isotherms. The results of the characterizations indicate some alterations in the structures of the materials, mainly related to the increase in porosity. Furthermore, it was possible to confirm the incorporation of fluoride in all adsorbents, but sulfur was only detected in some samples. The FTIR spectra confirmed the presence of these elements, highlighting the CF and SO bands. The adsorbent that had a better effect of plasma treatment for mercury removal was the sugar cane bagasse treated with a power of 300 W for 60 min, with a removal percentage of 83.67% compared to the untreated sugar cane bagasse that was 57.95%. The adsorption mechanism shows both physical and chemical behavior, but chemisorption stands out. The Freundlich model had a better fit to the experimental data with an R<sup>2</sup> of 0.98. As conclusion, it can be said that the plasma technology has the ability to improve both the physical and chemical characteristics of the sugarcane bagasse adsorbent.

**Keywords:** Adsorption, Plasma treatment, mercury, fluoride, gold mining, sugarcane bagasse, biochar.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Orçamento global de Hg para o ano 2018.....	22
<b>Figura 2</b> - Classificação de tecnologias para remoção de Hg de gases de combustão. ....	27
<b>Figura 3</b> - Classificação de tecnologias para remoção de Hg de soluções aquosas.....	28
<b>Figura 4</b> - Mecanismos de adsorção propostos pelo modelo de isoterma de Langmuir. ....	33
<b>Figura 5</b> - Propriedades e atuação potencializada do biochar .....	38
<b>Figura 6</b> - Esquema da modificação de biochar pela técnica de plasma.....	42
<b>Figura 7</b> – Reator de plasma. A) Representação esquemática do sistema de tratamento a plasma B) Fotografia do reator de plasma utilizado neste trabalho.....	44
<b>Figura 8</b> - Micrografia de elétrons secundários do SB bruto e tratado a plasma com diferentes tempos de exposição e potências do sinal de excitação. A) SB bruto; B) SB 80 W 2 min; C) SB 190 W 2 min; D) SB 300 W 2 min; E) SB 80 W 30 min; F) SB 190 W 30 min; G) SB ...	56
<b>Figura 9</b> - Micrografia de elétrons secundários do SBB bruto e tratado a plasma com diferentes tempos de exposição e potências do sinal de excitação. A) SBB bruto; B) SBB 80 W 2 min; C) SBB 190 W 2 min; D) SBB 300 W 2 min; E) SBB 80 W 30 min; F) SBB 190 W 30 min; G) SBB 300 W 30 min; H) SBB 80 W 60 min; I) SBB 190 W 60 min; J) SBB 300 W 60 min.....	57
<b>Figura 10</b> - Gráfico de barras dos principais elementos encontrados nos adsorventes. A) Porcentagem de carbono nos adsorventes de SB. B) Porcentagem de carbono nos adsorventes de SBB. C) Porcentagem de oxigênio nos adsorventes de SB. D) Porcentagem de oxigênio nos adsorventes de SBB. C) Porcentagem de flúor nos adsorventes de SB. D) Porcentagem de flúor nos adsorventes de SBB.....	60
<b>Figura 11</b> - Micrografias das amostras que apresentaram enxofre. A) SB 80 W 2 min; B) SB 80 W 30 min; C) SBB 300 W 60 min .....	63
<b>Figura 12</b> - . Espectros de transmissão FTIR do SB bruto e modificado. A) Espectro completo no comprimento de onda de 500 a 4000 cm <sup>-1</sup> ; B) Destaque da região onde estão presentes a maiorias dos grupos funcionais que contém flúor e enxofre.....	65
<b>Figura 13</b> - Espectros de transmissão FTIR do biochar bruto e modificado. A) Espectro completo no comprimento de onda de 500 a 4000 cm <sup>-1</sup> ; B) Destaque da região onde estão presentes a maiorias dos grupos funcionais que contém flúor e enxofre.....	66
<b>Figura 14</b> - Capacidade de remoção dos adsorventes feitos com SB .....	69
<b>Figura 15</b> - Probabilidade normal dos adsorventes de SB .....	70

<b>Figura 16</b> - Gráfico de Pareto dos adsorventes do SB .....	71
<b>Figura 17</b> - Modelo 3D de resposta da superfície no SB da % de remoção vs tempo de tratamento vs pH.....	72
<b>Figura 18</b> - Superfície de resposta no SB da % de remoção vs tempo de tratamento vs potência .....	73
<b>Figura 19</b> - Gráfico do pH de ponto de carga zero .....	74
<b>Figura 20</b> - Modelos cinéticos de adsorção de Hg (II) em soluções aquosas por adsorvente tratado com plasma. A) Modelo cinético de pseudo primeira ordem. B) Modelo cinético de pseudo segunda ordem. ....	76
<b>Figura 21</b> - A) Isoterma de adsorção. B) Modelo linearizado de Langmuir. C) Modelo linearizado de Freundlich.....	77

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Tecnologias pesquisadas para a remoção de Hg .....	26
<b>Tabela 2</b> - Fatores que afetam o equilíbrio de adsorção de metais .....	31
<b>Tabela 3</b> - Tipos de adsorventes baseados em carbono.....	35
<b>Tabela 4</b> - Condições estudadas no tratamento.....	46
<b>Tabela 5</b> - Variáveis estudadas no desenho experimental.....	50
<b>Tabela 6</b> - Análise semi-quantitativa da composição química elementar da superfície das amostras do biochar pela técnica EDS .....	59
<b>Tabela 7</b> - Resultados do estudo de adsorção de mercúrio para todos os adsorventes obtidos.....	68

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

°C	= Graus centígrados
-SH	= Sulfidrina
ASGM	= Mineração artesanal de ouro em pequena escala
Au	= Ouro
C	= Carbono
cm	= Centímetros
cm <sup>3</sup>	= Centímetros cúbicos
EDS	= Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X
DRX	= Difrátômetro de Raios X
F	= Flúor
FTIR	= Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier
g	= Gramas
h	= Horas
Hg	= Mercúrio
K	= Potássio
KBr	= Brometo de potássio
kV	= Quilovolts
L	= Litros
MA	= Mega ampere
M <sub>f</sub>	= Massa final de material pirolisado
MEV	= Microscopia Eletrônica de Barrido
MeHg	= Metil mercúrio
min	= min
M <sub>i</sub>	= Massa inicial da biomassa
mm	= Milímetros
N	= Nitrogênio
O	= Oxigênio
OMS	= Organização Mundial da Saúde
Pa	= Pascal
Pd	= Paládio
PPO	= Modelo pseudo-primeira ordem

PSO	= Modelo pseudo-segunda ordem
PTE	= Elementos potencialmente tóxicos
R	= Rendimento de produção
rpm	= Revoluções por minutos
S	= Enxofre
Si	= Silício
SB	= Bagaço de cana
SBB	= Biochar de bagaço de cana
SF <sub>6</sub>	= Hexafluoreto de enxofre
SNC	= Sistema Nervoso Central
t	= Toneladas
W	= Watts

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>14</b>
<b>2 OBJETIVOS</b>	<b>17</b>
2.1 OBJETIVO GERAL	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>18</b>
3.1 A MINERAÇÃO DE OURO	18
3.1.1 PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE OURO – AMALGAMAÇÃO	19
3.1.2 A PROBLEMÁTICA AMBIENTAL DA MINERAÇÃO DE OURO	20
3.2 MERCÚRIO	20
3.2.1 IMPACTOS AMBIENTAIS DO MERCÚRIO	23
3.2.2 IMPACTOS NA SAÚDE HUMANA DO MERCÚRIO	23
3.1.4 CONVENÇÃO DE MINAMATA	25
3.2.3 TRATAMENTOS CONVENCIONAIS	25
3.3 PROCESSO DE ADSORÇÃO	28
3.3.1 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO – ISOTHERMAS DE ADSORÇÃO	30
3.3.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	34
3.4 TECNOLOGIA DE PLASMA	38
3.4.1 A TECNOLOGIA DE PLASMA NA ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES	40
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>42</b>
4.1 PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES	42
4.2 MODIFICAÇÃO COM PLASMA	43
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	46
4.3.1 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (MEV/EDS)	47
4.3.2 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	47

<b>4.4 ESTUDO DE ADSORÇÃO DE MERCÚRIO</b>	<b>48</b>
4.4.1 ESTUDO DA PORCENTAGEM DE ADSORÇÃO DE MERCÚRIO PARA OS ADSORVEDORES OBTIDOS	48
4.4.2 DESENHO EXPERIMENTAL E MÉTODO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA	49
4.4.3 PONTO DE CARGA ZERO ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ )	50
4.3.6 ESTUDO DE ADSORÇÃO DE MERCÚRIO ( $\text{Hg(II)}$ ) PARA O MELHOR ADSORVENTE	51
<b><u>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</u></b>	<b><u>54</u></b>
<b>5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES</b>	<b>54</b>
5.1.1 RENDIMENTO MÁSSICO DA PRODUÇÃO DO BIOCHAR	54
5.1.2 CARACTERIZAÇÕES DOS ADSORVENTES POR MEV – EDS	55
5.1.3 CARACTERIZAÇÕES DOS ADSORVENTES POR FTIR	64
<b>5.2 ESTUDO DE ADSORÇÃO DE MERCÚRIO</b>	<b>67</b>
5.2.1 ESTUDO DA PORCENTAGEM DE ADSORÇÃO DE MERCÚRIO PARA OS ADSORVENTES OBTIDOS	67
5.2.2 DESENHO EXPERIMENTAL E MÉTODO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (RSM)	70
5.2.3 PONTO DE CARGA ZERO ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ )	74
5.2.4 ESTUDO DE ADSORÇÃO DE MERCÚRIO ( $\text{Hg(II)}$ ) PARA O MELHOR ADSORVENTE	75
<b><u>6 CONCLUSSÕES</u></b>	<b><u>79</u></b>
<b><u>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u></b>	<b><u>81</u></b>

## 1 INTRODUÇÃO

A mineração artesanal de ouro em pequena escala (ASGM, siglas em inglês de “**Artisanal and small-scale gold mining**”) é a responsável por aproximadamente 20% do ouro do mundo, além de ser uma importante fonte de ingressos econômicos para as comunidades rurais (MANTEY et al., 2020; RAKOTONDRABE et al., 2018). No entanto, essa atividade é uma ameaça potencial para o ambiente natural, devido aos impactos negativos como erosão e mudanças no uso do solo, destruição de ecossistemas, geração de resíduos e poluição do ar, água e solo (FAGBENRO et al., 2021).

Entre as maiores problemáticas ambientais ocasionadas por esta atividade econômica destaca-se a liberação de substâncias tóxicas como o mercúrio. De fato a ASGM é a responsável por aproximadamente 38% das emissões globais de Hg, sendo considerada a principal fonte antropogênica de mercúrio no mundo (VÉLEZ-TORRES; VANEGAS, 2022). Este metal é um oligoelemento potencialmente nocivo e um dos principais produtos químicos de preocupação da Organização Mundial da Saúde (OMS). Devido a sua capacidade de bioacumulação e biomagnificação ao longo da cadeia alimentar, somado ao seu alto potencial de neurotoxicidade e teratogenicidade, que pode provocar graves riscos à saúde humana e à biota aquática (DA SILVA MONTES et al., 2022; GYAMFI et al., 2021; MARRUGO-MADRID et al., 2022).

Esta situação afeta diretamente a vários países do mundo, por exemplo a Colômbia, é o terceiro maior produtor de ouro da América Latina, com uma produção média anual de 57,5 t, das quais só 13% vem do setor formal (VÉLEZ-TORRES; VANEGAS, 2022). Esse país utiliza aproximadamente 200 t de Hg anualmente para a mineração de ouro, gerando emissões entre 30 a 70 t, sendo considerado como o terceiro maior país poluidor de mercúrio no mundo e o primeiro per capita (SALAZAR-CAMACHO et al., 2022).

Existem vários métodos físicos, químicos e biológicos que têm sido utilizados para a remoção de íons de Hg de soluções aquosa como a separação por membrana, osmose reversas, precipitação química, oxidação eletroquímica, troca iônica, adsorção, entre outros (SINGH et al., 2021). Porém, muitos desses tratamentos requerem altos investimentos, altos custos operacionais e, na maioria das vezes apresentam baixa eficiência para cumprir com as regulações internacionais (LICONA-AGUILAR et al., 2022).

Em particular, a adsorção tem se destacado em relação aos tratamentos convencionais por ser uma técnica mais simples, rápida, eficaz e econômica, posto que diferentes tipos de

materiais podem ser usados como adsorventes (SHAHABI NEJAD; SHEIBANI, 2022). Os resíduos agrícolas, por exemplo, são materiais promissores nesta área devido a suas características ecológicas, baixo custo, alta capacidade de adsorção, fácil regeneração e disponibilidade (SUN; WEN; YAN, 2018).

O bagaço de cana de açúcar (SB siglas em inglês para “sugarcane bagasse”) é um resíduo produzido em grande escala pela indústria açucareira. Esse resíduo é composto principalmente por celulose (42%), hemicelulose (25%), lignina (20%) e sílica. Possui sítios de ligação que são capazes de captar íons metálicos, posicionando-o, desta maneira, como um adsorvente favorável de baixo custo (BAI et al., 2022; KULKARNI et al., 2022). Diversas pesquisas têm avaliado o potencial do SB para a remoção de íons metálicos em soluções aquosas (BAI et al., 2022; EZEONUEGBU et al., 2021; HARRIPERSADTH et al., 2020; KULKARNI et al., 2022; LICONA-AGUILAR et al., 2022). Muitos destes estudos realizam modificações sobre a biomassa bruta, com a finalidade de melhorar as propriedades físico-químicas do material e assim proporcionar uma eficiência de remoção mais promissora (KHAN et al., 2021).

Existem inúmeras abordagens para ajustar as propriedades físico-químicas da superfície desse material. Porém, estes métodos geralmente têm baixa eficiência de modificação, precisam de maiores tempos de tratamento, altas temperaturas e geram poluição secundária (ZHANG et al., 2022b). Neste cenário, a tecnologia de plasma vem sendo considerada uma ferramenta altamente eficiente para a preparação ou modificação das propriedades dos materiais, além de ser energética e ambientalmente viável, devido ao fato de que não gera resíduos ou emissões atmosféricas apreciáveis (MOHAMMED; JEELANI; RANGARI, 2021; RIBEIRO, 2017). Essa tecnologia é constituída por um gás ionizado contendo espécies energéticas, que interagem fortemente com as superfícies dos materiais a ele exposto, criando novos sítios ativos para ligar grupos funcionais, e assim modificar a estrutura do material tratado (ZHANG et al., 2022b).

O tratamento com plasma é eficaz para a funcionalização da superfície, enquanto mantém as propriedades físicas e químicas do material. (HU et al., 2020; WANG et al., 2018a). Para materiais adsorventes é uma técnica que melhora a estrutura porosa e aumenta os grupos funcionais ativos na superfície, o que tem como resultado um aumento na capacidade de adsorção de diferentes tipos de contaminantes (HU et al., 2020; WANG et al., 2018a; ZHANG et al., 2019, 2022b).

No entanto, até agora não foi usada esta técnica para aumentar os grupos ativos de flúor em resíduos agrícolas, como o SB, com a finalidade de adsorver mercúrio de efluentes líquidos. Portanto, o objetivo do presente estudo é avaliar a capacidade de adsorção de mercúrio, em diferentes tipos de adsorventes (com e sem pirolises) obtidos a partir de SB e tratados com um novo método de modificação utilizando plasma não térmico de hexafluoreto de enxofre ( $\text{SF}_6$ )

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Avaliar a eficiência de adsorção de íons de mercúrio (II), em adsorventes produzidos a partir de bagaço de cana de açúcar e tratados com um novo método de modificação utilizando plasma de baixa temperatura de hexafluoreto de enxofre.

### 2.2 Objetivos específicos

- Alterar a superfície dos adsorventes obtidos a partir de SB (com e sem pirolises) por meio da técnica de plasma a baixa temperatura, utilizando hexafluoreto de enxofre (SF<sub>6</sub>) como gás de trabalho.
- Caracterizar a estrutura e a composição dos adsorventes preparados a partir do SB, utilizando as técnicas: Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (MEV/EDS).
- Determinar o pH de carga zero para os adsorventes obtidos com tratamento a plasma.
- Determinar a capacidade de adsorção, de mercúrio (II), dos adsorventes criados obtidos por pirolise e por ativação a plasma, obtendo as isotermas de adsorção.
- Obter e analisar a cinética de adsorção e os mecanismos de interação dos íons de mercúrio (II) com os adsorventes produzidos.
- Comparar a capacidade de adsorção e o comportamento dos adsorventes obtidos por pirolises e os adsorventes tratados a plasma

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 A mineração de ouro

O ouro faz parte da vida humana desde os primórdios da civilização e, na maioria das culturas, permaneceu como um poderoso símbolo de riqueza e poder, por isso é considerado o metal precioso mais importante do mundo, com reservas de aproximadamente 54.000 toneladas, as quais se estimam que estejam distribuídas principalmente em países como Austrália, África do Sul e Rússia (BRUNO et al., 2020; SOUSA et al., 2022).

O maior produtor de ouro no mundo, no ano 2021, foi a China, respondendo por cerca do 9,3% da produção global. Na sequência aparece, a Rússia com 9,2% da produção mundial, Austrália com 8,8%, Canadá com 5,4% e Gana com 3,6%. Os países da América do Sul também realizaram um aporte significativo neste mercado, em especial o Peru com 3,5%, o Brasil com 2,5% e a Colômbia com 1,7% (WORLD GOLD COUNCIL, 2022).

A demanda global deste metal está crescendo com o passar dos anos, passando de 450 t/ano para quase 600 t/ano (MARTINEZ; RESTREPO-BAENA; VEIGA, 2021). Isso influenciou seu preço de mercado, o qual aumentou exponencialmente. No ano 2020 chegou a US\$ 1.800/oz, tendo um incremento de um 41% em comparação ao ano 2012, que atingiu a média de US\$ 1.269/oz, mais de quatro vezes o valor do ano 2001 de US\$ 271/oz (MARTINEZ; RESTREPO-BAENA; VEIGA, 2021; SOUSA et al., 2022).

O impacto dramático na economia global, em particular nas pequenas empresas, inspirou novas corridas de ouro e aumentou o número de garimpeiros artesanais e de pequena escala para mais de 20 milhões de pessoas. Aproximadamente metade dos 43 milhões de garimpeiros artesanais, estão envolvidos diretamente na ASGM, e milhões mais indiretamente, em vista de que este mercado já está presente em mais de 70 países (MARTINEZ; RESTREPO-BAENA; VEIGA, 2021).

Esta indústria resulta uma importante fonte econômica em muitas partes do mundo, no entanto é considerada uma atividade informal e/ou ilegal, devido à falta de regulamentação efetiva (JONKMAN; DE THEIJE, 2022; NGOM et al., 2022). A ASGM é caracterizada pela extração e processamento mineral de baixa tecnologia e mão-de-obra intensiva, fornece às populações rurais uma fonte de renda e contribui significativamente para o crescimento econômico regional e nacional. Porém, requer uma combinação de desmatamento, demolição

do solo, mineração de minas, uso de água e produtos químicos usados para recuperar o metal precioso, como mercúrio, cianetos e ácidos ((FISHER et al., 2021; MARTINEZ; SMITH; VEIGA, 2022).

### 3.1.1 Processo de extração de ouro – amalgamação

A amálgama é um dos métodos mais antigos e rudimentares usado para extração de ouro, que tem sido transmitido de geração em geração. O Hg é combinado com minério contendo ouro, que forma um amálgama que dissolve e extrai o metal precioso do lodo. Essa mistura de amálgama é espremida à mão, em um pedaço de tecido, para eliminar o excesso de mercúrio líquido não ligado ao ouro (VEIGA; ANGELOCI-SANTOS; MEECH, 2014; ZOLNIKOV, 2012).

Posteriormente, a amálgama resultante, que contém de 40 a 50% de Hg, pode ser separado do metal precioso por um processo de decomposição. Para isso é usado maçarico de propano ou gasolina, ou outros agentes de aquecimento intenso (em torno de 460°C) que permita evaporar o mercúrio e expor o ouro. Este processo produz um *doré* de ouro que contém cerca de 2-5% de mercúrio residual, dependendo da eficácia do processo de evaporação. Em alguns casos, como os observados em alguns países africanos, quando as amálgamas são queimadas em fogueiras de baixa temperatura, o *doré* contém até 20% de mercúrio (VEIGA; ANGELOCI-SANTOS; MEECH, 2014).

Pequenos mineradores artesanais preferem o método de amalgamação de mercúrio por muitas razões, incluindo: disponibilidade e acessibilidade do Hg, facilidade de processamento, produção imediata do metal e menor responsabilização por repercussões perigosas (ZOLNIKOV, 2012).

Existem muitos perigos associados a esta técnica de processamento, principalmente para a saúde, que ocorre pela inalação de vapor de Hg, produzido pela queima da combinação de mercúrio/lodo. As emissões não inaladas circulam pelo ambiente através do ar, e é assim que as essas partículas terminam sendo distribuídas e depositadas em vários tipos de solo e em ambientes não designados (ZOLNIKOV, 2012).

### 3.1.2 A problemática ambiental da mineração de ouro

A mineração e a fundição de metais produzem grandes benefícios econômicos para o desenvolvimento da infraestrutura e da indústria dos países, no entanto também podem resultar em muitos problemas ambientais devido ao acúmulo e difusão de grandes quantidades de rejeitos de minas. Esses contaminantes podem causar sérios danos ao local e ao entorno devido a seu acúmulo no solo, por meio de deposição atmosférica seca e úmida e pela descarga de águas residuais (QI et al., 2022).

Na China, quase 83% dos solos foram poluídos devido à liberação de metais, como mercúrio (Hg), arsênico (As) e cobre (Cu) de rejeitos de minas. Embora alguns metais (por exemplo, Cu, Zn e Mn) sejam elementos necessários para o crescimento de microrganismos e plantas, podem causar efeitos tóxicos e prejudiciais à biota em altas concentrações (ZHANG et al., 2021).

Além do impacto ambiental, também se observam impactos nas economias locais, nas estruturas sociais e nos valores culturais (LYYTIMÄKI; PELTONEN, 2016). Por exemplo, as comunidades que dependem diretamente de recursos naturais e serviços ambientais para sua subsistência são as mais afetadas. Tais comunidades muitas vezes sofrem deslocamento por atividades de mineração e suportam os efeitos da criação de terrenos baldios de minas a céu aberto, remoção de solo superficial, poluição dos sistemas de água, ar e solo, lixiviação ácida, assim como também desmatamento (BETANCUR-CORREDOR et al., 2018).

Apesar disso, uma das consequências mais representativas que deixa a ASMG é a poluição gerada pelo uso do mercúrio. Essa atividade é uma das principais fontes antropogênicas de Hg. Dados do ano 2015, mostram que 38% das emissões atmosféricas do mercúrio, foram geradas pelo garimpo de ouro (838 t/ano). Já a contaminação das águas e do solo provocada por essa atividade corresponde a 67% das liberações antropogênicas, ou seja, 1.200 t/ano (CHENG et al., 2022).

## 3.2 Mercúrio

A ausência de planejamento, a industrialização e a urbanização acelerada, têm provocado graves impactos sobre o meio ambiente. Vale destacar os elementos potencialmente

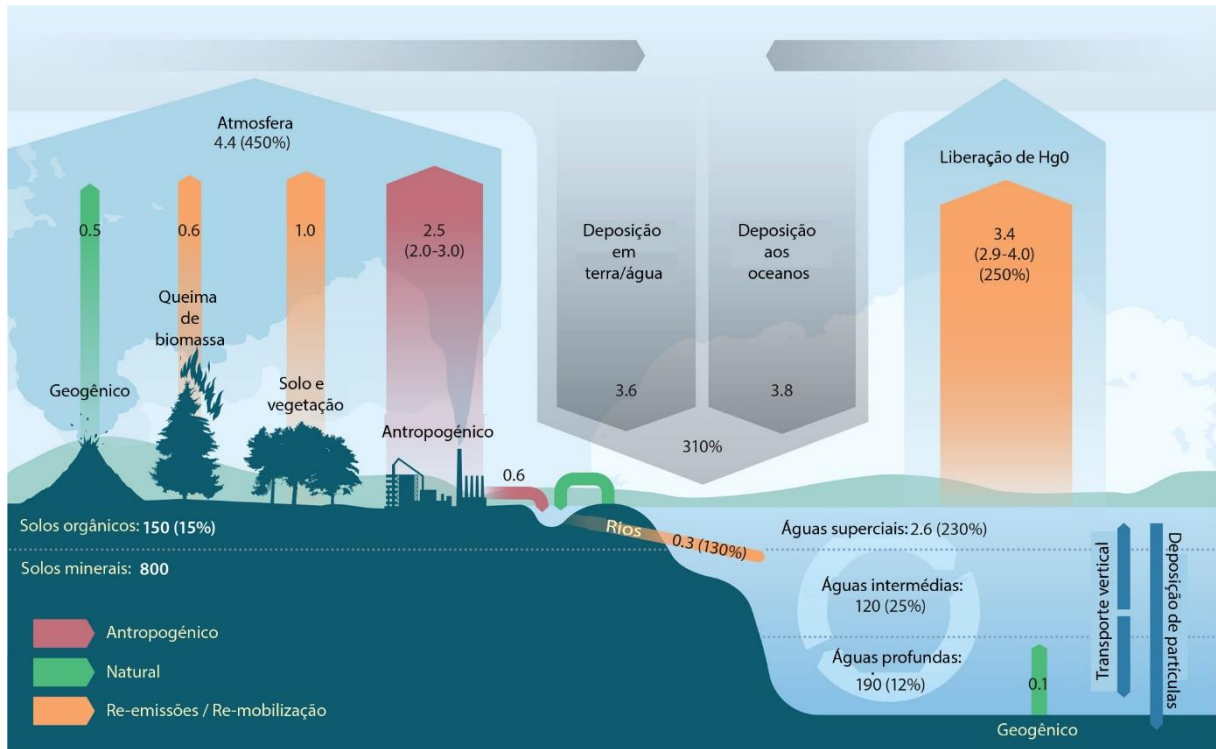
tóxicos o PTE (siglas em inglês de “Potentially Toxic Element”) (GHEITASI et al., 2022). Estas substâncias, principalmente metais e metaloides, são gerados normalmente do intemperismo de materiais parentais. Porém, hoje em dia, devido a uma grande variedade de atividades antropogênicas, tem-se acumulando substancialmente nas superfícies, e são considerados os contaminantes inorgânicos mais importantes (PAN et al., 2018; RICOLFI et al., 2020)

O mercúrio (Hg) é um elemento tóxico, que faz parte dos PTE e que afeta a saúde humana e dos ecossistemas. Esse metal é liberado no meio ambiente, devido a processos naturais como erupções vulcânicas e intemperismo de rochas, ou por atividades antropogênicas como queima de combustíveis fósseis, fundição de metais, mineração, entre outras (OUTRIDGE et al., 2018; YANG; LIU; WANG, 2020).

Desde o século XIX, a poluição por Hg tornou-se cada vez mais grave, posto que devido a atividades industriais, a concentração nos solos e nos sedimentos foi elevado de 3 a 10 vezes. Já nas águas superficiais, o teor deste metal triplicou, o que ocasionou também aumento nas concentrações detectadas em animais. Hoje em dia, as espécies marinhas do Ártico têm concentrações 10 a 12 vezes maiores de Hg em comparação às encontradas em tempos pré-industriais (LIU et al., 2021; YANG et al., 2020). Uma Avaliação Global de Mercúrio, no ano 2018, mostra que as emissões deste elemento no ar, causadas por fontes antropogênicas, são de aproximadamente 2.220 t. Comparado com o período do início dos descobrimentos (1450 dC) a concentração total de Hg na atmosfera aumentou aproximadamente 450% em comparação com os níveis naturais (YANG; LIU; WANG, 2020). Na Figura 1 apresenta-se o orçamento global de Hg, mostrando o impacto antropogênico no ciclo do Hg desde o período pré-antropogênico (antes de 1.450 dC) até o ano 2018.

O mercúrio é um metal extremamente raro na crosta terrestre, geralmente na forma do mineral cinábrio (sulfeto de mercúrio, HgS), possuindo uma abundância de massa média de apenas 0,09 mg/Kg (GENCHI et al., 2017). Esse elemento pode ser encontrado em uma variedade de formas químicas, incluindo, mercúrio elementar ( $\text{Hg}^0$ ), mercúrio iônico ( $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Hg}^{+2}$ ) e a espécie mais tóxica, o metil-mercúrio, ( $\text{CH}_3 \text{Hg}^+$ ,  $(\text{CH}_3)_2 \text{Hg}$ ), além de contar com sete isótopos estáveis ( $^{204}\text{Hg}$ ,  $^{202}\text{Hg}$ ,  $^{200}\text{Hg}$ ,  $^{201}\text{Hg}$ ,  $^{199}\text{Hg}$ ,  $^{198}\text{Hg}$  e  $^{196}\text{Hg}$ ) (DA SILVA MONTES et al., 2022; DUAN et al., 2020). Cada forma tem um perfil toxicológico único e difere nos mecanismos de transporte e deposição no corpo, como também, no destino metabólico (YANG et al., 2020).

**Figura 1** - Orçamento global de Hg para o ano 2018



Fonte: (OUTRIDGE et al., 2018).

Legenda: As porcentagens entre parênteses representam o aumento estimado em massa ou fluxo devido às atividades humanas desde o período pré-antropogênico. Unidades de massa em quilotoneladas (kt), fluxos em quilotoneladas por ano (kt/a).

O mercúrio elementar ( $\text{Hg}^0$ ), é líquido à temperatura ambiente, mas rapidamente pode-se transformar em vapor, por sua alta volatilidade. Esta característica faz que seus efeitos se estendam, devido ao longo tempo de vida que fica suspenso na atmosfera (aproximadamente um ano), o que facilita sua dispersão global e que possa ser depositado em massas de terra ou oceanos longe de sua fonte (GENCHI et al., 2017; LIU et al., 2021). O  $\text{Hg}^0$  é oxidado no ar e transformado em suas formas inorgânicas ( $\text{Hg}^+$  e  $\text{Hg}^{+2}$ ), que são liberadas durante eventos de chuva e depositadas no solo e nas águas de rios, lagos e oceanos, mas pode ser reemitido para a atmosfera. Nos ecossistemas aquáticos, o mercúrio fica nos sedimentos ou distribuído por toda a coluna de água, porém, a interação do metal com fatores bióticos e abióticos, principalmente com bactérias anaeróbicas, pode transformá-lo em sua forma orgânica

(metilmercúrio ou MeHg), processo denominado como metilação (GENCHI et al., 2017; HAUSER-DAVIS et al., 2020; JIANG et al., 2018).

### 3.2.1 Impactos ambientais do mercúrio

O MeHg é considerado como a forma mais perigosa do mercúrio, posto que pode atravessar facilmente as membranas celulares e é rapidamente incorporado na cadeia alimentar. Esse processo leva à biomagnificação, ou seja, ao acúmulo de Hg nos seres vivos com o avanço dos níveis tróficos da cadeia alimentar, de modo que os animais carnívoros contêm mais mercúrio do que os animais herbívoros (CRESPO-LOPEZ et al., 2021). É por isso que se tem encontrado que grandes peixes predadores, aves e mamíferos marinhos, podem ter quantidades de metil mercúrio até 100.000 vezes maiores que o meio aquático circundante (GENCHI et al., 2017).

Esse metal pode causar impactos negativos na fisiologia, comportamento e reprodução dos animais, como deficiências neurológicas, distúrbios imunológicos ou baixa eclodibilidade dos ovos (ALBERT et al., 2021). Eventos de envenenamento associados ao Hg foram documentados em algumas espécies que comem peixes, como aves marinhas (ALBERT et al., 2021; BAUCH et al., 2022), tubarões (HAUSER-DAVIS et al., 2020), focas, ursos e belugas, as quais apresentaram concentrações maiores de Hg em comparação com as outras duas espécies (ALBERT et al., 2021).

### 3.2.2 Impactos na saúde humana do mercúrio

O mercúrio (Hg) ocupa o terceiro posto entre os elementos mais tóxicos para a saúde humana, de acordo a Agência do Governo dos Estados Unidos (EUA) e para o Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças (ATSDR) (BUDNIK; CASTELEYN, 2019). Estima-se que cerca de 19 milhões de pessoas em todo o mundo estão em risco de exposição a esse metal, representando um desafio global de saúde pública (CRESPO-LOPEZ et al., 2021).

Esse elemento não tem nenhum papel fisiológico conhecido no metabolismo; além disso, o corpo carece de mecanismos eficazes para excretá-lo, de modo que pode acumular-se ativamente nos indivíduos; tendo como consequência que um ser humano que pesa de 70-75

kg, possa ter aproximadamente ao longo da sua vida, até 13 mg de Hg em seu corpo. (GENCHI et al., 2017).

Tanto o  $\text{Hg}^0$ , como o MeHg são neurotóxicos, enquanto os sais de mercúrio inorgânico ( $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Hg}^{+2}$ ) são nefrotóxicos. O mercúrio se liga a inúmeras estruturas biológicas bloqueando sua atividade. De fato, tem uma alta afinidade por grupos sulfidríla (-SH) de aminoácidos, proteínas, enzimas e antioxidantes contendo enxofre, como glutatona, N-acetilcisteína e ácido  $\alpha$ -lipóico. A glutatona, por exemplo, fornece cerca de 30% a 40% da capacidade antioxidante do plasma e é o antioxidante intracelular, assim como também, mitocondrial, mais potente para proteção contra estresse oxidativo, inflamação e doenças cardiovasculares (BJØRKLUND et al., 2017; GENCHI et al., 2017). De modo que, quando o Hg ingressa no organismo, ele torna essas proteínas e enzimas inativas, podendo se acumular em órgãos específicos do corpo humano, causando intoxicação crônica e, portanto, doenças no sistema nervoso central, fígado e rins (YANG et al., 2022).

Especificamente o metilmercúrio apresenta maior solubilidade em lipídios do que as espécies inorgânicas, o que faz com que seja rapidamente absorvido pelo organismo e distribuído amplamente para todos os tecidos (GENCHI et al., 2017). Esse elemento tem a capacidade para atravessar as camadas bilipídicas das membranas biológica, como as barreiras hematoencefálica e placentária, facilitando seu acesso ao sistema nervoso central (SNC) e ao feto, respectivamente. Conseqüentemente, a exposição mesmo que a pequenas quantidades de Hg pode levar a conseqüências deletérias durante o desenvolvimento do embrião (CRESPO-LOPEZ et al., 2021; GENCHI et al., 2017).

O SNC é considerado o principal órgão alvo do MeHg. A intoxicação aguda em humanos leva a distúrbios de coordenação, motores e deterioração progressiva dos sentidos visuais e táteis, entre outros sintomas. Este conjunto de alterações neurológicas é chamado de Síndrome de Minamata devido a um surto de 1956 na Baía de Minamata, no Japão. Este episódio de intoxicação humana, juntamente com outros surtos, permitiu a compilação de dados suficientes para o desenho de várias diretrizes. Por exemplo, a OMS propõe uma ingestão semanal tolerável de 1,6  $\mu\text{g}$  MeHg por quilograma de peso corporal. No entanto, muitas populações vulneráveis em todo o mundo consomem frequentemente quantidades de mercúrio bem acima desse limite, incluindo populações ribeirinhas da Amazônia (CRESPO-LOPEZ et al., 2021).

### 3.1.4 Convenção de Minamata

Devido aos impactos anteriormente mencionados em 19 de outubro de 2013, foi adotada a Convenção de Minamata sobre Mercúrio, um tratado concebido para reduzir as emissões globais de Hg. Até o momento, 128 países assinaram a Convenção e 119 ratificaram. Entrou oficialmente em vigor em 16 de agosto de 2017 (CRESPO-LOPEZ et al., 2021; HILSON et al., 2018, p. 4).

A Convenção de Minamata determina que os resíduos, como as substâncias que contêm mercúrio, devem ser gerenciados de forma ambientalmente correta, tendo um especial cuidado em seu manuseio, coleta, transporte e descarte. Portanto, foram desenvolvidas Diretrizes Técnicas sob a Convenção de Basileia (2011), as quais são requisitos de segurança rigorosos que precisam ser atendidos para evitar contaminação secundária por volatilização ou lixiviação em meio aquoso. (CHALKIDIS et al., 2020).

A Convenção, concentra-se fortemente no ASMG, que é a maior fonte de dados de emissões antropogênicas de mercúrio (37%) (HILSON et al., 2018). Por isso, o Artigo 7 trata sobre esse tipo de minas e coloca questões sobre a gestão do amálgama de mercúrio e dos compostos de cianeto de mercúrio. Enquanto que o Artigo 12, refere-se aos locais contaminados com mercúrio de instalações industriais e ASMG (LEE et al., 2020).

No entanto, a lacuna entre as disposições da Convenção de Minamata e as políticas de gestão adotadas em todo o mundo ainda é grande, razão pela qual os países precisam trabalhar para desenvolver tecnologias de tratamento de rejeitos, para remediação de locais contaminados com mercúrio e preparar estratégias apropriadas de gestão (CHALKIDIS et al., 2020; LEE et al., 2020).

### 3.2.3 Tratamentos convencionais

Para reduzir os danos gerados pelo mercúrio, à saúde humana e ao meio ambiente, pesquisadores desenvolveram um grande número de tecnologias para a remoção desse metal de soluções gasosas ou aquosas, como apresenta-se na Tabela 1.

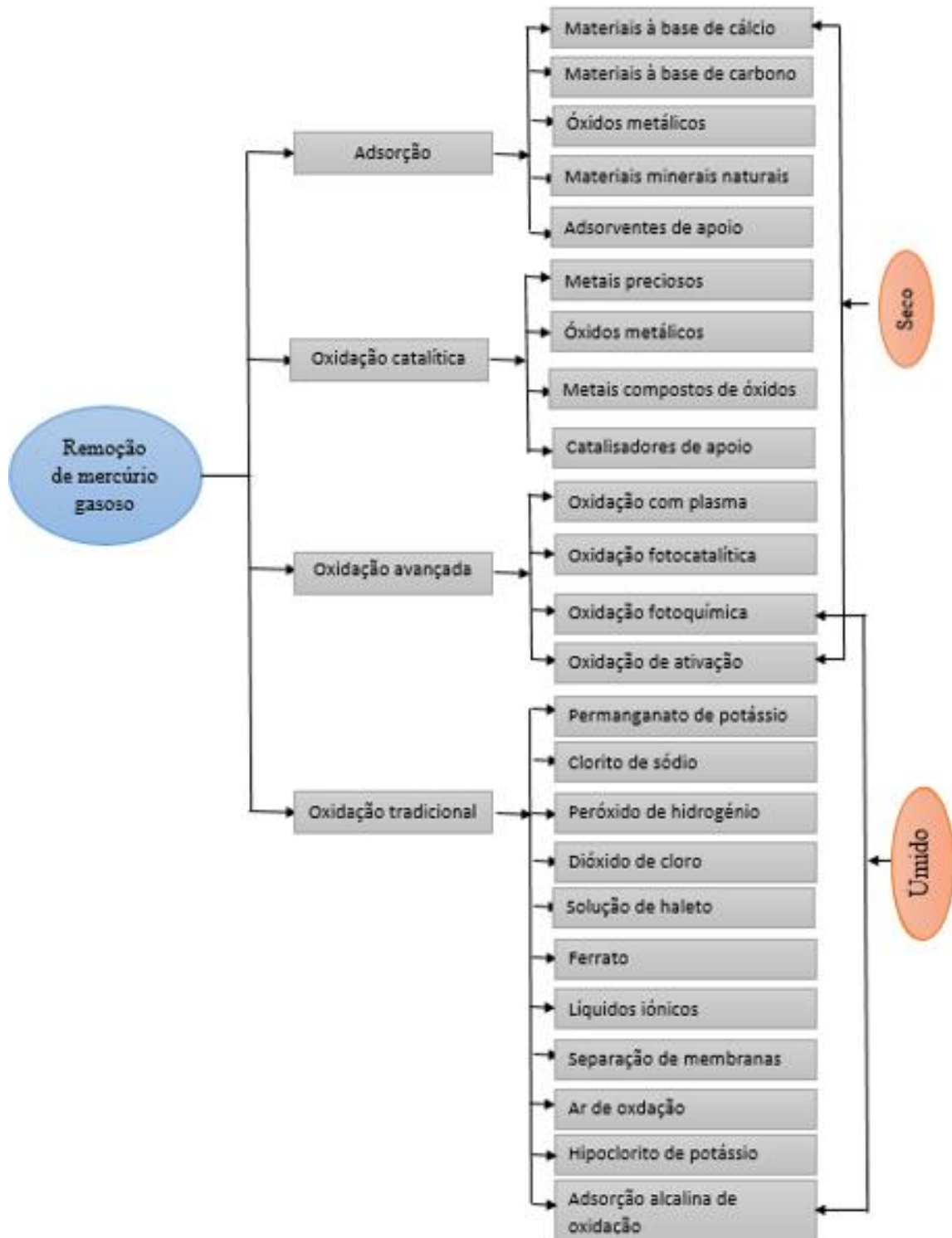
**Tabela 1** - Tecnologias pesquisadas para a remoção de Hg

<b>Tipo de tecnologia</b>	<b>Pesquisas</b>
<b>Oxidação avançada</b>	(CAO et al., 2021; LIU et al., 2019; ZHANG et al., 2019)
<b>Adsorção</b>	(ULLAH et al., 2021; WANG et al., 2021; ZHAO et al., 2022)
<b>Oxidação catalítica</b>	(CUI et al., 2022; JIANG et al., 2022; ZHANG et al., 2022a)
<b>Oxidação fotocatalítica</b>	(CAI et al., 2022; CHAUDHARY et al., 2022; LIU et al., 2020a)

Fonte: Autoria própria

Para a remoção de mercúrio, em estado gasoso, as tecnologias de remoção representativas incluem principalmente oxidação catalítica, adsorção, oxidação avançada, oxidação tradicional, etc (LIU; ADEWUYI, 2016; OCHEDI; LIU; HUSSAIN, 2020). Na Figura 2 apresenta-se uma classificação detalhada das tecnologias usadas para remoção de Hg de gases de combustão.

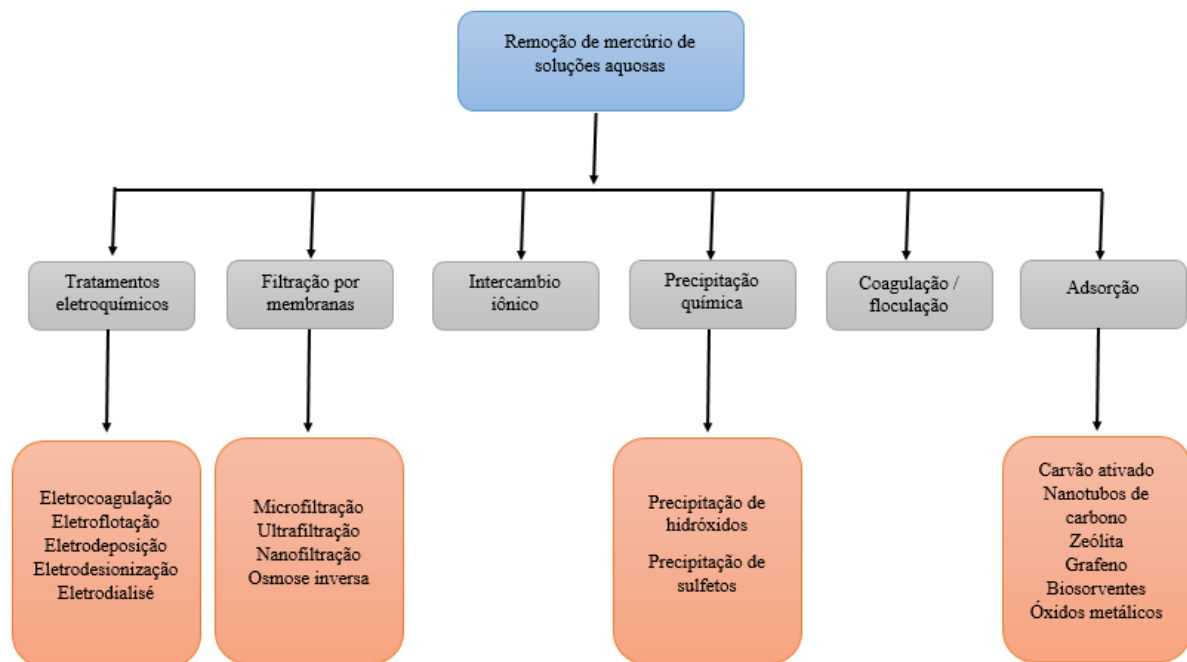
**Figura 2** - Classificação de tecnologias para remoção de Hg de gases de combustão.



Fonte: (LIU; ADEWUYI, 2016)

Enquanto que para remoção de Hg de soluções aquosas, as tecnologias comuns de tratamento incluem troca iônica, coagulação convencional, biorremediação, oxidação, precipitação química, osmose reversa, nanofiltração, método de eletrólises, método de redução de metais, adsorção, etc. Na Figura 3 mostra-se os tratamentos utilizados para remoção de mercúrio de soluções aquosas. A maioria dessas tecnologias de remoção existentes ainda tem uma ou mais desvantagens, como altos custos de aplicação, baixa eficiência de remoção, tecnologia não confiável e problemas secundários de poluição (OCHEDI; LIU; HUSSAIN, 2020; YAN et al., 2021).

**Figura 3** - Classificação de tecnologias para remoção de Hg de soluções aquosas



Fonte: (OCHEDI; LIU; HUSSAIN, 2020)

### 3.3 Processo de adsorção

Entre os métodos utilizados para a remoção de metais de soluções aquosas ou gasosas, a adsorção tem recebido ampla atenção, devido a sua operação relativamente simples, baixo custo e alta eficiência de remoção (LIU et al., 2022a).

Essa técnica é uma operação de transferência de massa, em que se estuda a habilidade de certos sólidos (adsorvente) em concentrar em sua superfície determinadas substâncias existentes como fluidos líquidos ou gasosos (adsorvato), possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. Uma vez que os componentes adsorvidos estão sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície por unidade de massa sólida mais favorável será a adsorção (NASCIMENTO et al., 2014). Os mecanismos de adsorção podem ser divididos principalmente em adsorção física e adsorção química, no entanto, em um processo real esses dois tipos de processos ocorrem ao mesmo tempo (YAN et al., 2021).

A fisissorção ou adsorção física ocorre devido interações intermoleculares relativamente fracas entre a superfície sólida (adsorvente) e as moléculas do fluido (adsorvato), que podem ser atribuídas as forças de London, forças dipolo-dipolo e interações de Van der Waals, onde as bandas são facilmente quebradas devido às interações de coesão molecular. Já a quimissorção ou adsorção química envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma nova ligação covalente. As interações da quimissorção são duas ordens de grandeza mais fortes do que as da fisissorção. Na quimissorção, forma-se uma monocamada de adsorvato sobre o adsorvente, enquanto na fisissorção ocorre a formação de multicamadas de adsorvato sobre o adsorvente (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; NASCIMENTO et al., 2014).

A capacidade e a taxa de adsorção dependem principalmente das características do adsorvente, como a área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, a distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor. Por conseguinte é considerado o componente mais importante neste tipo de tratamento (DERMAWAN et al., 2022; NASCIMENTO et al., 2014).

Existem quatro etapas sucessivas relacionadas ao processo de adsorção em adsorventes porosos: transporte em massa, difusão no filme, difusão intrapartícula e fixação adsortiva. O filme ou a difusão intrapartícula, ou em combinação, é a etapa mais comumente limitante da velocidade (HU et al., 2023).

### 3.3.1 Equilíbrio de adsorção – Isotermas de adsorção

Para ter um maior entendimento do processo de adsorção é importante ter informação sobre o equilíbrio de adsorção. Isto ocorre quando uma determinada quantidade de adsorvato é colocado em contato com certo volume de adsorvente, etapa na que as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida ( $C_e$ ) permaneça constante, neste instante é dito que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente ( $q_e$ ) é determinada (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; NASCIMENTO et al., 2014).

A distribuição dos solutos entre as fases sólida e líquida pode ser refletida pelas isotermas de adsorção e suas correspondentes equações, já que são elas as que caracterizam os processos de adsorção de forma completa e minuciosa. Em outras palavras, a isoterma de adsorção descreve e prevê a quantidade de material adsorvido em função da pressão (ou concentração) a uma temperatura constante (HU et al., 2023; MOZAFFARI MAJD et al., 2022).

A modelagem isotérmica é um método confiável para prever mecanismos de adsorção e observar a relação entre adsorventes e metais em condições de equilíbrio. Este método, pode quantificar e fornecer informações sobre o sistema de adsorção, como capacidade máxima de adsorção, força de adsorção e estado de adsorção. Além disso, tem um grande significado para a pesquisa básica, devido a que permite projetar, otimizar e solucionar problemas de processos de adsorção industrial. No sistema de adsorção, todo o processo desde o início da adsorção até o equilíbrio é determinado por vários fatores, como pH da solução, temperatura, força de adsorção, concentração inicial de adsorvato e natureza do adsorvente (CHEN et al., 2022). A continuação na Tabela 2 amostra-se cada um dos fatores que afetam o equilíbrio de adsorção de metais.

**Tabela 2** - Fatores que afetam o equilíbrio de adsorção de metais

<b>Fator</b>	<b>Efeito</b>
pH	A carga da superfície do adsorvente pode ser afetada pelo pH, como também a distribuição das espécies metálicas e a dissociação do grupo funcional nos sítios ativos.
Temperatura	A temperatura pode alterar o equilíbrio de adsorção dependendo se a reação entre o metal e os adsorventes é um processo exotérmico ou endotérmico. Além disso, pode afetar a solubilidade e as interações moleculares com as partículas sólidas.
Concentração inicial do contaminante	A porcentagem de remoção de metais é diretamente afetada por sua concentração inicial em solução. Uma alta concentração inicial aumenta a transferência de massa do metal para as superfícies do adsorvente e, uma vez que as superfícies estejam saturadas com o poluente, as interações desses metais livres com os adsorventes seriam dificultadas.
Dose de adsorvente	A capacidade de adsorção geralmente aumenta com o aumento das dosagens de adsorvente, porque isso fornece um maior número de locais de adsorção disponíveis para os metais. No entanto, quando a dosagem ultrapassa um determinado nível, a capacidade de adsorção pode diminuir devido ao empilhamento das partículas, reduzindo as superfícies ativas para o contaminante.
Íons coexistentes	O metal pode coexistir com um grande número de outros íons, como $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Na}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{K}^+$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ e $\text{NO}_3^-$ em águas residuais ou ambientes aquáticos naturais, o que tem um impacto significativo na adsorção de íons de metais. A presença desses íons pode reduzir a capacidade de remoção de certos metais pela competição pelos sítios de adsorção em solução. Isso ocorre devido a que uma dosagem fixa de adsorvente pode fornecer apenas um número finito de sítios de ligação em sua superfície, que, uma vez saturados, competem com íons de outros metais, especialmente em concentrações mais altas.

Fonte: (CHEN et al., 2022)

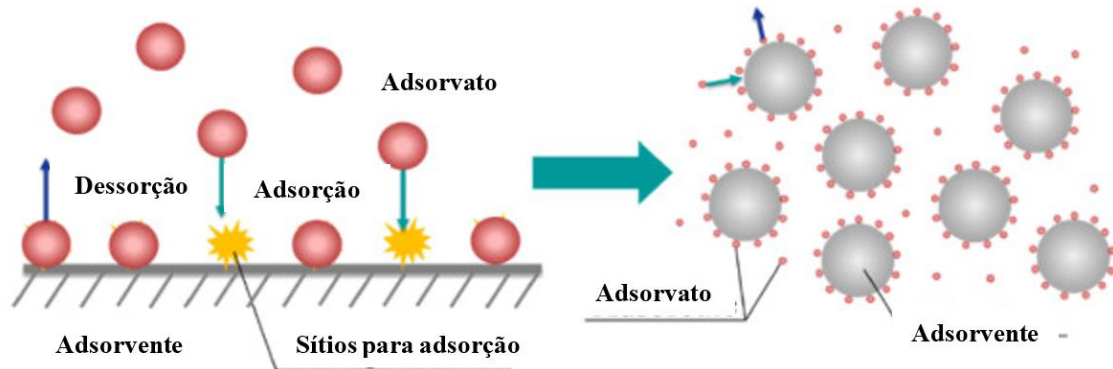
Na maioria das vezes, a isoterma de adsorção é obtida alterando as concentrações iniciais de soluto ou dosagens de adsorvente e mantendo as outras condições constantes. Os diferentes tipos de curvas isotérmicas ocorrem principalmente devido à diferença nos mecanismos de adsorção, que podem ser usados para diagnosticar a natureza da adsorção (HU et al., 2023).

Durante a última década, três abordagens fundamentais formularam uma ampla variedade de modelos isotérmicos, como o de Langmuir (LANGMUIR, 1916, 1918), Freundlich (FREUNDLICH, 1906), Temkin (TEMKIN; PYZHEV, 1940), Sips (SIPS, 1948), modelo Brunauer (BRUNAUER; EMMET; TELLER, 1938), e vários outros isotérmicos. A primeira abordagem considera a cinética onde as taxas de adsorção e dessorção são iguais, e o equilíbrio de adsorção será definido como um estado de equilíbrio dinâmico. A segunda é baseada na termodinâmica, fornecendo uma estrutura derivada de vários modelos de isotérmicas de adsorção com diferentes formas. Na terceira abordagem, a ideia principal é gerar uma curva característica (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020). A continuação explica-se dois dos modelos mais utilizados:

- Modelo isotérmico de Langmuir

O modelo da isoterma de Langmuir, uma das primeiras isotermas proposta, é inicialmente empregado para quantificar e contrastar o desempenho de adsorção de gases em uma superfície sólida (MOZAFFARI MAJD et al., 2022). Esse modelo assume ao adsorvato e ao adsorvente de maneira ideal e é empregado para superfícies homogêneas em as que a adsorção ocorre em sítios localizados, definidos, idênticos e equivalentes, com uma espessura de uma molécula de camada adsorvida. O processo de adsorção é baseado em uma reação química reversível em que as taxas de adsorção e dessorção são iguais no equilíbrio (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020).

**Figura 4** - Mecanismos de adsorção propostos pelo modelo de isoterma de Langmuir.



Fonte: (WANG; GUO, 2020)

#### - Modelo de isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é o primeiro modelo de isoterma proposto por Herber Freundlich com base em resultados experimentais. Este modelo é aplicável nos estudos de adsorção em superfícies rugosas e multissítios, outrossim, é a primeira relação conhecida que descreve a adsorção não ideal e reversível, não restrita à formação de monocamada. Este modelo empírico pode ser aplicado à adsorção multicamada, com distribuição não uniforme de calor de adsorção e afinidades sobre a superfície heterogênea (MOZAFFARI MAJD et al., 2022; WANG; GUO, 2020). De acordo com este ponto de vista, a quantidade adsorvida é a soma da adsorção em todos os sites até que a energia de adsorção diminua exponencialmente no final do processo de adsorção (CHEN et al., 2022)

O modelo de Freundlich, ao contrário do modelo isotermo de Langmuir, não é restrito à adsorção de monocamadas e também pode ser aplicado a multicamadas adsorção. O modelo de Freundlich descreve a adsorção monocamada quando quimissorção é o principal mecanismo de adsorção; enquanto que ela descreve a adsorção multicamadas quando a fisissorção é a principal mecanismo (CHEN et al., 2022).

### 3.3.2 Cinética de adsorção

Os estudos cinéticos permitem identificar o tempo de equilíbrio necessário e o tempo de contato ideal para um processo de adsorção (BACHMANN; CALVETE; FÉRIS, 2021). Em outras palavras, a cinética de adsorção é entendida como a taxa de remoção do adsorvato na fase líquida em relação ao tempo, envolvendo um processo de transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar através dos macroporos até as regiões mais interiores desta partícula (NASCIMENTO et al., 2014).

A cinética de transferência de massa de adsorção inclui três etapas. A primeira etapa consiste na difusão externa, ou seja, o adsorvato é transferido através do filme líquido ao redor do adsorvente. A diferença de concentração entre a solução e a superfície do adsorvente é a força motriz da difusão externa. A segunda etapa é a difusão interna, a qual descreve a difusão do adsorvato nos poros do adsorvente. E finalmente a terceira etapa é a adsorção do adsorvato nos sítios ativos do adsorvente (WANG; GUO, 2020).

### 3.3.3 Desenho experimental - Metodologia de superfície de resposta (RSM)

Os processos de adsorção são afetados por muitos fatores externos como o pH, concentração de adsorvato, dosagem de adsorvente, temperatura, tempo de contato, etc. Portanto, é muito importante determinar quais são os níveis ótimos desses parâmetros para ter a melhor porcentagem de adsorção (ALTUN; ECEVIT, 2022). O método convencional para identificar o ponto ótimo de estudo inclui o teste de um parâmetro por vez, enquanto mantém os outros parâmetros constantes. Este método é demorado e pode não refletir o ótimo global que maximiza a resposta, devido à possível interação sinérgica entre os fatores estudados. É por isso que a metodologia de superfície de resposta (RSM) tem sido empregada para prever os pontos ótimos de diferentes parâmetros em tempo reduzido e com menor quantidade de experimentos, além de mostrar o nível de efeito sinérgico de variáveis independentes com as respostas (ABD et al., 2022).

Nos processos de otimização usando RSM, também são levadas em consideração as interações entre os diferentes fatores mencionados anteriormente. Trata-se de um método

estatístico confiável, especialista na avaliação de sistemas de tratamento de águas residuais. Este método tem diferentes abordagens. Entre eles, o método de superfície de resposta Box-Behnken é um método de otimização apropriado e atualizado baseado em planejamentos fatoriais incompletos de três níveis (ALTUN; ECEVIT, 2022). Por todas as vantagens anteriormente mencionadas, cada vez é mais comum sua aplicação em estudos de adsorção (DING et al., 2023; KAYNAR et al., 2023; MOZAFFARI MAJD et al., 2022; MUKHERJEE; RAHAMAN, 2023; YAN et al., 2021).

### 3.3.3 Tipos de adsorventes de metais

Diferentes materiais têm sido estudados para a remoção de mercúrio, entre os quais destacam-se os baseados em carbono, devido à sua grande área superficial, química de superfície flexível e ampla variedade, o que o cataloga como um adsorvente promissor (LIU et al., 2020b). Na Tabela 3 apresenta-se os principais adsorventes baseados em carbono estudados na literatura.

**Tabela 3** - Tipos de adsorventes baseados em carbono

<b>Tipo de adsorvente</b>	<b>Definição</b>
<b>Carvão ativado</b>	É o adsorvente mais utilizado devido à alta área de superfície, estruturas de poros favoráveis e grupos funcionais de oxigênio de superfície suficientes. Porém, o carvão ativado bruto geralmente mostra um desempenho limitado na remoção de metais sendo necessário modificações que melhorem suas características (LIU et al., 2020b)
<b>Coque ativado</b>	Adsorvente a base de carbono poroso, que não é totalmente ativado em comparação com o carvão ativado. Possui maior resistência mecânica, melhor regenerabilidade e menor custo de capital do que o carvão ativado (LIU et al., 2020b)
<b>Biochar</b>	Material poroso sustentável à base de carbono produzido a partir da pirólise de vários recursos de biomassa (ou seja, plantas, madeira,

---

resíduos animais ou industriais, etc.). Os biochars geralmente possuem espécies minerais e superfície com carga negativa, que têm contribuições significativas para a adsorção de cátions de metais pesados e contaminantes orgânicos polares da água por meio de precipitação, interação eletrostática e mecanismos de troca iônica (KAZAK; TOR, 2022).

---

**Carbono de baixa dimensão** São materiais de carbono emergentes, os quais possuem pelo menos uma borda física pequena o suficiente para confinar elétrons. Este efeito de confinamento quântico reduz a dimensionalidade dos materiais, conferindo-lhes propriedades distintas e novas que não são apresentadas em suas formas volumosas, dentro esse grupo está o grafeno, nanotubos de carbono e as esferas de carbono (LIU et al., 2020b)

---

**Composto de carbono e polímero** A incorporação de heteroátomos na matriz de carbono pode alterar as estruturas eletrônicas de materiais carbonáceos, o que pode levar a uma melhora na capacidade catalítica e de adsorção. Neste grupo destacam-se o carbono ligado a metais, já que pode formar uma estrutura metal-orgânica que apresenta grande potencial na separação de gases. Enquanto que o nitrogênio ligado ao carbono pode produzir nitreto de carbono grafítico, que é um polímero, o qual tem atraído cada vez mais atenção devido a sua alta estabilidade térmica e química, biocompatibilidade ambiental e estrutura eletrônica distinta (LIU et al., 2020b)

---

Fonte: Autoria própria

Cada adsorvente apresentam vantagens e desvantagens no momento de sua aplicação, no entanto, utilizar materiais à base de resíduos agrícolas tem vários benefícios incluindo menor custo, disponibilidade abundante, baixa toxicidade, facilidade de regeneração e reutilização, permeabilidade, fácil manuseio e uma grande área superficial (GOPALAN; BUTHIYAPPAN; ABDUL RAMAN, 2022). Além disto, esses resíduos causam uma pressão adicional sobre o meio ambiente, gerando efeitos adversos no solo, ar e recursos hídricos, assim como também, consequências na saúde da população e na sustentabilidade do ecossistema, portanto seu reaproveitamento traria vantagens ecológicas adicionais (DERMAWAN et al., 2022a).

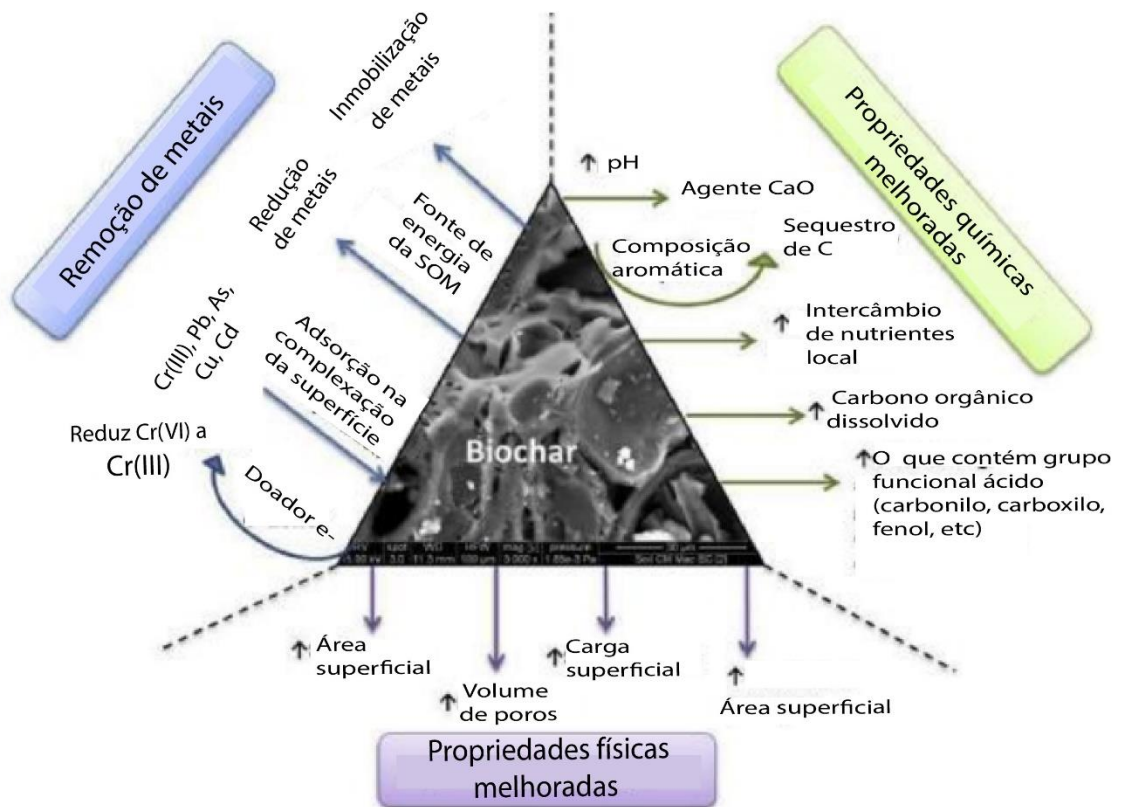
O biochar pode ser produzido em uma etapa (carbonização e ativação são realizadas simultaneamente) ou duas etapas (carbonização e ativação são realizadas separadamente) usando o processo de pirólise. A maioria dos biochars na literatura utilizaram o processo de pirólise ou carbonização e, em seguida, foram ativados com agentes químicos apropriados, que consumiram muitos produtos químicos, recursos financeiros e energia (DERMAWAN et al., 2022a).

A temperatura de pirólise é uma variável que é inversamente proporcional ao rendimento mássico de produção, ou seja, à medida que se aumenta a temperatura, diminui-se a quantidade de biochar produzido, como observa-se na pesquisa de DIVBAND HAFSHEJANI e colaboradores (2016). Isso deve-se ao fato que o rendimento está associado aos componentes presentes na estrutura da biomassa: celulose, hemicelulose e lignina. A hemicelulose se descompõe a uma temperatura de 200 a 300°C, seguido pela celulose que ocorre de 200 a 500°C e a lignina 200 a 600°C. (ALVES MACEDO, 2020). Além disso, a pirólise em taxas de aquecimento lentas e temperaturas inferiores a 450°C produzem maiores quantidades de biocarvão (AL-RUMAIHI et al., 2022). É por isso que de acordo a pesquisa realizada por DIVBAND HAFSHEJANI e colaboradores (2016) a uma temperatura de 300°C o biochar apresenta o máximo índice de rendimento de matéria orgânica estável, que é um parâmetro importante nos processos de adsorção. Além disso, IWUOZOR et al. (2022) sugere que temperaturas menores de 300 °C favorecem o rendimento do biochar em comparação com temperaturas mais altas. Isso pode acontecer devido a que altas temperaturas favorecem a formação de gases não condensáveis que, por sua vez, reduzem o rendimento do biocarvão.

Muitos pesquisadores afirmam que a etapa de ativação ou modificação é essencial para aumentar a capacidade de adsorção do adsorvente, que pode ter como intuito melhorar as características físicas ou químicas do material. A modificação física altera principalmente a estrutura dos poros, como a área de superfície específica, volume bem como o tamanho dos poros e pode ser realizada por aquecimento, utilizando micro-ondas e ultrassom (WANG et al., 2018b). Por outro lado, as técnicas de modificação química melhoram a capacidade de sorção, ao aumentar os locais de sorção e a área superficial, o que torna a superfície do biochar mais propício para a atração eletrostática, complexação na superfície e / ou co-precipitação superficial (ALVES MACEDO, 2020). Tal técnica inclui a adição de ácido, bases, sais metálicas ou óxidos, porém esses métodos geralmente precisam de várias horas a alguns dias para aquecimento e geram poluição secundária (KAZAK; TOR, 2022; ZHANG et al., 2022b). Em vista disso, o processo de modificação é mais viável quando se desenvolve um método

simples, que economize tempo e seja eficiente. Na Figura 5 apresenta-se as características físico-químicas que podem ser melhoradas mediante modificações.

**Figura 5** - Propriedades e atuação potencializada do biochar



Fonte: (ALVES MACEDO, 2020)

### 3.4 Tecnologia de plasma

O plasma é um gás composto por íons, elétrons, radicais livres, moléculas excitadas e neutras (CHEN, 2016; YE et al., 2022). Na natureza, ele pode ser encontrado no interior de estrelas, nebulosas gasosas, raios, assim como também, na aurora boreal, enquanto que de maneira artificial está presente dentro de lâmpadas fluorescentes ou pixels de televisões de plasma (LATA et al., 2022).

Atualmente, o plasma pode ser utilizado em muitas aplicações ou ferramentas, como no processo de revestimento, ataque, tratamento e modificação de materiais. No plasma, as moléculas de gás estão em estado ionizado, facilitando a obtenção dos fragmentos moleculares desejados. (ZHANG et al., 2020).

Este tratamento é considerado uma técnica de modificação ambiental verde, que oferece várias vantagens sobre os métodos químicos ou térmicos, sendo isento de solventes, rápido, não tóxico, versátil e energeticamente eficiente, além de ser um processo de baixo custo e baixo consumo de energia (DUAN et al., 2020; MOHAMMED; JEELANI; RANGARI, 2021). Por isso, tem recebido uma atenção significativa devido à sua eficácia no processamento de muitos tipos de matérias primas, como resíduos plásticos, resíduos de cozinha e resíduos agrícolas (DERMAWAN et al., 2022b).

De acordo com a temperatura do gás ( $T_g$ ), o plasma pode ser dividido em plasma de alta temperatura (ou seja,  $T_g > 5000$  K) e plasma de baixa temperatura (ou seja,  $T < 5000$  K). Este último, por sua vez pode ser dividido em plasma não térmico (NTP ou plasma frio) e plasma térmico (YE et al., 2022). No plasma térmico, os elétrons e as partículas pesadas estão em equilíbrio térmico, mas no plasma frio ou não termico, os elétrons são mais quentes, mas os íons e os neutros estão à temperatura ambiente, por isso também é conhecido como plasma atmosférico frio (LATA et al., 2022).

Considerando o tipo de potência, a descarga de plasma pode ser dividida em plasmas de corrente contínua, plasma de corrente alternada, plasmas capacitivamente acoplados, plasmas acoplados indutivamente (ICPs, siglas em inglês para Inductively Coupled Plasma), plasmas de micro-ondas, plasmas de ressonância cíclotron de elétrons, plasmas de descarga de radiofrequência (RF) e plasmas de pulso. Além disso, dependendo da configuração do eletrodo, do material dielétrico aplicado ou da estrutura do reator, vários plasmas podem ser gerados, incluindo descarga incandescente, descarga corona, descarga de barreira dielétrica, plasmas de arco deslizante e muitos outros (YE et al., 2022).

Durante o tratamento, várias espécies ativas como radicais, elétrons e íons podem ser produzidas pela descarga do plasma, desencadeando reações físicas e químicas entre as superfícies dos materiais e os grupos funcionais, que são difíceis de serem realizadas por reações químicas convencionais. Praticamente todos os materiais sólidos podem ser modificados por meio deste tratamento de plasma, com mínima ou nenhuma preparação de superfície (DUAN et al., 2020; MOHAMMED; JEELANI; RANGARI, 2021).

Pode-se gerar um plasma de baixa temperatura de modo relativamente simples por meio da aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos contidos em um sistema hermeticamente fechado, contendo um gás a uma pressão suficientemente baixa, no entanto, também é possível a geração de plasma de baixa temperatura em pressão atmosférica (RIBEIRO, 2017).

A aplicação de energia térmica (aquecimento) ou campos eletromagnéticos (campos elétricos ou luz de alta energia), fazem que os elétrons livres sejam acelerados, adquirindo assim energia cinética suficiente para ionizar o gás, por meio de colisões dos átomos e moléculas presentes na atmosfera do sistema. Além das colisões ionizantes, ocorrem também colisões com elétrons com energia inferior à necessária para gerar a ionização dos átomos ou moléculas, mas o suficiente para promover elétrons da partícula para um nível de maior energia, gerando assim um estado excitado. Este átomo ou molécula excitado pode então transferir essa energia para outra partícula por meio de impacto ou então emitir essa energia como um fóton, processo que é o responsável pela luminosidade característica dos plasmas (RIBEIRO, 2017).

A descarga de plasma de baixa temperatura é regulada pelo mecanismo de avalanche de ionização baseado em Townsend. Onde, à medida que avança o processo de ionização do gás, continua as avalanches de elétrons e íons que estão presentes no intervalo do gás. É assim que as descargas de íons são aceleradas para o cátodo (ou seja, eletrodo de aterramento), enquanto as avalanches de elétrons são aceleradas para o ânodo (ou seja, eletrodo de alta tensão). A alta intensidade das descargas permite que as avalanches de íons liberem elétrons do eletrodo terra, iniciando a liberação de gás autossustentável (MISNAL et al., 2022).

A utilização de um campo elétrico é o método mais conhecido para aplicações técnicas de plasma de baixa temperatura. Considera-se informalmente que as fontes de plasma operando em temperaturas próximas à ambiente abaixo de 60°C podem ser reconhecidas como plasmas de baixa temperatura ou plasma frio (MISNAL et al., 2022) .

#### 3.4.1 A tecnologia de plasma na adsorção de contaminantes

A tecnologia de plasma vem atraindo cada vez mais interesse de pesquisa na modificação de superfícies de materiais, porém, tem sido pouco estudada sua aplicação em adsorventes provenientes de resíduos agrícolas. Alguns trabalhos como o de Mohammed,

Jeelani e Rangari (2021) avaliaram a eficácia do uso do plasma de baixa temperatura, com Argônio (Ar), Oxigênio (O<sub>2</sub>) e Hexafluoreto de Enxofre (SF<sub>6</sub>) como gases de trabalho, para alterar as propriedades da superfície, como também as energias de ligação, funcionalidades e morfologia de partículas híbridas de sílica/carbono sintetizada a partir de casca de arroz.

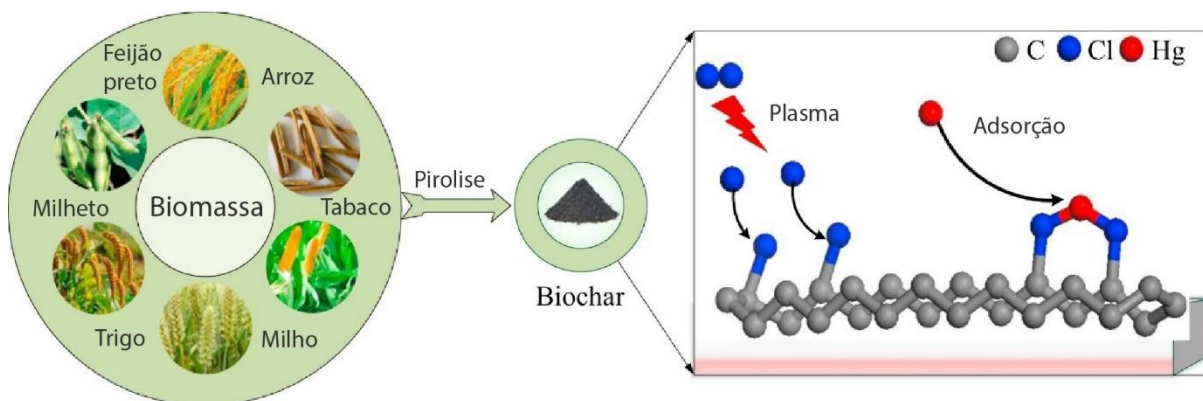
Por outro lado, Zhang e colaboradores (2022) avaliaram a capacidade de remoção de contaminantes orgânicos como a ciprofloxacina, de um biochar de palha de milho, obtendo um incremento na capacidade de remoção de 31,6% a 71 – 85,7% depois do tratamento com plasma de radiofrequência de amônia.

Adicionalmente, Lee e colaboradores (2021) estudaram a viabilidade de misturar duas técnicas de modificação em um biochar de bagaço de café, para o qual realizou-se primeiro uma modificação química ao impregnar o elemento ferro ao material, e posteriormente aplicou-se a técnica de plasma frio, com o intuito de que o efeito sinérgico destas duas técnicas favoreça a remoção de azul de metileno, o qual deu resultados promissores, com porcentagens de remoção maiores ao 72%. Paralelamente, Dermawan e colaboradores (2022b) estudaram a capacidade de remoção do mesmo poluente com biochars de palha de arroz (*Oryza sativa*) e chuva de ouro (*Cassia fistula*) modificados por outra técnica de plasma denominada plasma de micro-ondas à pressão atmosférica, os resultados indicam que essa técnica pode gerar adsorventes de alta qualidade.

Karim e colaboradores (2017) utilizaram plasma térmico de argônio para produzir biochar de uma única etapa a partir de pedúnculo de bananeira. Obtendo resultados favoráveis, como o aumento do teor de potássio a medida que era incrementado o tempo de tratamento.

Outros estudos avaliaram a implementação do plasma na remoção de metais, como o Kazak e Tor, (2022), os quais aplicaram plasma de oxigênio frio em biochar de vinhaça para remoção de Pb (II), aumentando a capacidade de adsorção até 481 mg/g. Enquanto que Zhang e colaboradores (2019) estudaram seis biochars elaborados com diferentes biomassas e funcionalizados com H<sub>2</sub>S para a remoção de mercúrio, aumentando a eficiência de 26,4 % para 95,5% com plasma de descarga de barreira dielétrica (DBD). Resultados semelhantes obtiveram Wang e colaboradores (2018a) ao modificar diferentes biochars com plasma não térmico de cloro (Figura 6), verificaram melhora na capacidade de remoção do mercúrio de 8% para 80%.

**Figura 6** - Esquema da modificação de biochar pela técnica de plasma



Fonte:(WANG et al., 2018a)

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Preparação dos adsorventes

Neste trabalho para a produção do adsorvente foi utilizado SB, obtido da região do estado de São Paulo. O SB, espécie **Saccharum spp**, foi previamente lavado em água corrente, com a finalidade de eliminar impurezas superficiais, e seco a 80°C em uma estufa com renovação de ar por 12 h. Posteriormente, essa biomassa foi triturada em um moinho de facas tipo Willye (NL – 226 – 02 – New Lab) com rotação fixa de 1730 rpm, e peneirou-se usando uma malha de 35 mesh (0,50 mm de abertura) para padronizar o tamanho das partículas.

Uma parte da amostra foi submetida a um processo de pirólise para produzir o biochar. Para isso, 100 g de SB foram colocados em um reator anular de aço inoxidável de 9,0 cm de diâmetro interno, 12,5 cm de comprimento e com uma capacidade volumétrica de 795,2 cm<sup>3</sup>. A pirólise foi realizada em um forno tipo mufla (EDG 1800) a uma temperatura de 300°C, atingida a uma taxa de 5°C/min, sob condições de oxigênio limitado. Após atingir a temperatura de pirólise, manteve-se o processo por 120 min, após o qual o sistema foi resfriado durante 12 h. O adsorvente obtido foi pesado para calcular o rendimento de produção (R) utilizando a Equação 1 e foi designado pela sigla SBB (siglas em inglês para “sugarcane bagasse biochar”).

$$R(\%) = \frac{M_f}{M_i} * 100 \quad (1)$$

Onde:

R: Rendimento de produção (%)

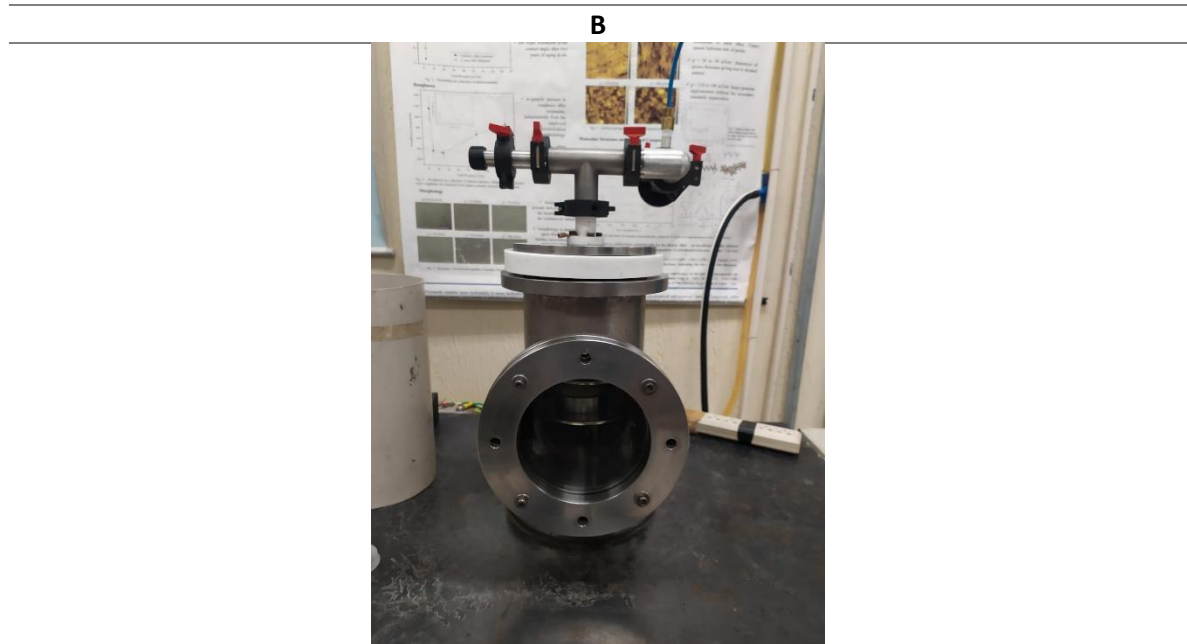
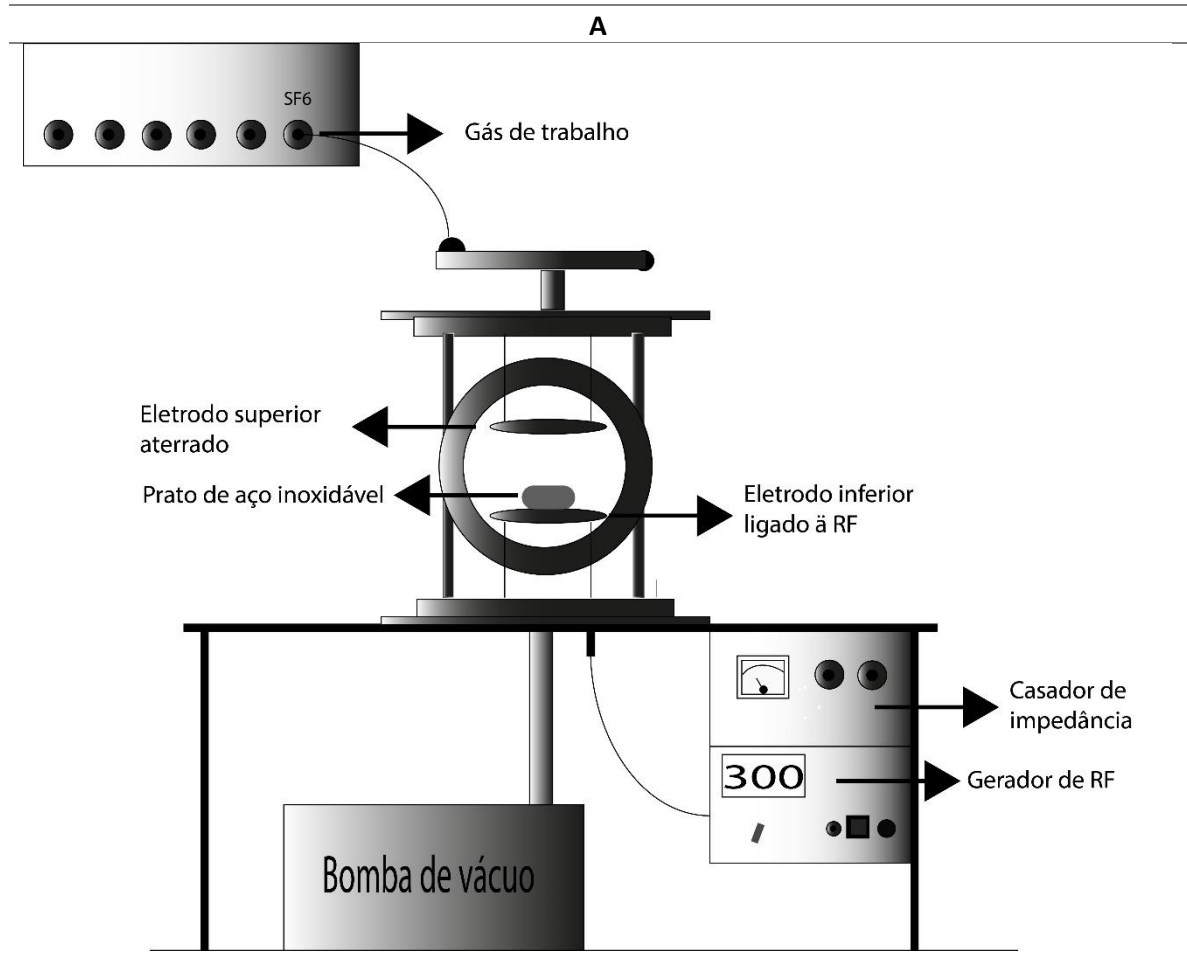
M<sub>f</sub>: massa do material pirolisado – biochar (g)

M<sub>i</sub>: massa inicial da biomassa (g)

## 4.2 Modificação com plasma

A modificação do adsorvente foi realizada pela exposição a plasmas de gases reativos. Para tal, foi utilizado um reator de aço inoxidável, de aproximadamente 6 L de volume, equipado por dois eletrodos horizontais, circulares e de placas paralelas, de aproximadamente 10 cm de diâmetro (Figura 7).

**Figura 7** – Reator de plasma. A) Representação esquemática do sistema de tratamento a plasma B) Fotografia do reator de plasma utilizado neste trabalho.



Fonte: Autoria própria

O gás de trabalho SF<sub>6</sub> (hexafluoreto de enxofre) foi introduzido ao sistema mediante tubos de aço inoxidável e poliméricos, e o controle do fluxo foi feito por válvulas agulha. Utiliza-se um manômetro Pirani (Edwards APGX) para medir a pressão do sistema.

O sinal elétrico de excitação do plasma foi fornecido por de um gerador de rádio frequência (RF) de 13,56 MHz, modelo Tokyo Hy-Power RF-300 W, conectado ao eletrodo inferior à por meio de um casador de impedância marca Tokyo Hy-Power MB – 300, que permitiu maximizar a transmissão da potência à descarga.

Para os tratamentos, as amostras foram previamente deixadas na estufa a uma temperatura de 120°C por 12 h para remover a umidade do ambiente. Posteriormente, foram pesados 3 g de SB ou 2 g de SBB (de acordo com o tratamento) e o material foi acomodado em um prato de aço inoxidável de 7 cm de diâmetro externo, 5 cm de diâmetro interno e 2 cm de altura. Este prato foi produzido e desenvolvido especialmente para suportar esse tipo de amostra.

O prato foi posicionado sobre o eletrodo inferior, o sistema foi fechado e bombeado até a pressão de base do sistema de 4 Pa, utilizando uma bomba mecânica marca Edwards. Depois de estabilizar a pressão foi administrado o gás de trabalho, hexafluoreto de enxofre ultrapuro (99,99%), produzindo uma pressão de trabalho de 16 Pa.

O tratamento a plasma foi baseado principalmente no estudo de Mohammed; Jeelani e Rangari (2021), e Resende e colaboradores (2018), tendo especial atenção na incorporação de flúor num material orgânico e em melhorar as características físicas do adsorvente, por essa razão neste trabalho foram aplicadas três potências RF de 80 W, 190 W ou 300 W ao eletrodo inferior, enquanto que o eletrodo superior foi ligado ao terra. Foram estudados 3 tempos de tratamento (2, 30 e 60 min). As amostras foram rotuladas seguindo um padrão de “material, potência e tempo de tratamento”, por exemplo, “SB 80 W 2 min” significa que foi modificado SB em plasma de 80 W e de 2 minutos de duração. Na Tabela 4 apresenta-se a nomenclatura das amostras e os parâmetros estudados nos tratamentos.

Para cada um dos tratamentos mencionados na Tabela 4 foram utilizados de 2 a 3 g de material. Todavia, para realizar os estudos de adsorção é necessário um mínimo de 10 g, razão pela qual, cada tratamento foi repetido de 4 a 5 vezes dependendo do material.

**Tabela 4 - Condições estudadas no tratamento**

Nome	Material	Tempo (min)	Potencia (W)	
SB 80 W 2 min	SB	2	80	
SB 80 W 30 min		30		
SB 80 W 60 min		60		
SB 190 W 2 min		2	190	
SB 190 W 30 min		30		
SB 190 W 60 min		60		
SB 300 W 2 min	SB	2	300	
SB 300 W 30 min		30		
SB 300 W 60 min		60		
SBB 80 W 2 min		SBB	2	80
SBB 80 W 30 min			30	
SBB 80 W 60 min			60	
SBB 190 W 2 min	2		190	
SBB 190 W 30 min	30			
SBB 190 W 60 min	60			
SBB 300 W 2 min	SBB	2	300	
SBB 300 W 30 min		30		
SBB 300 W 60 min		60		

Fonte: Autoria própria

### 4.3 Caracterização dos adsorventes

As amostras de biochar produzidos utilizando apenas a pirólise e o biochar tratado com plasma nas diferentes condições foram avaliados quanto a sua morfologia, composição química elementar e seus grupos funcionais, utilizando as técnicas descritas a seguir.

#### 4.3.1 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (MEV/EDS)

A estrutura morfológica, bem como a porosidade das partículas foi avaliada mediante o análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), no equipamento JEOL JSM-6010 Analytical SEM, equipado com um detector de raios X Dry SD Hyper (EX-94410T1L11) com resolução de 129 a 133 eV para a linha Mn K $\alpha$  à 3000 cp. As amostras foram previamente colocadas sobre uma porta amostras usando uma fita de carbono dupla face. Para aumentar a condutividade das amostras durante a análise por MEV, o material foi recoberto por uma fina camada condutora pela pulverização catódica sob vácuo da liga Au-Pd (ouro-paládio) em corrente de 30 mA por 120 segundos (Denton Vacuum Desk V).

As micrografias de elétrons secundários foram adquiridas nas ampliações de 500 x, 1000 x e 3500 x, utilizando uma tensão de aceleração de 10 kV, com um *spot size* de 30, o que corresponde a um diâmetro de feixe de 10 mm.

Por outro lado, a caracterização semi-qualitativa da composição química foi realizada por meio de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), utilizando o detector anexo ao microscópio, como já mencionado anteriormente e aplicando a mesma tensão e *spot size*. Foram realizadas análises pontuais e totais das áreas selecionadas na ampliação de 1000x e os elementos estudados foram: Carbono (C), Nitrogênio (N), Oxigênio (O), Silício (Si), Potássio (K), Enxofre (S), Flúor (F) e Mercúrio (Hg).

#### 4.3.2 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os grupos funcionais presentes na superfície dos adsorventes foram caracterizados por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), no equipamento Espectrômetro Jasco modelo FTIR-410, utilizando o modo refletância difusa; para o qual, uma quantidade da amostra foi misturada com KBr, numa proporção 99% KBr - 1% amostra. Para cada amostra foram realizadas 128 varreduras na faixa compreendida entre 4000 e 500 cm<sup>-1</sup>.

#### 4.4 Estudo de adsorção de Mercúrio

##### 4.4.1 Estudo da porcentagem de adsorção de mercúrio para os adsorvedores obtidos

Com a finalidade de comparar a porcentagem de remoção de mercúrio (Hg (II)) para todos os adsorventes SB e SBB (com e sem tratamento de plasma a baixa temperatura) obtidos neste trabalho, foram feitos ensaios de adsorção sob as mesmas condições de temperatura, pH, concentração, dosagem e tempo. A partir deste teste experimental foi possível definir o adsorvente para o qual seria feito o estudo de adsorção (obtenção das isotermas e cinética de adsorção).

Em total foram testados 20 adsorventes e as condições escolhidas se basearam em um análise prévia da literatura (Tabela 4) (MARINS; PARAQUETTI; AYRES, 2002; SUN; WEN; YAN, 2018; ZHAO et al., 2022). Para o ensaio foi preparada uma solução de trabalho em um balão volumétrico de 500 ml, diluindo 50 ml de Hg (II) de uma solução padrão de 100 mg/l em água ultrapura, para obter uma concentração final de 10 mg/l.

Em batelada os testes foram realizados em triplicata, adicionando 5 ml da solução de trabalho e 25 mg (5 g/l) de cada adsorvente em tubos de ensaio. A suspensão foi mantida em agitação a 175 rpm por 48 h, com uma temperatura de 25°C e com um pH de 7, devido ao fato de que neste pH apresenta-se a maioria das espécies químicas do Hg (MARINS; PARAQUETTI; AYRES, 2002). Posteriormente foram coletados 2 ml de cada amostra e a concentração final foi quantificada utilizando-se um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (marca Agilent Technologies, modelo 720 series). Os parâmetros ICP-OES utilizados nessas análises são: tocha axial, nebulizador concêntrico, gerador de radiofrequência (RF) = 40 MHz, potência RF = 1,1 kW, vazão de gás refrigerante (Argônio) = 15,0 l/min, vazão de gás auxiliar = 1,5 l/min, vazão de nebulização = 200 kPa.

A capacidade de adsorção dos adsorventes foi calculada a partir da seguinte Equação 2:

$$Q_e = v * \frac{C_i - C_f}{m} \quad (2)$$

Onde:

$Q_e$ : capacidade de adsorção do adsorvente (mg/g)

$C_i$ : concentração inicial do Hg (mg/l)

$C_f$ : concentração final do Hg (mg/l)

$v$ : volume da solução (l)

$m$ : massa do adsorvente (g)

A eficiência de remoção se calculou com a Equação 3 apresentada a seguir

$$ER(\%) = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} * 100 \quad (3)$$

Onde:

ER: porcentagem de Hg adsorvido

$C_i$ : concentração inicial (mg/l)

$C_f$ : concentração final (mg/l)

Este procedimento experimental, também possibilitou determinar qual dos adsorventes tiveram a melhor porcentagem de adsorção e assim, definir o adsorvente para o qual seria feito o estudo de adsorção (obtenção das isotermas e cinética de adsorção).

#### 4.4.2 Desenho experimental e método de superfície de resposta

O RSM foi aplicado no estudo com a finalidade de otimizar o processo de adsorção foi realizado no tipo de adsorvente (SB o SBB) que apresentou maior diferença significativa ao realizar o tratamento com plasma. Para esse estudo foi utilizado o software estatístico Design – Expert (Versão: 13.0.5.0). Nesta pesquisa, trabalhou-se com 5 ensaios no ponto central, 6 variáveis com três níveis (mínimo, máximo e meio) e em triplicata, para um total de 98 ensaios.

A Tabela 5 apresenta os parâmetros estudados e os níveis selecionados, os quais basearam-se numa análise prévia de condições que têm sido reportada como adequada nos processos de adsorção de mercúrio (SHAHABI NEJAD; SHEIBANI, 2022).

**Tabela 5** - Variáveis estudadas no desenho experimental

Variável	Unidade	Nível		
		Baixo	Meio	Alto
Potencia	Watts	80	190	300
Tempo de tratamento	de min	2	30	60
pH		2	7	14
Tempo de contato	de min	15	157	300
Dosagem	mg	6,2	15,6	25
Concentração de Hg	mg/l	5	10	20

Fonte: autoria própria

#### 4.4.3 Ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ )

O pH pode afetar a carga da superfície do adsorvente e a especiação do adsorvato. Neste sentido, um indicador da tendência de uma superfície tornar-se positiva ou negativamente carregada em função do pH, é o valor do mesmo requerido para que a carga líquida do adsorvente seja nula, o chamado ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ), em outras palavras, o ponto de carga zero é o valor de pH onde as concentrações superficiais negativas e positivas são iguais, portanto, a carga superficial será negativa quando  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$  e positiva quando  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$  (GEORGIN et al., 2022; NASCIMENTO et al., 2014; SARMA; MAHIUDDIN, 2014).

O ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) foi obtido segundo a metodologia aplicada por Gómez-Herrera (2021) e foi feito no adsorvente que apresentou a melhor capacidade de adsorção do item 4.4.1 e 4.4.2. Para o qual foi preparado 1 L de solução de NaCl a 0,01 mol/L com água

ultrapura. Em seguida foi dividido em erlenmeyers de 50 mL e em cada um foi ajustado o pH com valores entre 2 e 12 (incrementando cada 2 unidades). Para o ajuste usou-se ácido clorídrico (HCl) 0,1 mol/L e hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol/L. A cada solução foram adicionados 100 mg do adsorvente e foram agitados com uma velocidade de 175 rpm, durante 24 h e com uma temperatura de 25°C. O pH final foi determinado com o medidor de pH digital Tecnal (Tec-2). Finalmente foi calculada a diferença do pH aplicando a seguinte Equação 4 e construiu-se um gráfico de  $\Delta\text{pH}$  versus  $\text{pH}_{\text{inicial}}$ . O ponto de interseção da curva com o eixo x corresponde ao  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ .

$$(\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{inicial}} - \text{pH}_{\text{final}}) \quad (4)$$

#### 4.3.6 Estudo de adsorção de mercúrio (Hg(II)) para o melhor adsorvente

Testes de adsorção em batelada foram realizados em Erlenmeyers de 125 ml. Estes ensaios foram realizados apenas com o adsorvente que apresentou o melhor resultado de adsorção de mercúrio no teste preliminar. Todas as amostras foram ajustadas para a condição de pH 7, como uma solução de HCl a 0,1 M e outra de NaOH a 0,1 M. Para determinar o rendimento de adsorção do adsorvente para a remoção de mercúrio, 5 g/L de cada adsorvente foi misturado com 125 ml de solução de mercúrio (II), com uma concentração de 10mg/L, agitando por 48 h em uma mesa agitadora, a  $25 \pm 2$  °C e 175 rpm. A capacidade e o rendimento de adsorção foram calculados com as Equações 2 e 3.

##### – Cinética de adsorção

Para a obtenção da curva de cinética de adsorção, a concentração inicial foi de 10 mg/L Hg (II) e com uma dosagem de adsorvente de 1,25 g/L. Foram retiradas alíquotas de 2 ml nos seguintes tempos predeterminados de 0,5, 1,5, 3, 6, 9, 24 e 48 horas.

Modelos teóricos de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) foram utilizados para descrever os mecanismos de adsorção de Hg (II) no adsorvente que apresentou os melhores resultados no teste preliminar.

A cinética de pseudo de primeira ordem de Lagergren é a mais comumente utilizada para o sistema de adsorção líquido-sólido. O modelo pseudo-primeira ordem descreve a cinética de adsorção de uma espécie em uma partícula adsorvente pela seguinte equação não linearizada (BENJELLOUN et al., 2021):

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-K_1 t}) \quad (5)$$

Onde:

$K_1$ : constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (1/min)

$Q_e$ : quantidade adsorvidas (mg/g) no equilíbrio

$Q_t$ : quantidade adsorvida (mg/g) em função do tempo

$t$ : tempo (min) referente a cada uma das alíquotas

No modelo cinético de Pseudo Segunda Ordem a adsorção ocorre em dois locais de superfície, esse modelo foi proposto por Blanchard em 1984 e pode ser expressado pela seguinte Equação não linearizada (BENJELLOUN et al., 2021; GÓMEZ-HERRERA, 2021):

$$Q_t = \frac{Q_e^2 K_2 t}{1 + Q_e K_2 t} \quad (6)$$

Onde

$K_2$ : constante da taxa de adsorção de pseudosegunda ordem (g/ (mg.min))

$Q_e$ : quantidade adsorvidas (mg/g) no equilíbrio

$Q_t$ : quantidade adsorvida (mg/g) em função do tempo

$t$ : tempo (min) referente a cada uma das alíquotas

– Isotermas de adsorção

Para os experimentos de isoterma de adsorção as concentrações iniciais de Hg (II) foram 5 – 40 mg/l, o tempo de equilíbrio foi de 48 h e a dosagem foi de (1,25 g/l, 2,5 g/L e 5 g/l).

As isotermas obtidas, podem ser analisadas por diferentes equações isotérmicas a partir de modelos teóricos ou empíricos, embora, não todas têm se encontrado apropriadas para o estudo devido a sua complexidade (BEDIA et al., 2018). Os modelos isotérmicos mais usados para a adsorção em fase líquida foram os propostos por Langmuir (1918) e Freundlich (1906). As Equações 7 e 8 a seguir descrevem respectivamente cada um desses modelos em suas formas linearizadas.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_l * Q_{max}} + \frac{C_e}{Q_e} \quad (7)$$

Onde

Q<sub>e</sub>: quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do material adsorvente no equilíbrio (mg/g)

Q<sub>max</sub>: capacidade máxima de adsorção na monocamada (mg/g)

KL: constante de adsorção de Langmuir (l/mg)

C<sub>e</sub>: concentração no equilíbrio (mg/l).

$$\text{Log } Q_e = \text{Log } K_f * \frac{1}{n} \log C_e \quad (8)$$

Onde

Q<sub>e</sub>: quantidade de adsorvato presente na fase sólida no equilíbrio (mg/g)

K<sub>F</sub>: constante de adsorção de Freundlich (mg/g)

C<sub>e</sub>: concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida (mg/l)

1/n: fator de heterogeneidade de Freundlich.

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1 Caracterização dos adsorventes**

#### **5.1.1 Rendimento mássico da produção do biochar**

Obteve-se um rendimento mássico de  $(60,7 \pm 1,2)$  %, esse valor é superior ao reportado por ALVES MACEDO (2020) de 46,5% aproximadamente em bagaço de cana e ao de GÓMEZ-HERRERA (2021) de 47,5 % em casca de café. No entanto está dentro da faixa de comportamento reportada por DING et al. (2014), os quais estudaram o rendimento de produção de biochars de SB produzidos a diferentes temperaturas (250 - 600°C). As perdas ou diminuição da massa estão associadas à volatilização da matéria orgânica e à liberação da água, o que leva ao aumento na quantidade de C fixo e diminuição na quantidade de H e O (DIVBAND HAFSHEJANI et al., 2016; MONTERO et al., 2018).

Depois do tratamento com plasma, tanto o SB como o SBB apresentaram um rendimento superior ao 95%. As perdas foram principalmente associadas a erros na manipulação do equipamento devido ao espalhamento da amostra durante o processo para obter vácuo no reator. Em comparação com outros estudos KAZAK; TOR (2022) atingiu-se eficiências semelhantes de 96, 97 e 99% em biochars de vinhaça tratados com plasma de oxigênio frio.

Um adsorvente produzido em uma etapa (unicamente tratamento com plasma) em comparação a um adsorvente produzido em duas etapas (pirólise e tratamento) teria aproximadamente um 35% mais de rendimento mássico que o outro, o qual seria uma vantagem importante a ter em conta a nível industrial.

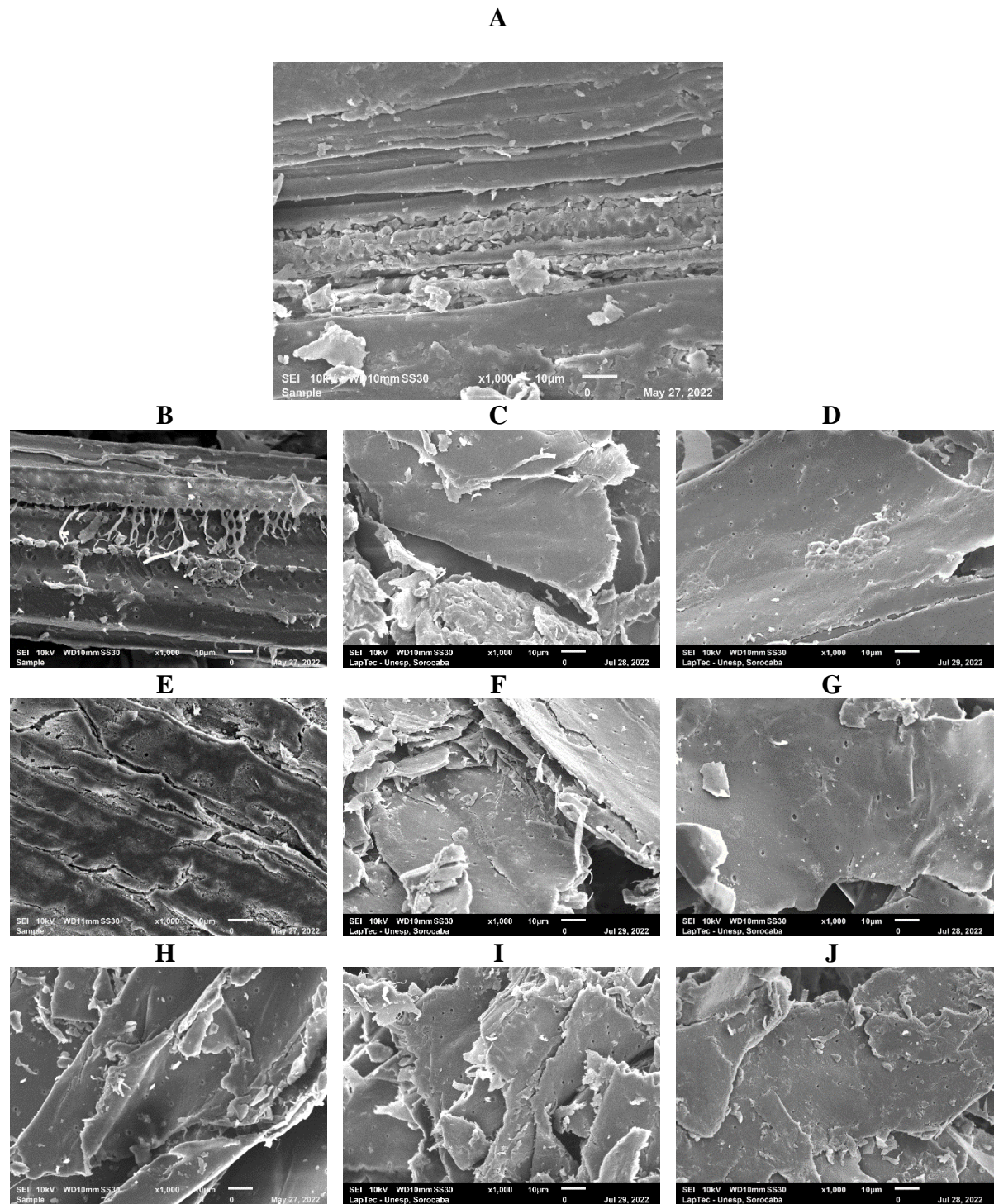
### 5.1.2 Caracterizações dos adsorventes por MEV – EDS

As micrografias obtidas a partir da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), apresentadas na Figura 8, mostram as características superficiais do SB (A) e do tratado com plasma de baixa temperatura (B – J). Já a Figura 8 apresenta SBB (A) e o biochar tratado pela técnica de plasma (B – J).

Na micrografia do SB (Figura 8. A) observa-se uma estrutura fibrosa, heterogênea, em sua maioria lisa e com poucos poros ou com poros pequenos para serem perceptíveis a uma ampliação de 1000 x, que deve estar relacionado à complexidade estrutural do material natural. Interessante ressaltar que resultados semelhantes foram reportados por LIU et al. (2022b) e VEIGA et al. (2021).

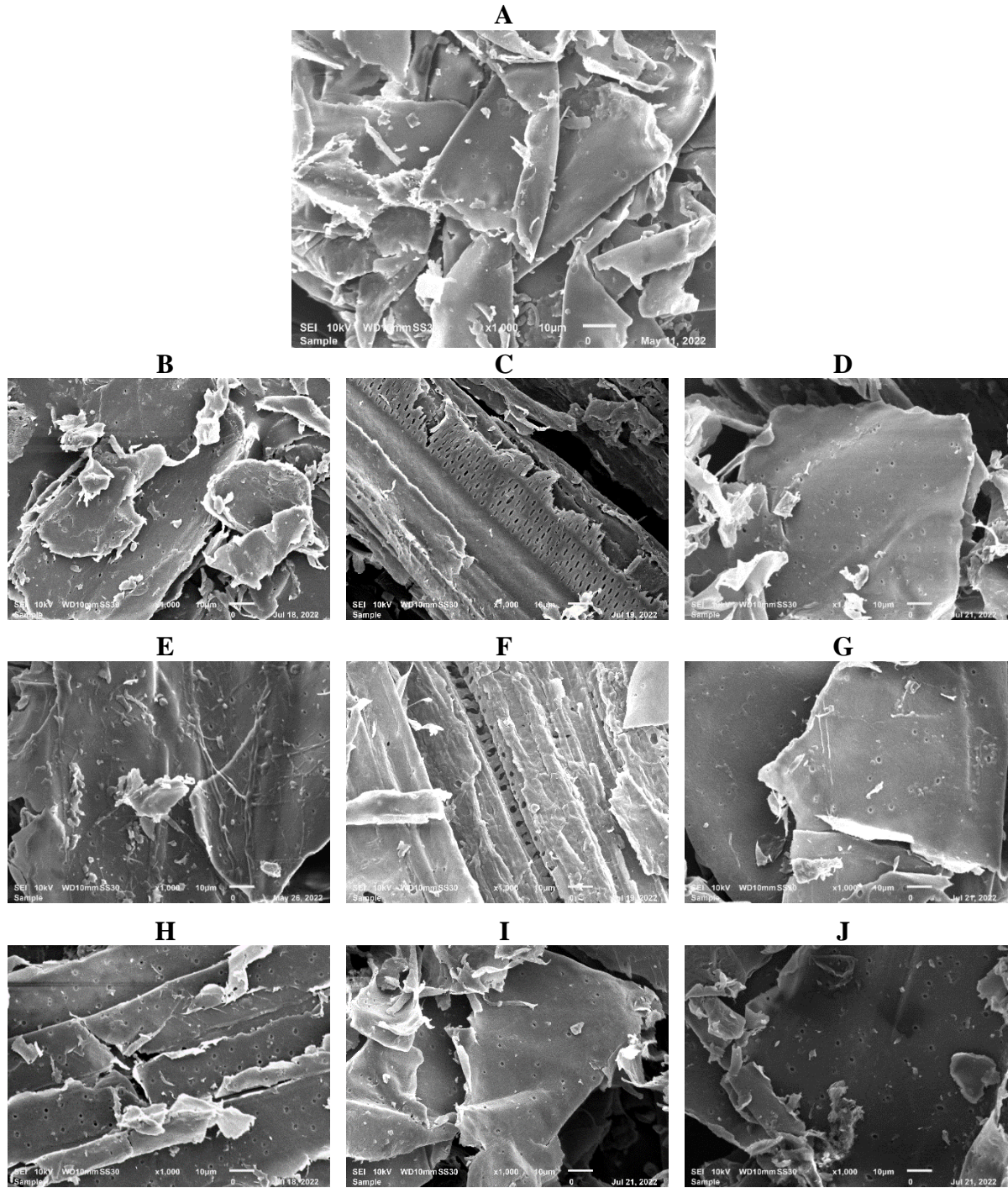
Ao realizar o tratamento a plasma observe-se que a estrutura principal foi preservada, mas houveram alterações morfológicas do material. Identifica-se a aparição de poros, em especial no SB tratado como uma potência de 300 W (Figura 8.D, Figura 8.G e Figura 8.J). No tratamento conduzido com esta potência por 60 minutos além da porosidade, a morfologia evidenciou-se mais irregular em comparação aos outros tratamentos (Figura 8.J). Nos SBs tratados a 80 W (Figura 8.B, Figura 8.E e Figura 8.H), houve principalmente, ruptura das fibras como claramente é constatado na micrografia da amostra tratada pelo menor tempo (Figura 8.H), todavia, quando o tempo de exposição é aumentado para 30 a 60 minutos poros começam a ser evidenciados. De acordo a Liu; Zhou e Liu (2022) o incremento da potência e do tempo de tratamento podem aumentar a rugosidade da superfície devido ao efeito corrosivo do plasma, pelo que a morfologia tende a ser mais irregular.

**Figura 8** - Micrografia de elétrons secundários do SB bruto e tratado a plasma com diferentes tempos de exposição e potências do sinal de excitação. A) SB bruto; B) SB 80 W 2 min; C) SB 190 W 2 min; D) SB 300 W 2 min; E) SB 80 W 30 min; F) SB 190 W 30 min; G) SB



Fonte: Acervo pessoal

**Figura 9** - Micrografia de elétrons secundários do SBB bruto e tratado a plasma com diferentes tempos de exposição e potências do sinal de excitação. A) SBB bruto; B) SBB 80 W 2 min; C) SBB 190 W 2 min; D) SBB 300 W 2 min; E) SBB 80 W 30 min; F) SBB 190 W 30 min; G) SBB 300 W 30 min; H) SBB 80 W 60 min; I) SBB 190 W 60 min; J) SBB 300 W 60 min.



Fonte: Acervo pessoal

Ao submeter o material ao processo de pirólise, houve um aumento da porosidade superficial, relacionada com a degradação térmica do material e com a perda de alguns compostos, gerando a quebra de ligações químicas da estrutura original (GÓMEZ-HERRERA, 2021). Além disto, a morfologia apresenta estrutura na forma de placas sobrepostas com menores tamanhos de partículas que as observadas para o SB. As micrografias do SBB submetidas ao tratamento a plasma por diferentes tempos e com diferentes potências são apresentadas nas Figuras. 9. B a 9. J. Nelas, evidencia-se claramente a presença de poros na superfície da estrutura, não detectados na Figura 9.A, ao fato permite afirmar que o tratamento com plasma alterou as características morfológicas do material. De acordo com WANG et al. (2018b), tal alteração pode ser atribuída à ação dos elétrons energéticos e radicais livres ativos presentes no sistema de plasma.

A micrografia da Figura 9.H (80 W – 60 min) revelou uma maior quantidade de poros e fendas em comparação ao obtido com os tratamentos, o que contribui para ter uma área superficial e porosidade (KARIM et al., 2017). Não obstante, observa-se que ao incrementar a potência a 190 W (Figura 9.I) e posteriormente a 300 W (Figura 9.J), a porosidade diminui, o que pode ser causado não só pela ruína da estrutura dos poros pela alta potência, senão também pela oclusão dos poros com alguns grupos que contem flúor e enxofre criados no plasma, como o concluíram KAZAK e TOR (2022) ao tratar biochar de vinhaça com plasma de oxigênio.

A composição elementar do SB e SBB, bruto e tratado pela técnica de plasma, analisada pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) é apresentada na Tabela 6. Os principais elementos presentes nas superfícies foram carbono, oxigênio e nitrogênio. Depois do tratamento térmico houve um aumento na porcentagem de carbono entre o SB e o SBB de 4,44% e uma diminuição no teor de oxigênio de 13,3%, o que sugere que, com o aumento da temperatura ocorreu, um maior grau de carbonização e uma redução dos grupos funcionais oxigenados como hidroxila, ácidos carboxílicos e aminas, devido aos mecanismos de descarboxilação, decarbonilação, desidratação e despolimerização (ALVES MACEDO, 2020; FAN et al., 2022). Resultados semelhantes foram reportados por DIVBAND HAFSHEJANI et al. (2016) e GÓMEZ-HERRERA (2021). Por conseguinte, as amostras de SBB, tratadas com plasma, tinham em média um teor maior de C e uma menor porcentagem de O que as amostras modificadas de SB.

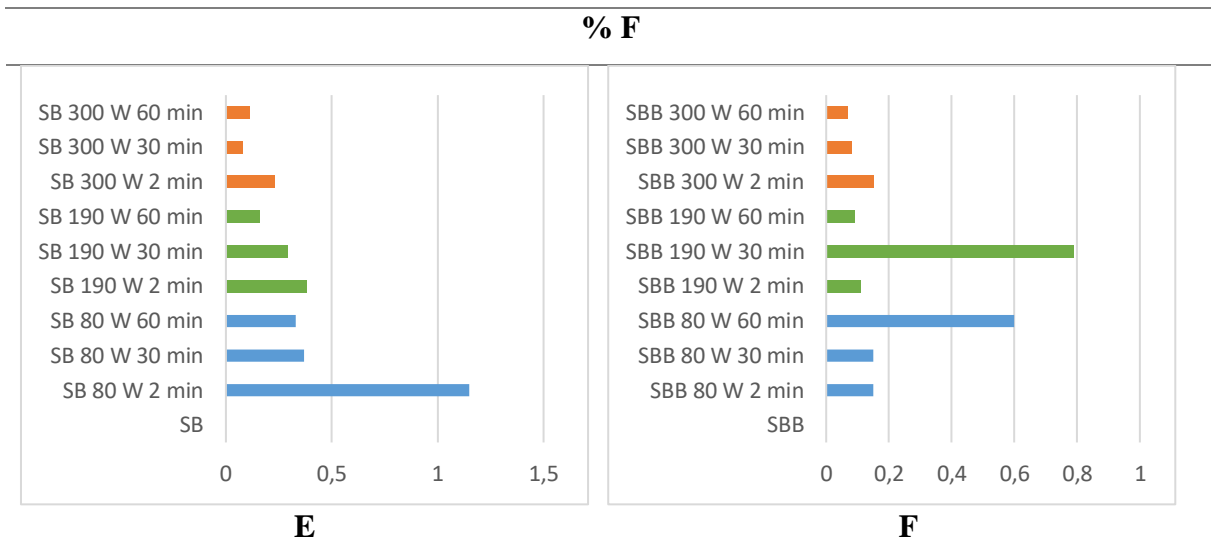
**Tabela 6** - Análise semi-quantitativa da composição química elementar da superfície das amostras do biochar pela técnica EDS

<b>Amostra</b>	<b>C (%)</b>	<b>N (%)</b>	<b>O (%)</b>	<b>Si (%)</b>	<b>K (%)</b>	<b>F (%)</b>	<b>S (%)</b>
SB	86,28	1,51	11,20	0,38	0,62	-	-
SB 80 W 2 min	78,27	10,42	9,11	0,12	0,7	1,15	0,21
SB 80 W 30 min	79,34	11,31	8,48	0,1	0,30	0,37	0,09
SB 80 W 60 min	86,12	2,51	9,96	0,37	0,03	0,33	-
SB 190 W 2 min	85,57	2,44	10,94	0,27	0,40	0,38	-
SB 190 W 30 min	87,14	1,12	10,97	-	0,48	0,29	-
SB 190 W 60 min	87,43	1,33	9,02	1,41	0,65	0,16	-
SB 300 W 2 min	75,45	12,94	10,95	-	0,43	0,23	-
SB 300 W 30 min	87,97	-	11,74	0,07	0,14	0,08	-
SB 300 W 60 min	91,58	-	8,04	-	0,27	0,11	-
SBB	90,29	-	9,48	-	0,23	-	-
SBB 80 W 2 min	82,67	1,07	13,99	0,59	0,53	0,15	-
SBB 80 W 30 min	83,19	2,69	12,74	0,54	0,69	0,15	-
SBB 80 W 60 min	89,28	-	8,84	-	1,28	0,6	-
SBB 190 W 2 min	80,28	1,61	14,07	1,46	2,47	0,11	-
SBB 190 W 30 min	82,60	1,17	14,63	-	0,81	0,79	-
SBB 190 W 60 min	85,41	1,15	11,45	0,28	1,62	0,09	-
SBB 300 W 2 min	89,22	1,15	8,74	-	2,31	0,15	-
SBB 300 W 30 min	89,92	2,15	7,41	-	0,44	0,08	-
SBB 300 W 60 min	91,75	1,66	5,13	-	0,64	0,07	0,75

Fonte: Autoria própria

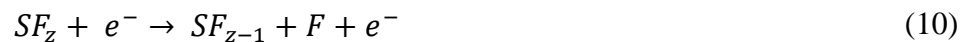
Adicionalmente, foi possível observar que todos os materiais tratados tiveram um aumento na porcentagem de flúor e em algumas houve a presença de enxofre, o que confirma a interação do plasma de SF<sub>6</sub> com os adsorventes.





Fonte: Autoria própria

De acordo a Resnik e colaboradores (2018) a dissociação do  $SF_6$  pode ser esperada de acordo com a seguinte Equação:



Porém, o comportamento da dissociação e, portanto, a concentração de radicais como  $SF_5$ ,  $SF_4$ ,  $SF_3$ ,  $SF_2$ ,  $SF$ ,  $S$  e  $F$  dependem da densidade eletrônica e da temperatura, que por sua vez depende da pressão. Em contraste, Amorim et al., (2020) afirmam que em plasma de baixa pressão, altas temperaturas de elétrons são produzidas altas concentrações de  $F$ , o que somado a alta eletronegatividade do  $SF_6$  leva à produção de íons negativos, por meio de reações como:



Por conseguinte o teor de flúor nas amostras é por sua alta afinidade com o carbono e o hidrogênio da superfície, o que faz que sejam formados grupos voláteis  $HF$  e  $CF$ , contribuindo para a geração de ligações pendentes na estrutura dos adsorventes (MOHAMMED; JEELANI; RANGARI, 2021; RESENDE et al., 2018). Em outras palavras, as ligações pendentes são criadas pela remoção de um átomo na superfície do material, o qual acontece por erosão

química, ou pelo processo de bombardeio na etapa de deposição ou tratamento. Ou seja, a quantidade de ligações pendentes na superfície dos filmes em crescimento será reduzida porque o flúor irá a passivar estas ligações, de modo que, no filme a-C:H, o uso de alta energia de bombardeio libera o hidrogênio da rede estrutural a razão de que a ligação C-H é mais fraca do que a ligação C-F (ARAUCANO HOLGADO, 2012).

A presença do enxofre nas amostras SB 80 W 2 min, SB 80 W 30 min e SBB 300 W 60 min pode estar justificada pelo fenômeno anteriormente mencionado, onde se pode produzir uma ligação C-S, a qual tem uma energia de ligação de apenas 2,8 eV, o que sugere condições de plasma de energia relativamente baixa, como o confirmam as amostras em SB (menor tempo e potência de tratamento). O enxofre também pode estar envolvido no aumento da reticulação (AMORIM et al., 2020).

Na Figura 10 é possível observar como varia a proporção de C, O e F nos adsorventes em cada um dos tratamentos, em geral tanto para as amostras de SB como para as de SBB, percebe-se que ao começar o tratamento com plasma, tem uma diminuição no teor de C, devido a adição dos grupos funcionais produzidos a partir do SF<sub>6</sub>. Essa redução de carbono também foi reportada por Mohammed, Jeelani e Rrangari (2021). Porém, ao manter o tempo de tratamento 2 a 30 e a 60 minutos, o C ia aumentando, o que pode dever-se a que o plasma também este fazendo uma ruptura das ligações químicas do material, como o faz o tratamento térmico.

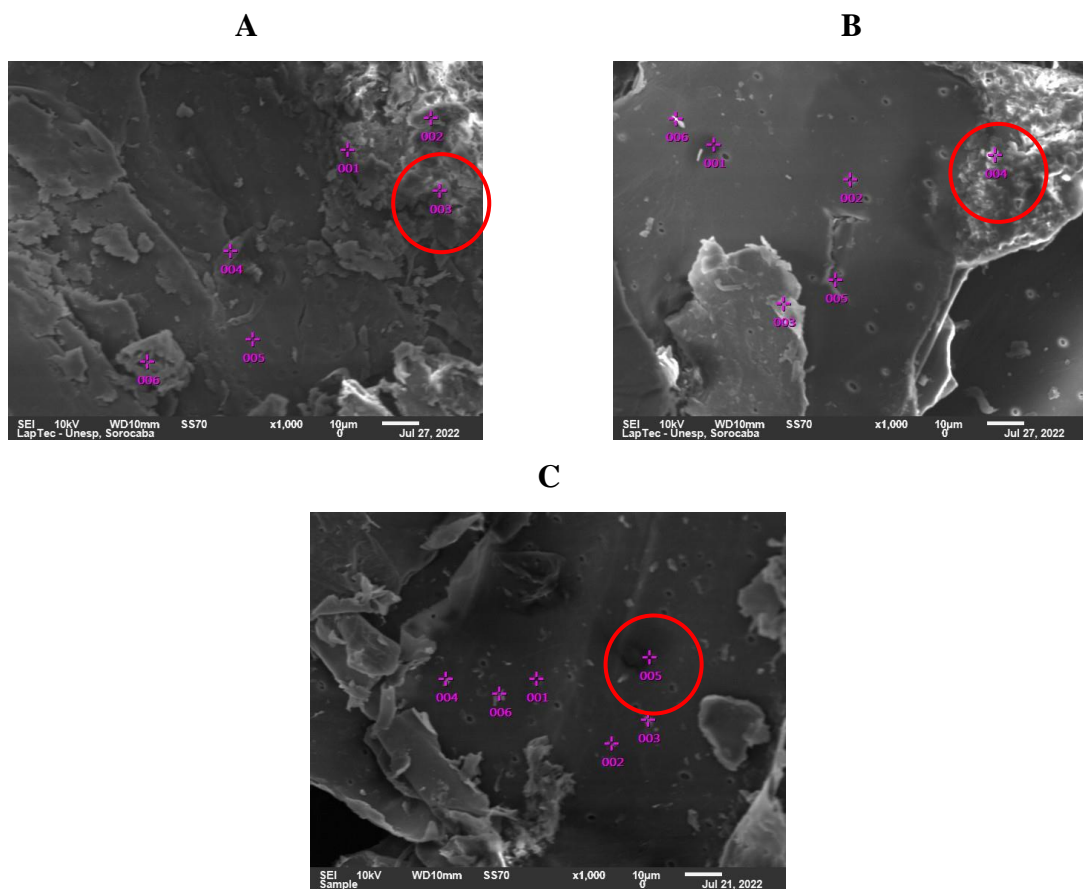
Nos adsorventes SBB evidencia-se um comportamento no teor de O (Figura 10. D), o qual vai diminuindo à medida que aumenta o tempo de tratamento, um efeito semelhante ao reportado por Liu; Zhou e Liu (2022) e Muvhiiwa et al. (2019). Por sua vez no SB apresenta-se uma diminuição no teor de F com o aumento do tempo de tratamento, o que pode ser explicado pela interação do flúor com o hidrogênio, liberando HF, uma molécula altamente volátil (RESENDE et al., 2018; YANG et al., 2022).

Observa-se uma relação na composição elementar entre o SB modificado com uma potência de 300 W e um tempo de 60 minutos com o biochar sem tratamento, principalmente pela quantidade de carbono e oxigênio, mas com a diferença que o primeiro apresenta flúor, pela incorporação feita pelo tratamento a plasma. Isso sugere que o plasma pode estar causando um efeito semelhante ao tratamento térmico (pirólise), devido a que o plasma é formado quando moléculas de gás colidam com elétrons, resultando em um plasma altamente condutor de eletricidade. Como a taxa de fluxo do gás (transportador) aumenta, o número de colisões entre

elétrons e átomos de gás aumenta, fazendo com que a temperatura do gás suba pela diminuição da temperatura do elétron (DERMAWAN et al., 2022b).

Na Figura 11, é possível observar os pontos onde foi encontrado enxofre. A fig 11. A e a Fig 11. B são do SB tratado a uma potência de 80 W, com um tempo de 2 e 30 minutos respectivamente. Nas imagens ilustra-se que o elemento apareceu nas superfícies rugosas. Caso contrário, ocorreu com a amostra da Fig 11. C, que é do SBB, posto que este depositou-se em uma superfície mais lisa e com condições de tratamento opostas ao das outras Figuras (maior potência e maior tempo de tratamento). Pelo que se pode concluir que o processo de pirolise possivelmente vai afeitar as condições nas quais pode ocorrer a deposição do enxofre na superfície do material. A fixação de S é explicada pela possível formação de espécies como  $SF_2$ ,  $SF_4$  e  $S_2F_{10}$  no plasma de  $SF_6$  (AMORIM et al., 2020).

**Figura 11** - Micrografias das amostras que apresentaram enxofre. A) SB 80 W 2 min; B) SB 80 W 30 min; C) SBB 300 W 60 min



Fonte: Acervo pessoal

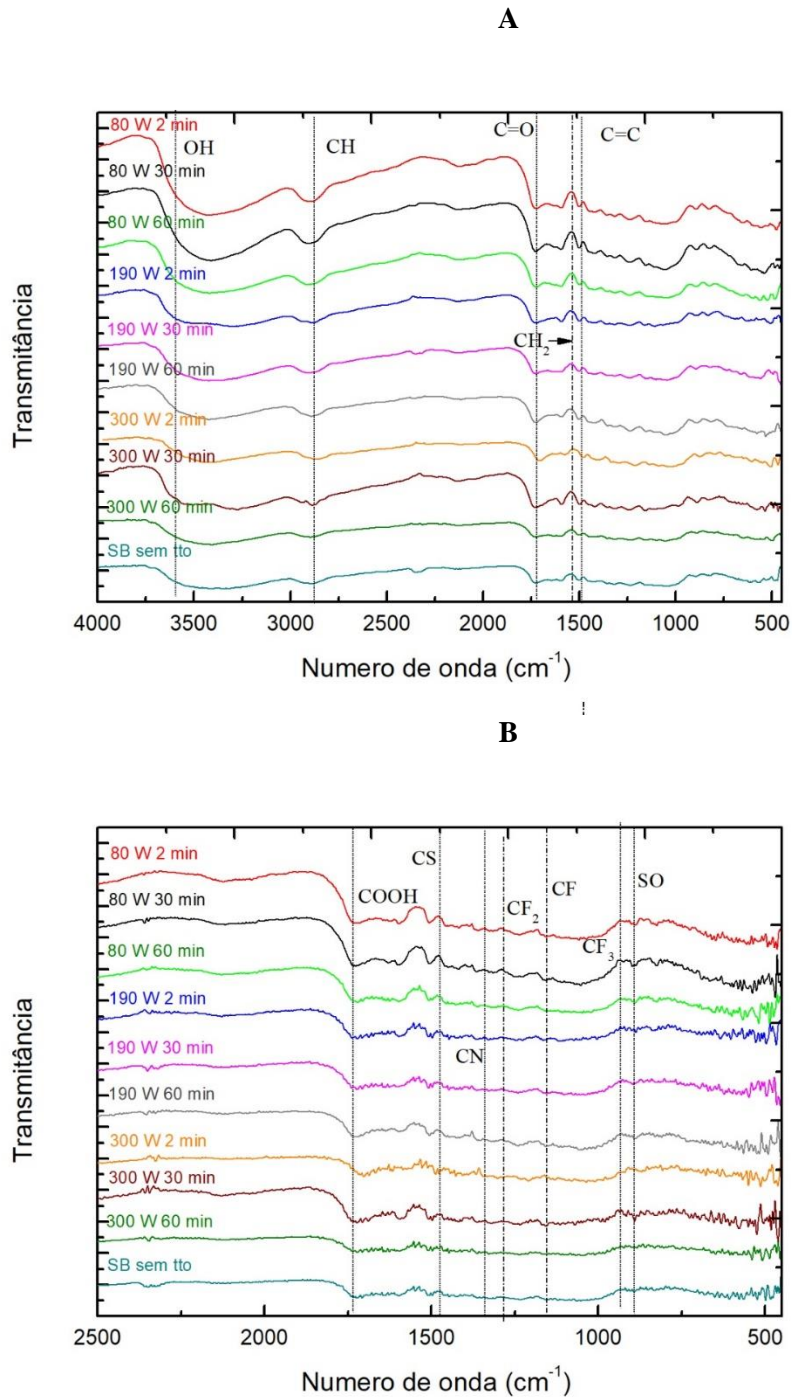
### 5.1.3 Caracterizações dos adsorventes por FTIR

Na Figura 12 mostra os grupos funcionais presentes no SB bruto e tratado, enquanto que na Figura 13 apresenta os grupos funcionais do biochar bruto e modificado, obtidos pelo espectro de transmissão FTIR. Os grupos funcionais dos adsorventes de SB e SBB não mudaram significativamente após a modificação com plasma. No entanto apareceram algumas bandas e foram alterados as intensidades das bandas após a pirolise e o tratamento. Os principais grupos funcionais encontrados neste tipo de materiais normalmente são carbonos aromáticos e heterocíclicos, porém podem variar de acordo ao tipo de material, pirolise e tratamento de ativação (física e / ou química), o que influenciará posteriormente no processo de adsorção (ALVES MACEDO, 2020).

Os resultados dessas análises indicam a presença de uma banda na faixa entre 3400 – 3600  $\text{cm}^{-1}$ , a qual, atribui-se as vibrações -OH dos grupos hidroxila e carboxila. Este pico diminui sua intensidade no biochar bruto e tratado (Figura 13) em comparação com os espectros do SB (Figura 12) provavelmente devido a carbonização que teria evaporado parte da água estrutural contida no material vegetal (DZOUJO et al., 2022; SHAHABI NEJAD; SHEIBANI, 2022). Além disso, também se observa uma diminuição desse pico ao aumentar o tempo de tratamento e a potência.

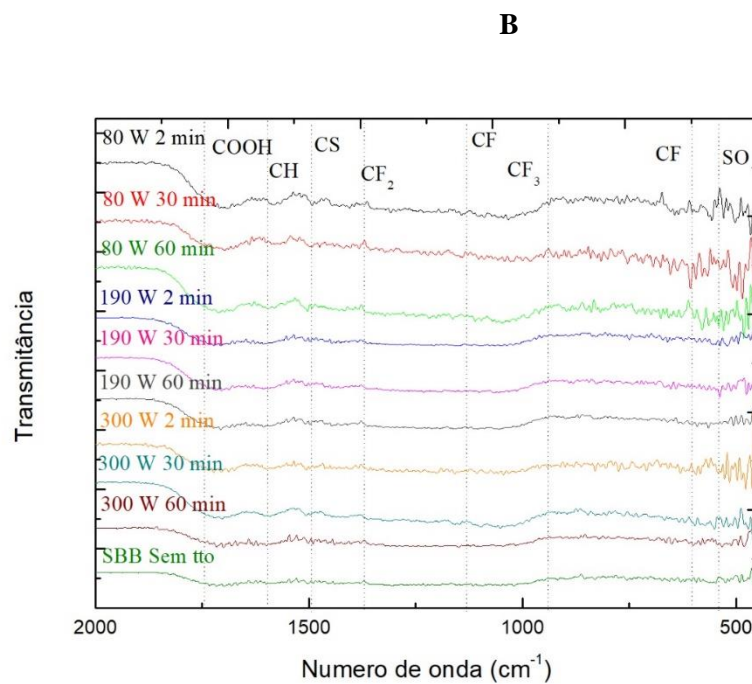
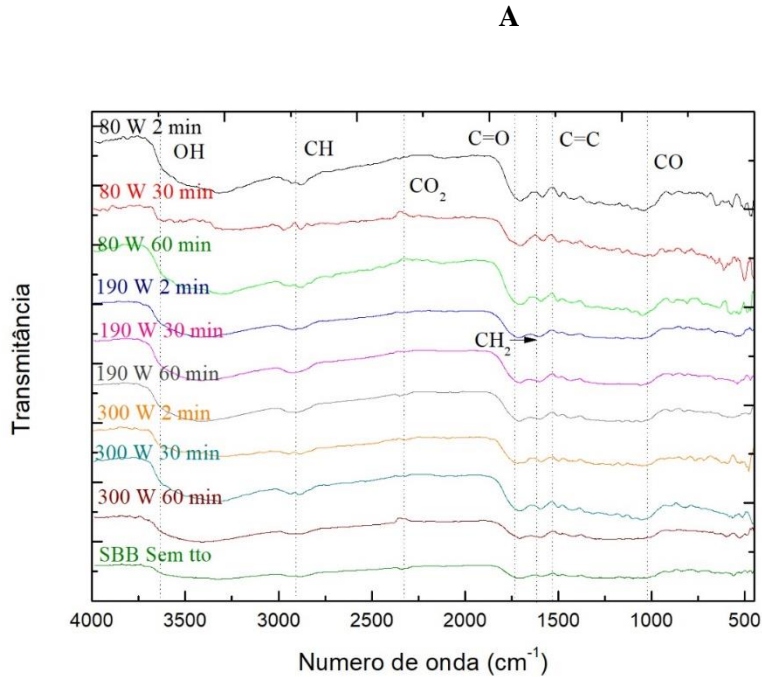
A banda mostrada na faixa de 2865 e 2918  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuída as vibrações de estiramento de grupos alifáticos  $-\text{CH}_2$ , a intensidade desta diminuiu à medida que aumentava o tempo de tratamento e a potência. Além disso, o pico foi menor nos espectros da Figura 13 em comparação com os da Figura 12, possivelmente pela decomposição da lignina causada pelo tratamento térmico e a modificação com plasma (MANYATSHE et al., 2022).

**Figura 12** - . Espectros de transmissão FTIR do SB bruto e modificado. A) Espectro completo no comprimento de onda de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ ; B) Destaque da região onde estão presentes a maiorias dos grupos funcionais que contém flúor e enxofre.



Fonte: Autoria própria

**Figura 13** - Espectros de transmissão FTIR do biochar bruto e modificado. A) Espectro completo no comprimento de onda de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ ; B) Destaque da região onde estão presentes a maiorias dos grupos funcionais que contém flúor e enxofre.



Fonte: Autoria própria

## 5.2 Estudo de adsorção de Mercúrio

### 5.2.1 Estudo da porcentagem de adsorção de mercúrio para os adsorventes obtidos

Na Tabela 7 são apresentados os resultados do estudo de adsorção feito com todos os adsorventes, tanto os elaborados com SB como os que passaram primeiro por uma etapa de modificação física (pirólise). Todos os materiais apresentam uma porcentagem de adsorção maior ao 50%, isso se deve ao fato do bagaço de cana de açúcar ser reconhecido como um biorresíduo abundante globalmente, com uma alta porcentagem de celulose e lignina em comparação a outros resíduos agrícolas convencionais, além de possuir excelentes propriedades químicas (como teor de umidade (4,4–8,7% em peso), teor de cinzas (0,90–9,6% em peso), material volátil (69,8–81,0% em peso), teor de carbono (39,8–47,3% em peso etc.) que são necessárias para um processo de adsorção ideal (RAJ; CHAUHAN; PAL, 2022).

Evidencia-se que o tratamento térmico melhorou a capacidade de adsorção dos SBBs em comparação com os adsorventes feitos com SB, isso acontece devido ao efeito da temperatura de pirólise, o qual está diretamente relacionado com a área superficial do adsorvente, e pelo tanto com seus macroporos e microporos, os quais são chaves no processo de adsorção (MUKHERJEE; ZIMMERMAN; HARRIS, 2011). No entanto, não foi possível avaliar o impacto do tratamento a plasma sobre o biochar, posto que a maioria dos adsorventes tiveram uma remoção acima do 90% ou seja uma concentração final menor ao 0,6 mg/l, e ao limite de quantificação ser 0,67 mg/l, todo valor inferior foi considerado o mesmo, (remoção >90.92%), o que não possibilitou fazer uma comparação entre os tratamentos de SBB,

**Tabela 7** - Resultados do estudo de adsorção de mercúrio para todos os adsorventes obtidos

<b>Adsorvente</b>	<b>Concentração final de Hg(II) (mg/l)</b>	<b>% de Remoção</b>
<b>SB</b>	3,10 ± 0,48	57,9
<b>SB 80 W 2 min</b>	3,19 ± 0,40	56,8
<b>SB 80 W 30 min</b>	2,51 ± 0,45	65,9
<b>SB 80 W 60 min</b>	2,70 ± 0,11	63,3
<b>SB 190 W 2 min</b>	2,92 ± 0,36	60,4
<b>SB 190 W 30 min</b>	2,58 ± 0,31	65,1
<b>SB 190 W 60 min</b>	2,11 ± 0,19	71,5
<b>SB 300 W 2 min</b>	2,99 ± 0,03	59,5
<b>SB 300 W 30 min</b>	1,92 ± 0,06	73,9
<b>SB 300 W 60 min</b>	1,21 ± 0,77	83,7
<b>SBB</b>	0,30 ± 0,03	95,9
<b>SBB 80 W 2 min</b>	1,68 ± 0,14	77,3
<b>SBB 80 W 30 min</b>	0,64 ± 0,28	91,3
<b>SBB 80 W 60 min</b>	< 0,67 mg/l	> 90,9
<b>SBB 190 W 2 min</b>	0,77 ± 0,14	89,5
<b>SBB 190 W 30 min</b>	< 0,67 mg/l	> 90,9
<b>SBB 190 W 60 min</b>	< 0,67 mg/l	> 90,9
<b>SBB 300 W 2 min</b>	< 0,67 mg/l	> 90,9
<b>SBB 300 W 30 min</b>	< 0,67 mg/l	> 90,9
<b>SBB 300 W 60 min</b>	< 0,67 mg/l	> 90,9

<b>Concentração inicial</b>	7,38 ± 0,30
<b>Limite de detecção</b>	0,20
<b>Limite de quantificação</b>	0,67

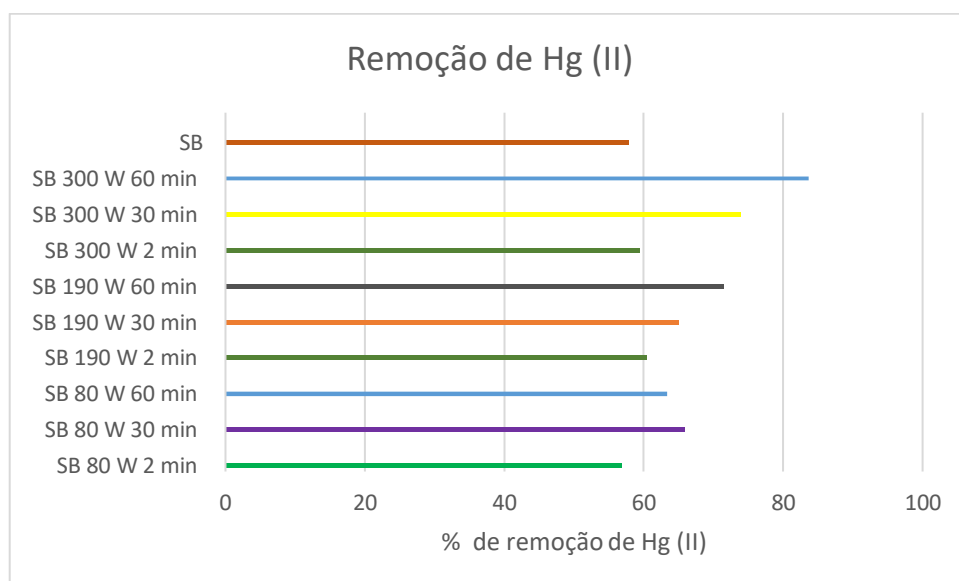
Fonte: Autoria própria

No SB observa-se um efeito significativo gerado nas amostras que tiveram o tratamento com plasma, onde a medida que aumenta a potência e o tempo de tratamento, também aumenta

a capacidade de adsorção, ressaltando principalmente o SB tratado durante 60 minutos e com uma potência de 300 W (Figura 14), o qual teve um 25,72 % mais de remoção de mercúrio que o SB bruto. De acordo a um estudo publicado Kang et al. (2020), existe uma relação diretamente proporcional entre a área superficial do adsorvente com a quantidade de energia administrada ao reator (potência) e o tempo de tratamento. Ao relacionar esses resultados com os obtidos na caracterização MEV-EDS (Tabela 6), evidencia-se que o adsorvente tratado com essas condições é o que tem mais afinidade com o SBB, pelo que confirmar-se a viabilidade da técnica de plasma para a produção de biochar. Resultados semelhantes obtiveram Kang et al. (2020) e Karim et al. (2017).

Para os adsorventes obtidos por tratamentos a plasma de 2 minutos (menor tempo de tratamento), os resultados de porcentagem de adsorção são praticamente muito próximos do valor que se obtém para o SB ou inferior a esse valor. Esse efeito aconteceu tanto para o SB como com SBB, e pode ser explicado porque ao produzir o plasma o primeiro que acontece é a interação do gás com o adsorvente, pelo que pode ter ocorrido num primeiro momento uma oclusão dos poros com os grupos de flúor e enxofre criados no plasma, o que não permitiu que o mercúrio ficara na área superficial do adsorvente (KAZAK; TOR, 2022). No gráfico 14 é possível visualizar a porcentagem de remoção de todos os adsorventes de SB.

**Figura 14** - Capacidade de remoção dos adsorventes feitos com SB

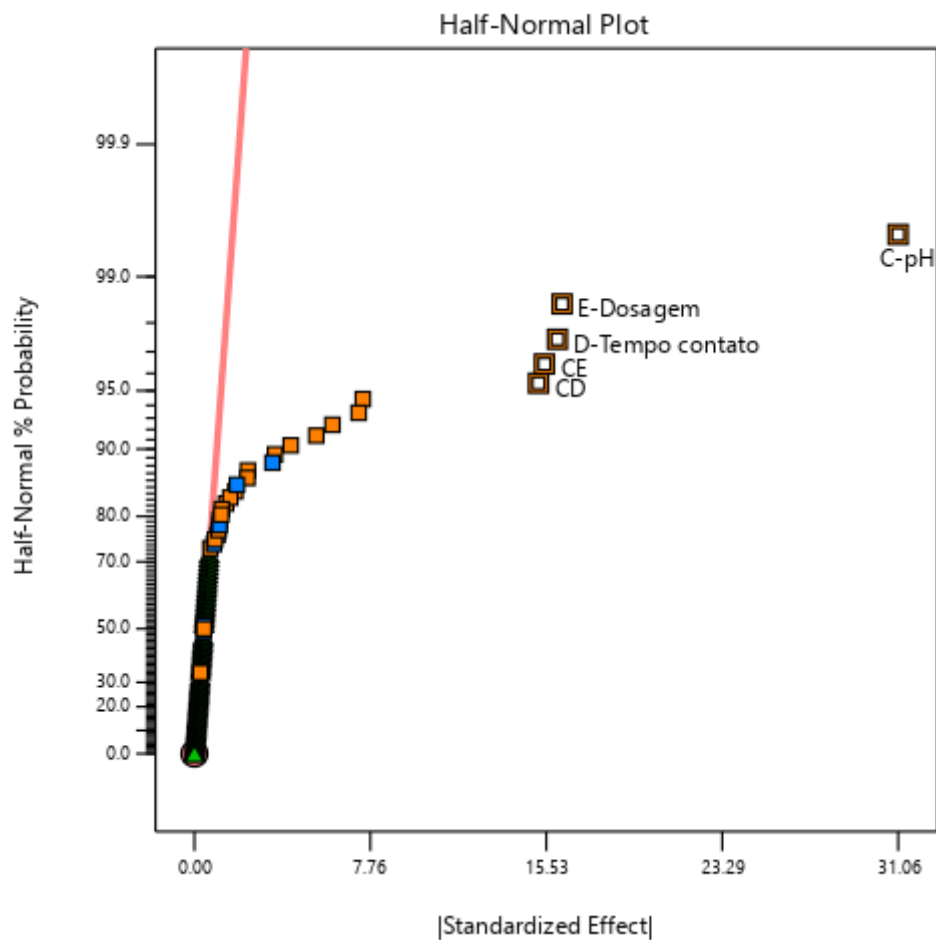


Fonte: Autoria própria

### 5.2.2 Desenho experimental e método de superfície de resposta (RSM)

O desenho experimental foi realizado para os adsorventes que apresentaram os melhores resultados confiáveis com o tratamento a plasma, portanto, de acordo com análise anterior, foi executado em todos os adsorventes de SB tratado a plasma. Para estudar detalhadamente a significância do modelo estatístico, os principais efeitos dos fatores e seus termos de interação foram avaliados por meio de testes de probabilidade no gráfico de probabilidade normal apresentado na Figura 15. Os efeitos insignificantes são normalmente distribuídos com média zero e tendem a cair ao longo de uma linha reta no gráfico, enquanto que os efeitos significativos aparecem como outliers no gráfico de probabilidade normal (HU; WANG; LIU, 2016).

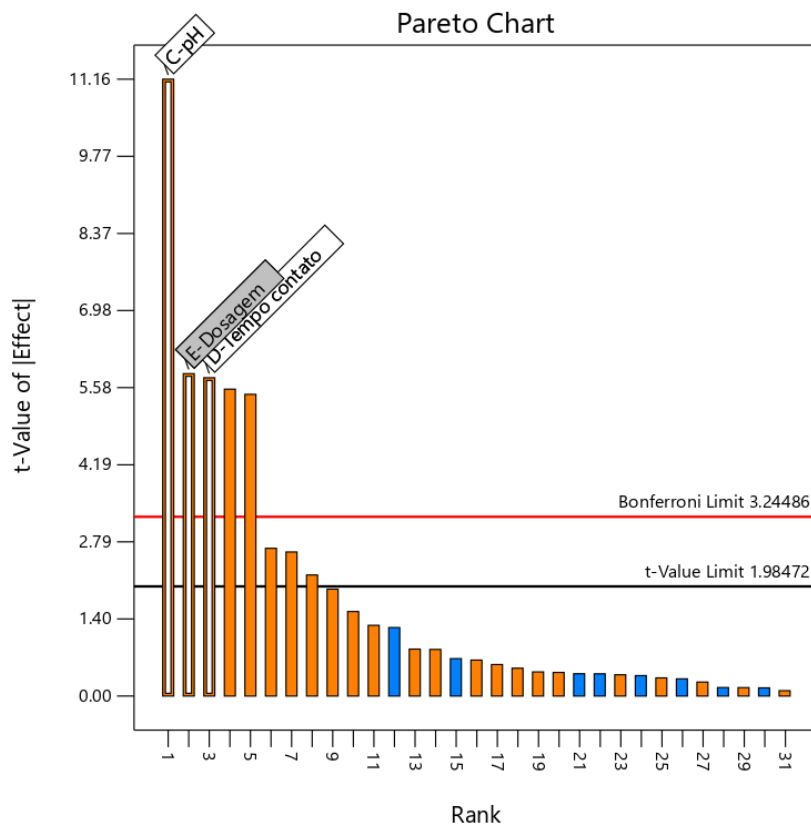
**Figura 15** - Probabilidade normal dos adsorventes de SB



Fonte: Autoria própria

Na Figura 15 observa-se que o pH é o fator que se encontra mais longe da reta e, portanto, é o que tem maior relevância neste estudo de adsorção de mercúrio (II). O pH inicial cumpre dois papéis fundamentais no processo de adsorção posto que é o responsável da carga superficial do adsorvente e também a formação dos diferentes tipos espécies de mercúrio (WANG et al., 2023a). É assim que com base no pH da solução, os íons de Hg(II) assumem várias formas, incluindo  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})^2$  e  $\text{Hg}(\text{OH})^{3+}$  (SAHU; PATEL; KURWADKAR, 2022). Por exemplo num estudo de adsorção de Hg feito por Gihar, Kumar e Kumar (2021) a variação do pH teve um efeito significativo, no qual dependo do valor tiveram uma porcentagem de remoção de 53,5% para um pH de 2 e a medida que aumentava o pH de 4 a 6, a adsorção também melhorou, atingindo uma remoção de até 90% das soluções aquosas.

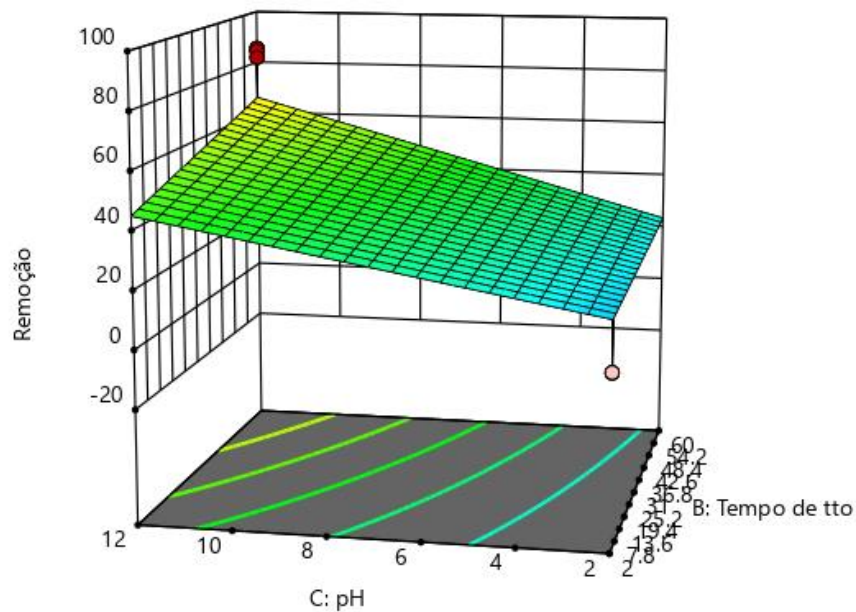
**Figura 16 - Gráfico de Pareto dos adsorventes do SB**



Fonte: Autoria própria

De acordo ao gráfico de probabilidade normal (Figura 15) a dosagem e o tempo de contato também tiveram um alto impacto no processo de adsorção. Essa informação pode ser comprovada no gráfico de Pareto apresentado na Figura 16, onde os efeitos que estão a baixo do limite de Bonferroni mas acima do limite t podem ser significativos (moderadamente importantes) e finalmente os que estão baixo o limite t não são significativos (LIANG et al., 2015). Desta forma para a adsorção de Hg (II) os efeitos fatoriais ordenados do maior ao menor impacto são C (pH) > E (dosagem) > D (tempo de contato) > B (tempo de tratamento) > A (potência) > F (concentração de Hg), pelo que em comparação com os outros fatores, neste estudo de adsorção, a concentração de mercúrio e a potência para o tratamento não foram significativas.

**Figura 17** - Modelo 3D de resposta da superfície no SB da % de remoção vs tempo de tratamento vs pH

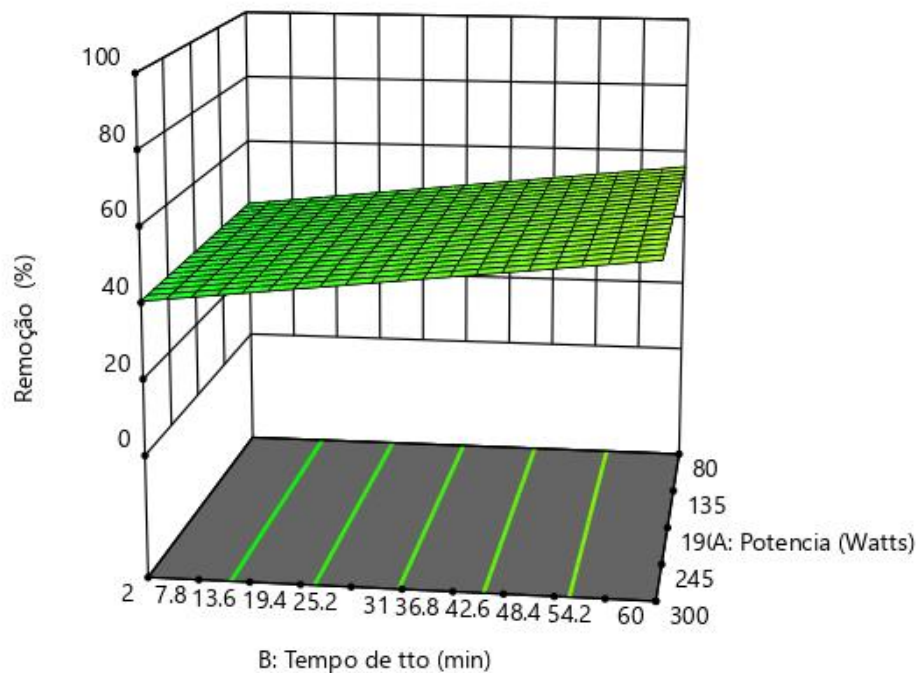


Fonte: Autoria própria

Foram gerados os gráficos tridimensionais da superfície com a finalidade de estimar os efeitos da combinação das variáveis, na Figura 17 apresenta-se o modelo 3D da relação entre o

tempo de tratamento e o pH com a porcentagem de remoção, onde evidencia-se que um tempo curto e um pH baixo apresentam a menor adsorção. A baixa capacidade de remoção sob condições ácidas é atribuída à protonação parcial dos sítios ativos e à competição com o íon hidrogênio ( $H^+$ ), o que ocupou os locais de adsorção, tornando a superfície do biocarvão positiva. Isso, teve um efeito desfavorável com o mercúrio, posto que as principais espécies do Hg em pH baixo ( $Hg^{2+}$  e  $Hg(OH)^+$ ) são restritas à ligação com os sítios de adsorção carregados positivamente (LIU et al., 2022c; WANG et al., 2023a). Resultados semelhantes foram encontrados nos estudos de Gihar, Kumar e Kumar, (2021), Sahu, Patel e Kurwadkar (2022) e Wang et al. (2023b).

**Figura 18** - Superfície de resposta no SB da % de remoção vs tempo de tratamento vs potência



Fuente: Autoria própria

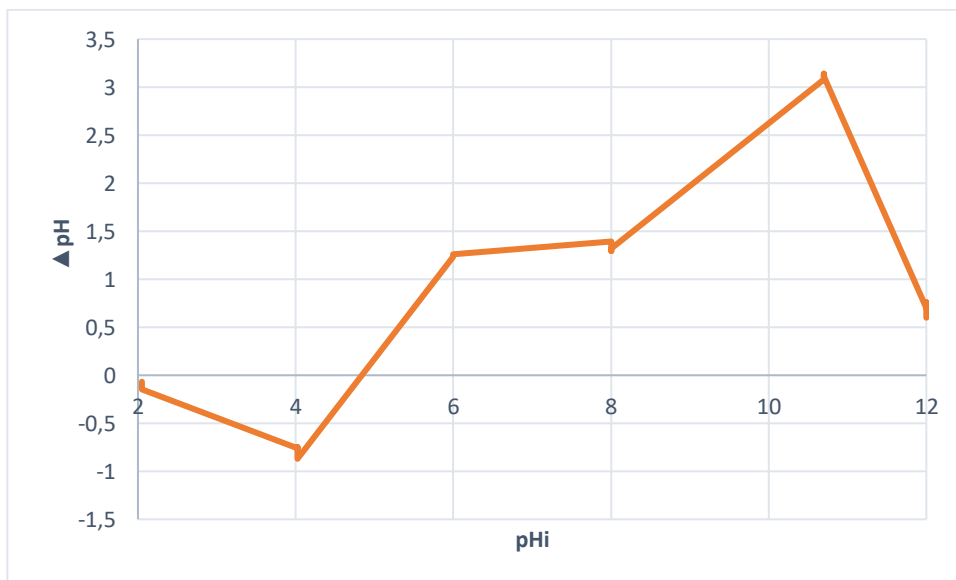
Por outro lado, na Figura 18 mostra o modelo 3D da superfície de resposta da interação do tempo de tratamento e a potência com a porcentagem de remoção. É possível observar que a medida que aumenta o tempo de tratamento e a potência, também aumenta a porcentagem de

remoção, como se conclui no estudo de porcentagem de adsorção e como se visualiza na Figura 14. Portanto, o adsorvente que apresenta as melhores condições para a remoção do mercúrio de soluções aquosas é o material tratado a plasma durante 60 min e com uma potência de 300 W.

### 5.2.3 Ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ )

O pH de carga zero é necessário para compreender a interação eletrostática entre o adsorvato e o adsorvente, devido a que as cargas destes devem ser opostas para que haja uma maior interação entre ambos (ALVES MACEDO, 2020). Na Figura 19 ilustra-se o gráfico do  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , onde a interseção da curva com o eixo x apresenta uma igualdade entre a quantidade de cargas negativas e cargas positivas na superfície do adsorvato. Analisando o gráfico 19, o  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  está aproximadamente num valor de 4,8. Por conseguinte, em um  $\text{pH} < 4,8$  a superfície das amostras se encontraram carregadas positivamente e em um  $\text{pH} > 4,8$  estarão carregadas negativamente.

**Figura 19** - Gráfico do pH de ponto de carga zero



Fonte: Autoria própria

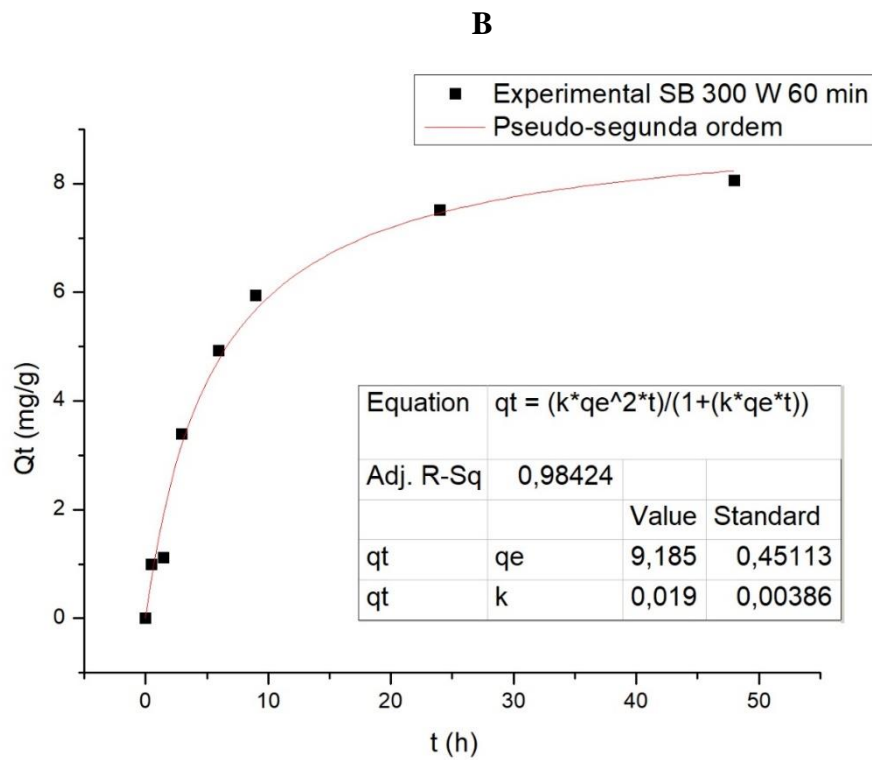
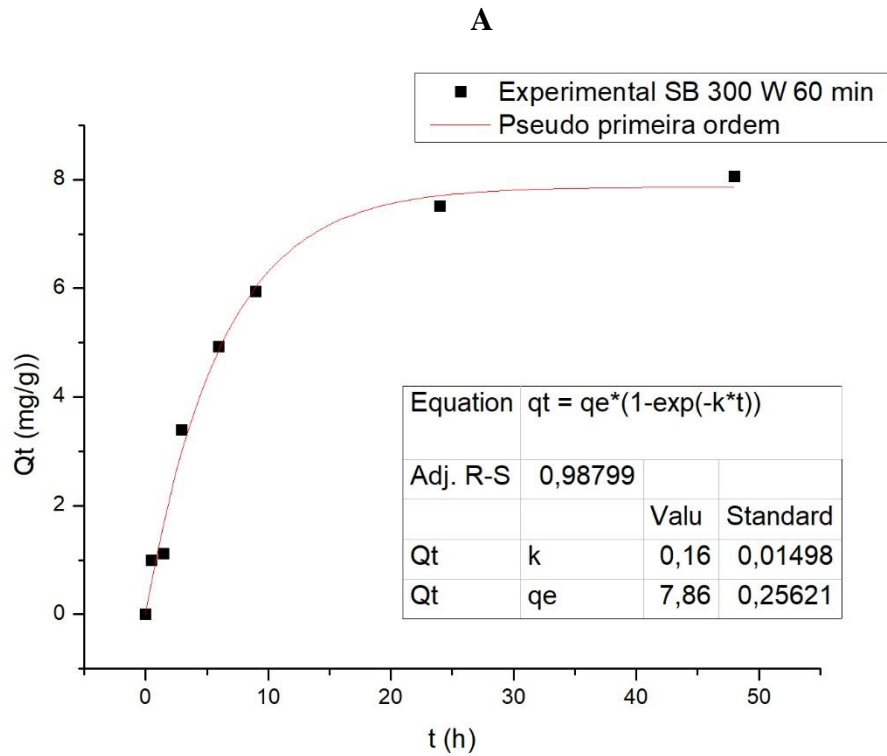
#### 5.2.4 Estudo de adsorção de mercúrio (Hg(II)) para o melhor adsorvente

##### – Cinética de adsorção

Os estudos de cinética fornecem informações mais precisas sobre as taxas de adsorção do adsorvente. Pelo que na Figura 20 observa-se o mecanismo de adsorção do mercúrio (II) em adsorventes tratados com plasma de flúor, o gráfico 20.A apresenta o resultado da modelagem matemática de pseudo-primeira ordem e a Figura 20.B mostra o gráfico de pseudo-segunda ordem, os quais obtiveram um  $R^2$  de 0,987 e 0,984 respectivamente. O ajuste razoável da cinética de adsorção de mercúrio aos dois modelos, sugere que a adsorção acontece por uma combinação de processos físicos e químicos. Resultados semelhantes foram reportados por Tang e colaboradores (2022) num estudo de adsorção de mercúrio com biochar sulfurado.

Por uma parte o PPO considera uma adsorção física, que é baseada em uma força motriz linear da transferência de massa na fronteira de uma interface líquido-sólido (BUJDÁK, 2020), enquanto que o modelo PSO descreve uma etapa de limitação associada a uma taxa química de interação de forças de valência ou por transferência de elétrons, em vez de forças de resistência da camada superficial (GÓMEZ-HERRERA, 2021). Pode-se inferir que tanto o efeito do plasma na área superficial do adsorvente, como a adição de grupos funcionais de flúor e enxofre contribuíram no processo de adsorção de íons de mercúrio.

**Figura 20** - Modelos cinéticos de adsorção de Hg (II) em soluções aquosas por adsorvente tratado com plasma. A) Modelo cinético de pseudo primeira ordem. B) Modelo cinético de pseudo segunda ordem.

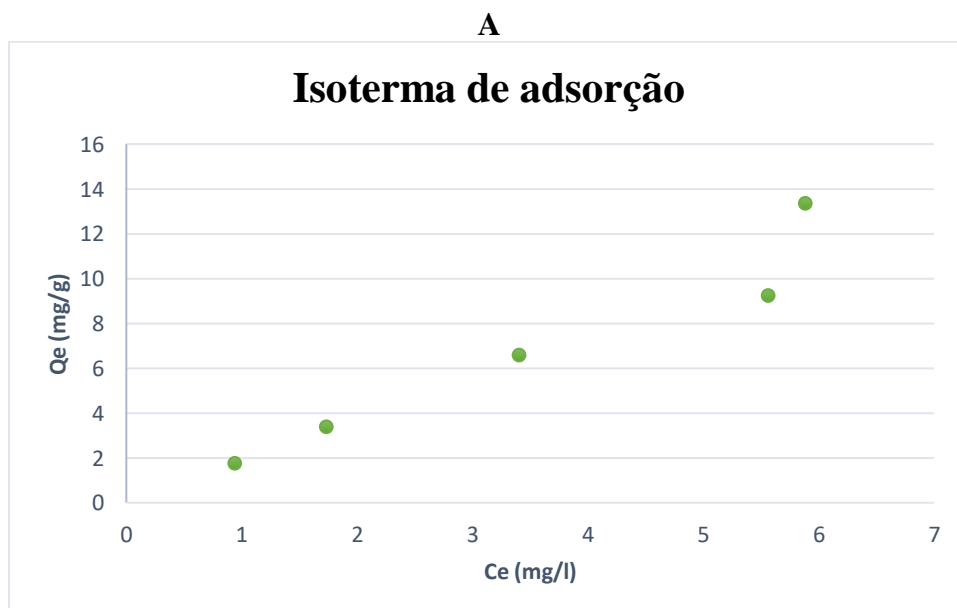


– Isotermas de adsorção

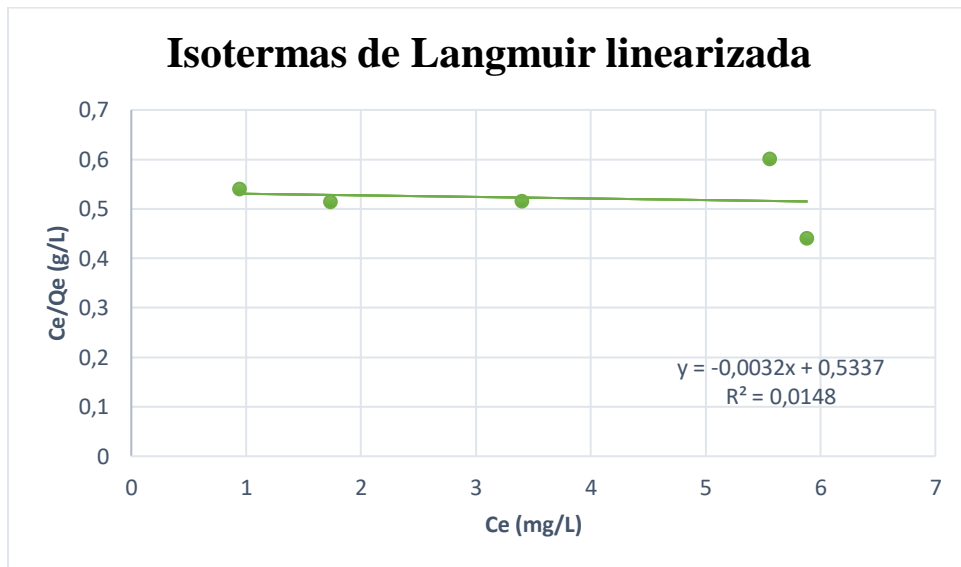
Com a finalidade de analisar o comportamento de adsorção do adsorvente SB 300 W 60 min para a remoção de mercúrio (II) de soluções aquosas, foi feita a modelagem isotérmica a partir da forma linearizada dos modelos: Langmuir e Freundlich. Na Figura 21 apresenta-se os resultados obtidos.

No modelo de Langmuir observa-se um coeficiente de regressão ( $R^2$ ) muito baixo de 0,0148, pelo que pode se concluir que este modelo não descreve adequadamente o fenômeno de adsorção entre o adsorvente SB 300 W 60 min e o mercúrio, pelo tanto os resultados para a capacidade de adsorção não seriam válidos. Por outro lado, o modelo de Freundlich teve um melhor ajuste aos dados experimentais com um  $R^2$  de 0,98, o que sugere uma distribuição não uniforme de sítios heterógenos na superfície e um processo de adsorção em multicamadas (OUMABADY et al., 2022). O mesmo comportamento de adsorção foi reportado por Bailon et al., (2022) para um biochar impregnado com enxofre para a remoção de mercúrio de solos contaminados.

**Figura 21** - A) Isoterma de adsorção. B) Modelo linearizado de Langmuir. C) Modelo linearizado de Freundlich

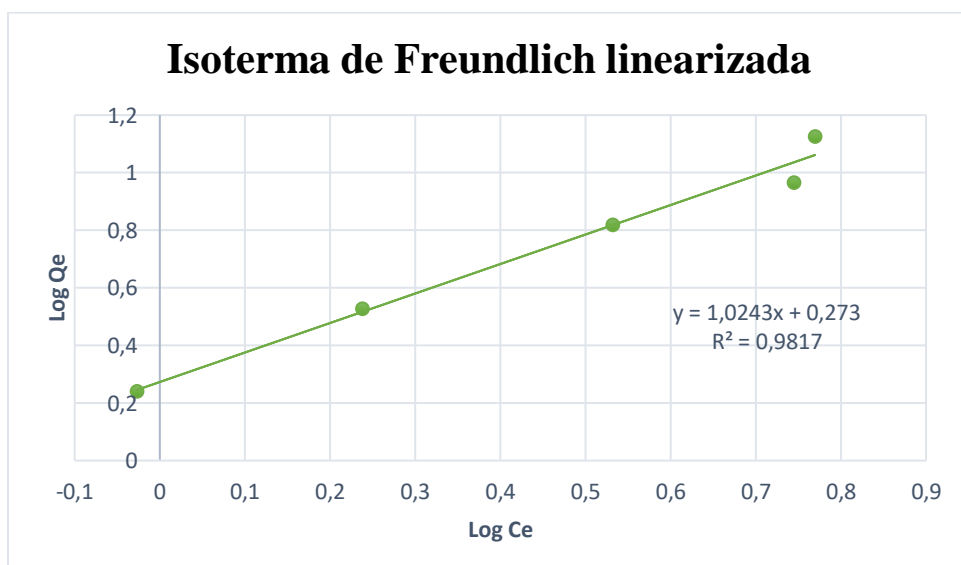


## B



<b>Kl</b>	<b>Qmax</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
-0,00312	- 312,5	0,0148

## C



<b>Kf</b>	<b>1/n</b>	<b>n</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
2,785	0,27	3,66	0,9817

Fonte: Autoria própria

Na Figura 21.C observa-se que a capacidade de adsorção prevista pelo modelo Freundlich ( $K_f$ ) é de 2,785 mg/g, um valor superior ao reportado por Bailon et al. (2022). O valor de  $n$  é de 3,66, o que indica uma adsorção favorável, já que está dentro da faixa de 1 a 10, além disso, valores de  $n$  acima de 1 mostram uma maior força de adsorção nos sítios ativos do adsorvente, (DERMAWAN et al., 2022b; OUMABADY et al., 2022) portanto, a quimissorção predomina neste processo de adsorção e pode-se concluir que o flúor inserido no tratamento com plasma melhora a capacidade de adsorção de mercúrio. O parâmetro  $1/n$  neste estudo foi de 0,27 e representa a heterogeneidade da superfície, a qual aumenta à medida que o valor fica mais perto de 0 (TAN et al., 2016).

## 6 CONCLUSÕES

Neste estudo, adsorventes feitos a partir de bagaço de cana de açúcar (com e sem pirólise) foram utilizados para investigar sua capacidade de adsorção de íons de mercúrio de soluções aquosas. Um novo método foi proposto para melhorar a características dos adsorventes, aumentando os sítios ativos de flúor no material e as características físicas como o à área superficial e a porosidade, a partir de uma ativação de um ou dois passos.

Os resultados das caracterizações confirmam que efetivamente o plasma de baixa temperatura, causa modificações nos adsorventes, sem danificar sua estrutura principal. Os resultados do MEV indicam um aumento da estrutura porosa, com o aumento do tempo de tratamento. Também os resultados da EDS/MEV apresentam que efetivamente o flúor foi incorporado em todos materiais, mas o enxofre só foi detectado em algumas amostras. O teor de carbono foi maior ao aumentar o tempo de tratamento, no entanto, o flúor teve um efeito inverso que pode ser relacionado a formação de HF.

A eficiência de remoção do SB tratado com 300 W e 60 minutos foi a mais alta, com uma porcentagem de remoção do 83,67%, correspondendo a 25,72% a mais que o SB sem tratamento. O biochar teve uma porcentagem de remoção superior que a do SB, em sua maioria acima do 90%, causada pela melhoria das características com tratamento térmico, feito previamente sobre os adsorventes, porém não foi possível avaliar o impacto do tratamento a plasma sobre a capacidade de remoção de Hg do SBB, já que a concentração final era menor que o limite de quantificação, o que impediu ter diferenças significativas entre os tratamentos.

O desenho experimental confirmou a importância do pH neste tipo de adsorção. A partir dos diagramas de 3D foi possível conferir que o adsorvente com as melhores características foi o modificado com a maior potência e tempo de tratamento, este adsorvente teve um comportamento semelhante ao biochar.

A partir do modelo cinético foi possível concluir que o mecanismo de adsorção para o SB 300 W 60 min apresenta um comportamento tanto físico como químico, posto que os modelos de cinética de primeira e segunda ordem apresentaram bons ajustes. Não obstante, os resultados das isotermas de adsorção amostraram um bom ajuste com o modelo de Freundlich, no qual foi possível concluir que predominava a adsorção química, portanto neste estudo os sítios ativos tem um papel muito importante para remoção de mercúrio.

Pelos resultados deste trabalho conclui-se que o uso da técnica de plasma de baixa temperatura de SF<sub>6</sub> pode ser usada com sucesso para melhorar as características do SB e assim promover uma melhor adsorção de íons de mercúrio em solução aquosa, quando se utiliza pH de 7.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABD, A. A. et al. Experimental study and static numerical optimization of scalable design of non-adiabatic and non-isothermal pressure swing adsorption for biogas upgrading. **Energy**, v. 257, p. 124781, 15 out. 2022.
- AGOPIAN, J.-C. et al. Carbon fibre fluorination: Surface and structural properties. **Applied Surface Science**, v. 595, p. 153561, 1 set. 2022.
- ALBERT, C. et al. Seasonal variation of mercury contamination in Arctic seabirds: A pan-Arctic assessment. **Science of The Total Environment**, v. 750, p. 142201, 1 jan. 2021.
- AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, p. 122383, 5 jul. 2020.
- AL-RUMAIHI, A. et al. A review of pyrolysis technologies and feedstock: A blending approach for plastic and biomass towards optimum biochar yield. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 167, p. 112715, 1 out. 2022.
- ALTUN, T.; ECEVIT, H. Adsorption of malachite green and methyl violet 2B by halloysite nanotube: Batch adsorption experiments and Box-Behnken experimental design. **Materials Chemistry and Physics**, v. 291, p. 126612, 15 nov. 2022.
- ALVES MACEDO, J. C. **Aumento da adsorção de cromo, cádmio, chumbo e níquel por biochars modificados com adição de grupos isotiocianato**. Araraquara: Universidade Estadual Paulista, 2020.
- AMORIM, M. K. M. et al. Effects of cold SF<sub>6</sub> plasma treatment on a-C:H, polypropylene and polystyrene. **Surface and Coatings Technology**, v. 385, p. 125398, 15 mar. 2020.
- ARAUCANO HOLGADO, D. P. **ESTUDO DAS PROPRIEDADES TRIBOMECÂNICAS DE FILMES DE CARBONO AMORFO FLUORADO**. Rio de Janeiro: PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO, 2012.
- BACHMANN, S. A. L.; CALVETE, T.; FÉRIS, L. A. Caffeine removal from aqueous media by adsorption: An overview of adsorbents evolution and the kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Science of The Total Environment**, v. 767, p. 144229, 1 maio 2021.
- BAI, X. et al. Rotten sugarcane bagasse derived biochars with rich mineral residues for effective Pb (II) removal in wastewater and the tech-economic analysis. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 132, p. 104231, 1 mar. 2022.
- BAILON, M. X. et al. Impact of sulfur-impregnated biochar amendment on microbial communities and mercury methylation in contaminated sediment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 438, p. 129464, 15 set. 2022.
- BAUCH, C. et al. Higher mercury contamination is associated with shorter telomeres in a long-lived seabird – A direct effect or a consequence of among-individual variation in phenotypic quality? **Science of The Total Environment**, v. 839, p. 156359, 15 set. 2022.

- BENJELLOUN, M. et al. Recent Advances in Adsorption Kinetic Models: Their Application to Dye Types. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 14, n. 4, p. 103031, 1 abr. 2021.
- BETANCUR-CORREDOR, B. et al. Gold mining as a potential driver of development in Colombia: Challenges and opportunities. **Journal of Cleaner Production**, v. 199, p. 538–553, 20 out. 2018.
- BJØRKLUND, G. et al. The toxicology of mercury: Current research and emerging trends. **Environmental Research**, v. 159, p. 545–554, 1 nov. 2017.
- BRUNAUER, S.; EMMET, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 60, p. 309–319, 1938.
- BRUNO, D. E. et al. Artisanal and small-scale gold mining, meandering tropical rivers, and geological heritage: Evidence from Brazil and Indonesia. **Science of The Total Environment**, v. 715, p. 136907, 1 maio 2020.
- BUDNIK, L. T.; CASTELEYN, L. Mercury pollution in modern times and its socio-medical consequences. **Science of The Total Environment**, v. 654, p. 720–734, 1 mar. 2019.
- BUJDÁK, J. Adsorption kinetics models in clay systems. The critical analysis of pseudo-second order mechanism. **Applied Clay Science**, v. 191, p. 105630, 15 jun. 2020.
- CAI, J. et al. Cubic structured SrTiO<sub>3</sub> with Ce/Cr Co-doping for photoinduced catalytic oxidation of gaseous mercury. **Chemosphere**, v. 295, p. 133828, 1 maio 2022.
- CAO, L. et al. The coupling use of electro-chemical and advanced oxidation to enhance the gaseous elemental mercury removal in flue gas. **Separation and Purification Technology**, v. 257, p. 117883, 15 fev. 2021.
- CHALKIDIS, A. et al. Mercury-bearing wastes: Sources, policies and treatment technologies for mercury recovery and safe disposal. **Journal of Environmental Management**, v. 270, p. 110945, 15 set. 2020.
- CHAUDHARY, S. et al. In-situ synthesis of mercury(II)-N-heterocyclic carbene complexes by using “oxide route”, structural characterization and their photo-catalytic degradation activity for dyes. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 960, p. 122222, 15 fev. 2022.
- CHEN, F. F. **Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion**. Cham: Springer International Publishing, 2016.
- CHEN, X. et al. Isotherm models for adsorption of heavy metals from water - A review. **Chemosphere**, v. 307, p. 135545, 1 nov. 2022.
- CHENG, Y. et al. Examining the inconsistency of mercury flow in post-Minamata Convention global trade concerning artisanal and small-scale gold mining activity. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 185, p. 106461, 1 out. 2022.
- CRESPO-LOPEZ, M. E. et al. Mercury: What can we learn from the Amazon? **Environment International**, v. 146, p. 106223, 1 jan. 2021.

CUI, W. et al. Simultaneous catalytic oxidation of nitric oxide and elemental mercury over Cu-Fe binary oxide treated by oxygen non-thermal plasma. **Fuel**, v. 320, p. 123895, 15 jul. 2022.

DA SILVA MONTES, C. et al. The legacy of artisanal gold mining and its impact on fish health from Tapajós Amazonian region: A multi-biomarker approach. **Chemosphere**, v. 287, p. 132263, 1 jan. 2022.

DERMAWAN, D. et al. The potential of transforming rice straw (*Oryza sativa*) and golden shower (*Cassia fistula*) seed waste into high-efficiency biochar by atmospheric pressure microwave plasma. **Industrial Crops and Products**, v. 185, p. 115122, 1 out. 2022a.

DING, E. et al. Optimizing Cd<sup>2+</sup> adsorption performance of KOH modified biochar adopting response surface methodology. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 169, p. 105788, 1 jan. 2023.

DING, W. et al. Pyrolytic temperatures impact lead sorption mechanisms by bagasse biochars. **Chemosphere**, v. 105, p. 68–74, 1 jun. 2014.

DIVBAND HAFSHEJANI, L. et al. Removal of nitrate from aqueous solution by modified sugarcane bagasse biochar. **Ecological Engineering**, v. 95, p. 101–111, 1 out. 2016.

DUAN, P. et al. Biotransformation fate and sustainable mitigation of a potentially toxic element of mercury from environmental matrices. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 9, p. 6949–6965, 1 set. 2020.

DZOUJO, H. T. et al. Synthesis of pozzolan and sugarcane bagasse derived geopolymer-biochar composites for methylene blue sequestration from aqueous medium. **Journal of Environmental Management**, v. 318, p. 115533, 15 set. 2022.

EZEONUEGBU, B. A. et al. Agricultural waste of sugarcane bagasse as efficient adsorbent for lead and nickel removal from untreated wastewater: Biosorption, equilibrium isotherms, kinetics and desorption studies. **Biotechnology Reports**, v. 30, p. e00614, 1 jun. 2021.

FAGBENRO, A. A. et al. Assessment of heavy metal pollution in soil samples from a gold mining area in Osun State, Nigeria using proton-induced X-ray emission. **Scientific African**, v. 14, p. e01047, 1 nov. 2021.

FAN, X. et al. Sorption mechanisms of diethyl phthalate by nutshell biochar derived at different pyrolysis temperature. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 2, p. 107328, 1 abr. 2022.

FISHER, E. et al. Transforming matters: sustaining gold lifeways in artisanal and small-scale mining. **Current Opinion in Environmental Sustainability**, v. 49, p. 190–200, 1 abr. 2021.

FREUNDLICH, H. M. F. Über die adsorption in lösungen. **Z. Phys. Chem**, v. 57, p. 385–470, 1906.

GENCHI, G. et al. Mercury Exposure and Heart Diseases. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 14, n. 1, p. 74, jan. 2017.

GEORGIN, J. et al. A review of the toxicology presence and removal of ketoprofen through adsorption technology. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, p. 107798, 1 jun. 2022.

GHEITASI, F. et al. Removal of mercury (II) from aqueous solution by powdered activated carbon nanoparticles prepared from beer barley husk modified with Thiol/ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. **Journal of Molecular Structure**, v. 1267, p. 133555, 5 nov. 2022.

GIHAR, S.; KUMAR, D.; KUMAR, P. Facile synthesis of novel pH-sensitive grafted guar gum for effective removal of mercury (II) ions from aqueous solution. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, v. 2, p. 100110, 25 dez. 2021.

GÓMEZ-HERRERA, S. **REMOÇÃO DE ÍONS CROMO DE SOLUÇÕES AQUOSAS POR BIOCHAR PRODUZIDO DE CASCA DE CAFÉ**. Sorocaba: Universidade Estadual Paulista, 2021.

GOPALAN, J.; BUTHIYAPPAN, A.; ABDUL RAMAN, A. A. Insight into metal-impregnated biomass based activated carbon for enhanced carbon dioxide adsorption: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 113, p. 72–95, 25 set. 2022.

GYAMFI, O. et al. Contamination, exposure and risk assessment of mercury in the soils of an artisanal gold mining community in Ghana. **Chemosphere**, v. 267, p. 128910, 1 mar. 2021.

HARRIPERSADTH, C. et al. The application of eggshells and sugarcane bagasse as potential biomaterials in the removal of heavy metals from aqueous solutions. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 34, p. 142–150, 1 out. 2020.

HAUSER-DAVIS, R. A. et al. Mercury contamination in the recently described Brazilian white-tail dogfish *Squalus albicaudus* (Squalidae, Chondrichthyes). **Chemosphere**, v. 250, p. 126228, 1 jul. 2020.

HU, Q. et al. A critical review of adsorption isotherm models for aqueous contaminants: Curve characteristics, site energy distribution and common controversies. **Journal of Environmental Management**, v. 329, p. 117104, 1 mar. 2023.

HU, R. et al. Highly concentrated amino-modified biochars using a plasma: Evolution of surface composition and porosity for heavy metal capture. **Carbon**, v. 168, p. 515–527, 30 out. 2020.

HU, X.; WANG, H.; LIU, Y. Statistical Analysis of Main and Interaction Effects on Cu(II) and Cr(VI) Decontamination by Nitrogen-Doped Magnetic Graphene Oxide. **Scientific Reports**, v. 6, p. 34378, 3 out. 2016.

IWUOZOR, K. O. et al. A Review on the thermochemical conversion of sugarcane bagasse into biochar. **Cleaner Materials**, v. 6, p. 100162, 1 dez. 2022.

JIANG, T. et al. Influence of dissolved organic matter (DOM) characteristics on dissolved mercury (Hg) species composition in sediment porewater of lakes from southwest China. **Water Research**, v. 146, p. 146–158, 1 dez. 2018.

JIANG, Y. et al. Complete catalytic reaction of mercury oxidation on CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> (001) surface: A DFT study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 430, p. 128434, 15 maio 2022.

JONKMAN, J.; DE THEIJE, M. Amalgamation: Social, technological, and legal entanglements in small-scale gold-mining regions in Colombia and Suriname. **Geoforum**, v. 128, p. 202–212, 1 jan. 2022.

KANG, H. et al. Plasma jet assisted carbonization and activation of coffee ground waste. **Environment International**, v. 145, p. 106113, 1 dez. 2020.

KARIM, A. A. et al. Potassium enriched biochar production by thermal plasma processing of banana peduncle for soil application. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 123, p. 165–172, 1 jan. 2017.

KAYNAR, U. H. et al. Adsorption of thorium (IV) ions using a novel borate-based nano material Ca<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: Application of response surface methodology and Artificial Neural Network. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 192, p. 110606, 1 fev. 2023.

KAZAK, O.; TOR, A. Characteristics and mechanisms for highly efficient adsorption of Pb(II) from aqueous solutions by engineered vinasse biochar with cold oxygen plasma process. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 171, p. 108766, 1 jan. 2022.

KHAN, M. M. et al. Composite of polypyrrole with sugarcane bagasse cellulosic biomass and adsorption efficiency for 2,4-dichlorophenoxy acetic acid in column mode. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 15, p. 2016–2025, 1 nov. 2021.

KULKARNI, R. M. et al. Batch and continuous packed bed column studies on biosorption of nickel (II) by sugarcane bagasse. **Results in Chemistry**, v. 4, p. 100328, 1 jan. 2022.

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 38, p. 2221–2295, 1916.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 40, p. 1361–1403, 1918.

LATA, S. et al. Aurora Borealis in dentistry: The applications of cold plasma in biomedicine. **Materials Today Bio**, v. 13, p. 100200, 1 jan. 2022.

LEE, E.-S. et al. Effect of substitution reaction with tin chloride in thermal treatment of mercury contaminated tailings. **Environmental Pollution**, v. 264, p. 114761, 1 set. 2020.

LEE, J.-C. et al. Iron-impregnated spent coffee ground biochar for enhanced degradation of methylene blue during cold plasma application. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 98, p. 383–388, 25 jun. 2021.

LIANG, J. et al. Investigating triazine-based modification of hyaluronan using statistical designs. **Carbohydrate Polymers**, v. 132, p. 472–480, 5 nov. 2015.

LICONA-AGUILAR, Á. I. et al. Reutilization of waste biomass from sugarcane bagasse and orange peel to obtain carbon foams: Applications in the metal ions removal. **Science of The Total Environment**, v. 831, p. 154883, 20 jul. 2022.

LIU, B. et al. Enhanced removal of Cd<sup>2+</sup> from water by AHP-pretreated biochar: Adsorption performance and mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 438, p. 129467, 15 set. 2022a.

LIU, D. et al. Photocatalytic oxidation removal of elemental mercury from flue gas. A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, n. 2, p. 417–431, 1 mar. 2020a.

LIU, D. et al. Novel carbon-based sorbents for elemental mercury removal from gas streams: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 391, p. 123514, 1 jul. 2020b.

LIU, G. et al. The immobilization, plant uptake and translocation of cadmium in a soil-pakchoi (*Brassica chinensis* L.) system amended with various sugarcane bagasse-based materials. **Environmental Pollution**, v. 311, p. 119946, 15 out. 2022b.

LIU, M. et al. Rivers as the largest source of mercury to coastal oceans worldwide. **Nature Geoscience**, v. 14, n. 9, p. 672–677, set. 2021a.

LIU, S. et al. Status and environmental management of soil mercury pollution in China: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 277, p. 111442, 1 jan. 2021b.

LIU, X.; ZHOU, J.; LIU, D. Plasma regulates active sites on biochar to boost peroxomonosulfate activation for phenol degradation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, p. 107833, 1 jun. 2022.

LIU, Y. et al. Oxidation removal of gaseous Hg<sup>0</sup> using enhanced-Fenton system in a bubble column reactor. **Fuel**, v. 246, p. 358–364, 15 jun. 2019.

LIU, Y.; ADEWUYI, Y. G. A review on removal of elemental mercury from flue gas using advanced oxidation process: Chemistry and process. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 112, p. 199–250, 1 ago. 2016.

LIU, Z. et al. Nanoporous biochar with high specific surface area based on rice straw digestion residue for efficient adsorption of mercury ion from water. **Bioresource Technology**, v. 359, p. 127471, 1 set. 2022c.

LYYTIMÄKI, J.; PELTONEN, L. Mining through controversies: Public perceptions and the legitimacy of a planned gold mine near a tourist destination. **Land Use Policy**, v. 54, p. 479–486, 1 jul. 2016.

MANTEY, J. et al. Mercury contamination of soil and water media from different illegal artisanal small-scale gold mining operations (galamsey). **Heliyon**, v. 6, n. 6, p. e04312, 1 jun. 2020.

MANYATSHE, A. et al. Chitosan modified sugarcane bagasse biochar for the adsorption of inorganic phosphate ions from aqueous solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 5, p. 108243, 1 out. 2022.

MARINS, R. V.; PARAQUETTI, H. H. M.; AYRES, G. A. Alternativa analítica para especiação físico-química de mercúrio em águas costeiras tropicais. **Química Nova**, v. 25, p. 372–378, maio 2002.

- MARRUGO-MADRID, S. et al. Assessment of dissolved mercury by diffusive gradients in thin films devices in abandoned ponds impacted by small scale gold mining. **Environmental Research**, v. 208, p. 112633, 15 maio 2022.
- MARTINEZ, G.; RESTREPO-BAENA, O. J.; VEIGA, M. M. The myth of gravity concentration to eliminate mercury use in artisanal gold mining. **The Extractive Industries and Society**, v. 8, n. 1, p. 477–485, 1 mar. 2021.
- MARTINEZ, G.; SMITH, N. M.; VEIGA, M. M. Voluntary gold certification programs: A viable mechanism for improving artisanal and small-scale mining in Peru? **Journal of Rural Studies**, v. 94, p. 54–62, 1 ago. 2022.
- MISNAL, M. F. I. et al. Cold Plasma: A Potential Alternative for Rice Grain Postharvest Treatment Management in Malaysia. **Rice Science**, v. 29, n. 1, p. 1–15, 1 jan. 2022.
- MOHAMMED, Z.; JEELANI, S.; RANGARI, V. Low temperature plasma treatment of rice husk derived hybrid silica/carbon biochar using different gas sources. **Materials Letters**, v. 292, p. 129678, 1 jun. 2021.
- MONTERO, J. I. Z. et al. High efficiency removal of As(III) from waters using a new and friendly adsorbent based on sugarcane bagasse and corncob husk Fe-coated biochars. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 162, p. 616–624, 30 out. 2018.
- MOZAFFARI MAJD, M. et al. Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020). **Science of The Total Environment**, v. 812, p. 151334, 15 mar. 2022.
- MUKHERJEE, A.; ZIMMERMAN, A. R.; HARRIS, W. Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars. **Geoderma**, v. 163, n. 3, p. 247–255, 15 jul. 2011.
- MUKHERJEE, T.; RAHAMAN, M. Optimization of acetaminophen adsorption onto biodegradable waste-derived activated carbon using response surface methodology. **Materials Today: Proceedings**, 12 jan. 2023.
- MUVHIIWA, R. et al. Study of biochar from pyrolysis and gasification of wood pellets in a nitrogen plasma reactor for design of biomass processes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, p. 103391, 1 out. 2019.
- NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.
- NGOM, N. M. et al. Recent expansion of artisanal gold mining along the Bandama River (Côte d’Ivoire). **International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation**, v. 112, p. 102873, 1 ago. 2022.
- OCHEDI, F. O.; LIU, Y.; HUSSAIN, A. A review on coal fly ash-based adsorbents for mercury and arsenic removal. **Journal of Cleaner Production**, v. 267, p. 122143, 10 set. 2020.
- OUMABADY, S. et al. Kinetic and isotherm insights of Diclofenac removal by sludge derived hydrochar. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 2184, 9 fev. 2022.

OUTRIDGE, P. M. et al. Updated Global and Oceanic Mercury Budgets for the United Nations Global Mercury Assessment 2018. **Environmental Science & Technology**, v. 52, n. 20, p. 11466–11477, 16 out. 2018.

PAN, L. et al. Potentially Toxic Element Pollution Levels and Risk Assessment of Soils and Sediments in the Upstream River, Miyun Reservoir, China. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, n. 11, p. 2364, nov. 2018.

QI, R. et al. Heavy metal(loid)s shape the soil bacterial community and functional genes of desert grassland in a gold mining area in the semi-arid region. **Environmental Research**, v. 214, p. 113749, 1 nov. 2022.

RAJ, V.; CHAUHAN, M. S.; PAL, S. L. Potential of sugarcane bagasse in remediation of heavy metals: A review. **Chemosphere**, v. 307, p. 135825, 1 nov. 2022.

RAKOTONDRABE, F. et al. Water quality assessment in the Bétaré-Oya gold mining area (East-Cameroon): Multivariate Statistical Analysis approach. **Science of The Total Environment**, v. 610–611, p. 831–844, 1 jan. 2018.

RESENDE, R. C. et al. Surface properties and corrosion resistance of SF<sub>6</sub> plasma-treated polyester-based thermoplastic elastomer. **Surface and Interface Analysis**, v. 50, n. 1, p. 13–26, 2018.

RESNIK, M. et al. Comparison of SF<sub>6</sub> and CF<sub>4</sub> Plasma Treatment for Surface Hydrophobization of PET Polymer. **Materials**, v. 11, n. 2, p. 311, fev. 2018.

RIBEIRO, R. P. **Efeito do tratamento de oxidação a plasma na produção de uma bicamada SiO<sub>x</sub>/SiO<sub>x</sub>CyHz**. Sorocaba: Universidade Estadual Paulista, 2017.

RICOLFI, L. et al. Potential toxic elements in groundwater and their health risk assessment in drinking water of Limpopo National Park, Gaza Province, Southern Mozambique. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 42, n. 9, p. 2733–2745, 1 set. 2020.

SAHU, M. K.; PATEL, R. K.; KURWADKAR, S. Mechanistic insight into the adsorption of mercury (II) on the surface of red mud supported nanoscale zero-valent iron composite. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 246, p. 103959, 1 abr. 2022.

SAKA, C.; TEĞİN, İ.; KAHVECIOĞLU, K. Sulphur-doped carbon particles from almond shells as cheap adsorbent for efficient Cd(II) adsorption. **Diamond and Related Materials**, v. 131, p. 109542, 1 jan. 2023.

SALAZAR-CAMACHO, C. et al. A human health risk assessment of methylmercury, arsenic and metals in a tropical river basin impacted by gold mining in the Colombian Pacific region. **Environmental Research**, v. 212, p. 113120, 1 set. 2022.

SARMA, J.; MAHIUDDIN, S. Specific ion effect on the point of zero charge of  $\alpha$ -alumina and on the adsorption of 3,4-dihydroxybenzoic acid onto  $\alpha$ -alumina surface. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 457, p. 419–424, 5 set. 2014.

SHAHABI NEJAD, M.; SHEIBANI, H. Super-efficient removal of arsenic and mercury ions from wastewater by nanoporous biochar-supported poly 2-aminothiophenol. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, p. 107363, 1 jun. 2022.

- SINGH, S. et al. The synergy of mercury biosorption through *Brevundimonas* sp. IITISM22: Kinetics, isotherm, and thermodynamic modeling. **Journal of Hazardous Materials**, v. 415, p. 125653, 5 ago. 2021.
- SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **J. Chem. Phys.**, v. 16, n. 5, p. 490–495, 1948.
- SOUSA, R. et al. A systematic review of sustainable gold extraction from raw ores using alternative leaching reagents. **The Extractive Industries and Society**, v. 9, p. 101018, 1 mar. 2022.
- SUN, N.; WEN, X.; YAN, C. Adsorption of mercury ions from wastewater aqueous solution by amide functionalized cellulose from sugarcane bagasse. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 108, p. 1199–1206, 1 mar. 2018.
- TAN, G. et al. Sorption of mercury (II) and atrazine by biochar, modified biochars and biochar based activated carbon in aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 211, p. 727–735, 1 jul. 2016.
- TANG, J. et al. Mercury adsorption kinetics on sulfurized biochar and solid-phase digestion using aqua regia: A synchrotron-based study. **Chemical Engineering Journal**, v. 428, p. 131362, 15 jan. 2022.
- TEMKIN, M. J.; PYZHEV, V. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. **Acta Phys. Chim.**, v. 12, p. 327–356, 1940.
- ULLAH, S. et al. Adsorption behavior of mercury over hydrated lime: Experimental investigation and adsorption process characteristic study. **Chemosphere**, v. 271, p. 129504, 1 maio 2021.
- VEIGA, M. M.; ANGELOCI-SANTOS, G.; MEECH, J. A. Review of barriers to reduce mercury use in artisanal gold mining. **The Extractive Industries and Society**, v. 1, n. 2, p. 351–361, 1 nov. 2014.
- VEIGA, P. A. DA S. et al. Upgrading from batch to continuous flow process for the pyrolysis of sugarcane bagasse: Structural characterization of the biochars produced. **Journal of Environmental Management**, v. 285, p. 112145, 1 maio 2021.
- VÉLEZ-TORRES, I.; VANEGAS, D. Contentious environmental governance in polluted gold mining geographies: The case of La Toma, Colombia. **World Development**, v. 157, p. 105953, 1 set. 2022.
- WANG, J. et al. Removal of ionic mercury from gasoline using zeolite 13X impregnated with KI: Adsorption mechanisms and simulation. **Chemical Engineering Journal**, v. 409, p. 128170, 1 abr. 2021.
- WANG, J.; GUO, X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. **Chemosphere**, v. 258, p. 127279, 1 nov. 2020.
- WANG, T. et al. Use of a non-thermal plasma technique to increase the number of chlorine active sites on biochar for improved mercury removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 331, p. 536–544, 1 jan. 2018a.

- WANG, T. et al. Use of a non-thermal plasma technique to increase the number of chlorine active sites on biochar for improved mercury removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 331, p. 536–544, 1 jan. 2018b.
- WANG, Y. et al. Mercury adsorption and reduction by nonlinear optical material (NLOM) DMABR loaded on Sepiolite: A mechanism study. **Chemical Engineering Journal**, v. 453, p. 139787, 1 fev. 2023a.
- WANG, Z. et al. Selective mercury adsorption and enrichment enabled by phenylic carboxyl functionalized poly(pyrrole methane)s chelating polymers. **Science of The Total Environment**, v. 858, p. 159870, 1 fev. 2023b.
- WORLD GOLD COUNCIL. **Global mine production**. [s.l.] Gold Industry & Corporate, 2022. Disponível em: <<https://www.gold.org/goldhub/data/gold-production-by-country>>.
- YAN, X. et al. Recent progress in the removal of mercury ions from water based MOFs materials. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 443, p. 214034, 15 set. 2021.
- YANG, H. et al. All-fiber hydrofluoric acid sensor based on the dynamic corrosion process of the end face of a fiber tip. **Optical Fiber Technology**, v. 73, p. 103065, 1 out. 2022.
- YANG, L. et al. Toxicity of mercury: Molecular evidence. **Chemosphere**, v. 245, p. 125586, 1 abr. 2020.
- YANG, Y.; LIU, J.; WANG, Z. Reaction mechanisms and chemical kinetics of mercury transformation during coal combustion. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 79, p. 100844, 1 jul. 2020.
- YE, Z. et al. A review of the advances in catalyst modification using nonthermal plasma: Process, mechanism and applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, p. 102755, 16 ago. 2022.
- ZHANG, H. et al. Enhanced mercury removal by transplanting sulfur-containing functional groups to biochar through plasma. **Fuel**, v. 253, p. 703–712, 1 out. 2019.
- ZHANG, H. et al. Derivation of oxygen-containing functional groups on biochar under non-oxygen plasma for mercury removal. **Fuel**, v. 275, p. 117879, 1 set. 2020.
- ZHANG, J. et al. Distinction between Cr and other heavy-metal-resistant bacteria involved in C/N cycling in contaminated soils of copper producing sites. **Journal of Hazardous Materials**, v. 402, p. 123454, 15 jan. 2021.
- ZHANG, M. et al. MoS<sub>2</sub> quantum dots based MoS<sub>2</sub>/HKUST-1 composites for the highly efficient catalytic oxidation of elementary mercury. **Journal of Environmental Sciences**, v. 116, p. 163–174, 1 jun. 2022a.
- ZHANG, X. et al. Introduction of N-containing moieties by ammonia plasma technique can substantially improve ciprofloxacin removal by biochar and the associated mechanisms: Spectroscopic and site energy distribution analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 424, p. 127438, 15 fev. 2022b.

ZHAO, S. et al. Experimental study on mercury removal from coal-fired flue gas by sulfur modified biomass coke with mechanochemical method. **Fuel**, v. 309, p. 122201, 1 fev. 2022.

ZHOU, H. P. et al. Plasma-enhanced fluorination of layered carbon precursors for high-performance CF<sub>x</sub> cathode materials. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 941, p. 168998, 25 abr. 2023.

ZOLNIKOV, T. R. Limitations in small artisanal gold mining addressed by educational components paired with alternative mining methods. **Science of The Total Environment**, v. 419, p. 1–6, 1 mar. 2012.