

**TIAGO GUIMARÃES**

**SÍNTESE DE MATERIAIS CARBONÁCEOS A PARTIR DE PALHA DE CAFÉ  
ARÁBICA PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM SISTEMAS AQUOSOS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

Orientadora: Renata Pereira Lopes Moreira

Coorientadores: Antonio Alberto da Silva  
Ana Paula de Carvalho Teixeira

**VIÇOSA - MINAS GERAIS  
2022**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade  
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

G963s  
2022

Guimarães, Tiago, 1992-  
Síntese de materiais carbonáceos a partir de palha de café  
arábica para remoção de contaminantes em sistemas aquosos /  
Tiago Guimarães. – Viçosa, MG, 2022.  
1 tese eletrônica (157 f.): il. (algumas color.).

Inclui apêndices.

Orientador: Renata Pereira Lopes Moreira.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa,  
Departamento de Química, 2022.

Inclui bibliografia.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2022.445>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Carvão vegetal. 2. Biochar. 3. Biomassa. 4. Café -  
Reaproveitamento. 5. Pirólise. 6. Adsorção. 7. Biodegradação.  
8. Herbicida - Eliminação de resíduos. I. Moreira, Renata Pereira  
Lopes. II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de  
Química. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica.  
III. Título.

CDD 22. ed. 662.74

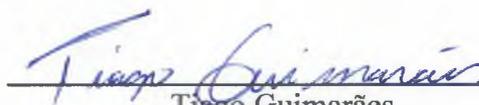
**TIAGO GUIMARÃES**

**SÍNTESE DE MATERIAIS CARBONÁCEOS A PARTIR DE PALHA DE CAFÉ ARÁBICA PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM SISTEMAS AQUOSOS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 23 de maio de 2022.

Assentimento:

  
\_\_\_\_\_  
Tiago Guimarães  
Autor

  
\_\_\_\_\_  
Renata Pereira Lopes Moreira  
Orientadora

*Dedico esta obra a Deus, aos meus pais Alair Guimarães e Célia Maria de Lima Guimarães, e a toda a minha família, que sempre acreditaram em mim. “Por vocês e para vocês”*

## AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Escrever uma Tese não é, certamente, uma coisa fácil, e, por isso, gostaria de agradecer a todas as pessoas que, de uma forma ou de outra, colaboraram e me estimularam a seguir adiante. De uma forma especial:

À Deus, fonte de luz, inspiração e sabedoria. Presente sempre, principalmente quando o cansaço era grande e força tornava-se cada vez menor.

À minha família que sempre esteve ao meu lado não me deixando desanimar nesta caminhada. Em especial aos meus pais, Alair Guimarães e Célia Maria de Lima Guimarães, que não mediram esforços e orações para que eu pudesse chegar onde cheguei e ao meu Irmão, Sadrack Guimarães, por todo auxílio durante essa caminhada.

Aos meus amigos da vida, Taywan Alves, Yan Garcia, Francislei Guimarães, por todas as horas de descontração e aprendizado.

Aos meus fiéis amigos de faculdade, Adalin César, Laryssa Xavier, Aldino Neto, Ueveton Pimentel, que estiveram sempre comigo, tornando os dias normais em excelentes e os dias ruins em mais suportáveis, estando presente sempre nos momentos em que precisei de ajuda.

À Elisa Maria, uma parceira que a UFV me apresentou, e um dos seres humanos mais incríveis que tive o prazer de conhecer. Sua boa vontade e dedicação é algo que me inspira todos os dias, e me faz querer ser melhor.

À Larissa Soares, por todos os momentos, conselhos e conversas, que me fizeram acreditar sempre ser possível ir além, ir mais alto, ir mais longe. O que aprendi com seu companheirismo e comprometimento vou levar por toda minha vida.

Aos meus parceiros dos Grupos de Pesquisa MIPD-UFV, LANAQUA-UFV e LCP-UFV, por toda ajuda.

À minha orientadora, Professora Renata Pereira, obrigado pela torcida e por acreditar em mim desde os primeiros momentos.

Aos meus coorientadores, Professora Ana Paula, que carinhosamente aceitou o convite para embarcar nessa jornada conosco, e foi sempre presente e muito gentil nas contribuições, e ao Professor Antonio Alberto, que abriu muitas portas para que pudesse realizar esse trabalho.

Aos membros da banca, muito obrigado por terem aceitado e participado desse momento comigo, suas experiências e contribuições são de grande importância para o meu crescimento pessoal e profissional.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos.

À Bayer AG, pela parceria nesse projeto.

E a todos que de uma forma ou outra que se fizeram importante e presente nesta minha caminhada.

*“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.” (Arthur Schopenhauer).*

## RESUMO

GUIMARÃES, Tiago, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, maio de 2022. **Síntese de materiais carbonáceos a partir de palha de café arábica para remoção de contaminantes em sistemas aquosos.** Orientadora: Renata Pereira Lopes Moreira. Coorientadores: Ana Paula de Carvalho Teixeira e Antonio Alberto da Silva.

A utilização do biochar na remediação de contaminantes em sistemas ambientais tem crescido nos últimos anos, devido às suas características de área superficial específica e superfície funcionalizada com grupos oxigenados. Portanto, esta tese teve como objetivo produzir biochars com diferentes características a partir da palha de café arábica (*Coffea arabicca*) e aplicá-los na remoção de contaminantes em sistemas aquosos. Essa tese foi dividida em cinco (5) capítulos. No primeiro capítulo é descrita uma breve revisão da literatura sobre as características, métodos de produção, caracterização e aplicações do biochar. No segundo capítulo são descritos os processos de síntese do biochar em diferentes temperaturas (350 e 600 °C) *via* pirólise, assim como a caracterização e aplicação na remoção de Fe(II). O biochar apresentou características amorfas antes da adsorção do Fe, bem como a formação de uma nova estrutura em forma de agulhas após a adsorção. O processo de remoção desse íon foi endotérmico, apresentando cinética de pseudo-segunda ordem. O modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. No terceiro capítulo o material contendo ferro, produzido no primeiro capítulo, foi usado na produção do BIOFe, *via* redução química empregando borohidreto de sódio. Esse material foi usado na remoção dos corantes alaranjado de metila (ALM) e azul de metileno (AZM) em sistemas aquosos. Na remoção de ambos os corantes acontecem, simultaneamente, o processo de adsorção e degradação, sendo o primeiro mais favorável. Por isso, foi proposto um processo de degradação sequencial (adsorção com biochar seguida de redução com nanopartículas de Fe de valência zero), em que a principal vantagem seria a diminuição do volume de efluente a ser degradado. No quarto capítulo foram descritos os resultados de degradação do herbicida dicamba (produto comercial) em solução aquosa empregando BIOFe em um sistema Fenton-*like*. Pôde-se observar que o compósito apresentou potencial para ser utilizado na degradação do dicamba, uma vez que o ensaio biológico com planta indicadora (feijão - *Phaseolus Vulgaris*) apresentou resultados de intoxicação considerados aceitáveis (10%). No quinto capítulo, foram descritos os resultados da degradação do herbicida dicamba utilizando um compósito a base de biochar produzido *via*

síntese hidrotérmica. Pôde-se observar que o compósito apresentou melhores resultados que o biochar produzido via pirólise, e o sistema desenvolvido foi relativamente simples e de fácil aplicação.

**Palavras-chave:** Biomassa. Adsorção. Degradação. Alaranjado de metila. Azul de metileno. Dicamba.

## ABSTRACT

GUIMARÃES, Tiago, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, May 2022. **Synthesis of carbonaceous materials from arabica coffee straw for contaminant removal in aqueous systems.** Advisor: Renata Pereira Lopes Moreira. Co-advisors: Ana Paula de Carvalho Teixeira and Antonio Alberto da Silva.

The use of biochar in the remediation of contaminants in environmental systems has grown in recent years, due to its characteristics such as specific surface area and functionalized surface with oxygenated groups. Therefore, this thesis aimed to produce biochars with different characteristics from Arabica coffee (*Coffea arabica*) straw and apply them in the removal of contaminants in aqueous systems. This thesis was divided into five (5) chapters. In the first chapter a brief review of the literature on the characteristics, production methods, characterization and applications of biochar is described. In the second chapter, the processes of biochar synthesis at different temperatures (350 and 600 °C) via pyrolysis are described, as well as the characterization and application in Fe(II) removal. The biochar showed amorphous characteristics before Fe adsorption, as well as the formation of a new needle-like structure after adsorption. The process was endothermic, presenting pseudo-second order kinetics. The Langmuir model was the best fit to the experimental data. In the third chapter the iron-containing material produced in the first chapter was used in the production of BIOFe, via chemical reduction employing sodium borohydride. This material was used for the removal of the dyes methyl orange (ALM) and methylene blue (AZM) in aqueous systems. In the removal of both dyes, adsorption and degradation processes take place simultaneously, the first being more favorable. Therefore, a sequential degradation process was proposed, in which the main advantage would be the decrease in the volume of effluent to be degraded. In the fourth chapter the results of the degradation of the herbicide dicamba (commercial product) in aqueous solution employing BIOFe in a Fenton-like system were described. It could be observed that the composite presented potential to be used in the degradation of dicamba, once the biological assay with indicator plant (bean - *Phaseolus vulgaris*) presented intoxication results considered acceptable (10%). In the fifth chapter, the results of the degradation of the herbicide dicamba using a biochar-based composite produced via hydrothermal synthesis were described. It can be observed that the composite presented better results than the biochar produced via pyrolysis, and the system developed was relatively simple and easy to apply.

**Keywords:** Biomass. Adsorption. Degradation. Methyl orange. Methylene blue. Dicamba.

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1: Revisão da Literatura</b> .....	<b>14</b>
<b>INTRODUÇÃO GERAL</b> .....	<b>15</b>
<b>1.1. REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>15</b>
1.1.1. Características do biochar .....	15
1.1.2. Produção do biochar.....	16
1.1.3. Caracterização do biochar .....	18
1.1.3.1. Ponto de Carga Zero (PCZ).....	18
1.1.3.2. Difração de Raios X (DRX).....	19
1.1.3.3. Fluorescência de raios X (FRX).....	20
1.1.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	21
1.1.3.5. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	22
1.1.3.6. Análise Termogravimétrica (TG/DTG).....	23
1.1.3.7. Área Superficial específica e isoterma BET.....	24
1.1.4. Aplicações do biochar .....	25
1.1.4.1. Catálise.....	25
1.1.4.2. Restauração do solo.....	26
1.1.4.3. Biochar como suporte de catalisadores para degradação de contaminantes em água .....	27
1.1.4.4. Biochar como adsorvente .....	28
1.1.4.5. Estudos de adsorção .....	29
<b>1.2. OBJETIVO GERAL</b> .....	<b>32</b>
<b>1.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....	<b>32</b>
<b>1.4. REFERÊNCIAS</b> .....	<b>33</b>
<b>CAPÍTULO 2: Adsorção de ferro (II) por biochar produzido a partir de palha de café arábica</b>	<b>43</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>44</b>
<b>2.1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>45</b>
<b>2.2. METODOLOGIA</b> .....	<b>47</b>
2.2.1. Padrões e Reagentes .....	47
2.2.2. Produção dos Biochars.....	47
2.2.3. Caracterização dos Biochars .....	47
2.2.4. Ensaio geral de adsorção de Fe(II) pelos biochars .....	48
<b>2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>49</b>
2.3.1. Caracterização dos biochars .....	49
2.3.2. Adsorção de Fe(II) pelos biochars (BIO350 e BIO600) .....	55
2.3.3. Estudo Cinético .....	56
2.3.4. Influência da concentração.....	58

2.3.5. Estudo isotérmico.....	59
2.3.6. Estudo termodinâmico.....	60
2.3.7. Caracterização dos biochars após o processo de adsorção.....	62
<b>2.4. CONCLUSÃO .....</b>	<b>64</b>
<b>2.5. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>66</b>
<b>CAPÍTULO 3: Remoção de corantes por compósitos de ferro suportados em biochar .....</b>	<b>71</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>72</b>
<b>3.1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>73</b>
<b>3.2. METODOLOGIA .....</b>	<b>75</b>
3.2.1. Reagentes e soluções.....	75
3.2.2. Síntese das nZVI .....	76
3.2.3. Síntese do compósito nZVI/BC.....	76
3.2.4. Caracterização do nZVI/BC .....	76
3.2.5. Ensaio geral de remoção do ALM e AZM por nZVI/BC.....	77
3.2.6. Estudo cinético .....	78
3.2.7. Estudo das isotermas .....	78
3.2.8. Reuso do nZVI/BC.....	78
3.2.9. Tratamento dos dados.....	78
<b>3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>79</b>
3.3.1. Caracterização do nZVI/BC .....	79
3.3.2. Estudo de remoção dos corantes .....	84
3.3.3. Reuso do nZVI/BC.....	86
3.3.4. Estudo cinético .....	87
3.3.5. Estudo das isotermas .....	89
3.3.6. Processo de remoção dos corantes de forma sequencial .....	91
<b>3.4. CONCLUSÃO .....</b>	<b>92</b>
<b>3.5. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>93</b>
<b>CAPÍTULO 4: Degradação do dicamba por processo Fenton-like empregando compósito de ferro suportado em biochar.....</b>	<b>99</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>100</b>
<b>4.1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>101</b>
<b>4.2. MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>103</b>
4.2.1. Reagentes e soluções.....	103
4.2.2. Preparo do BIO-Fe .....	103
4.2.3. Caracterização do BIO-Fe.....	103
4.2.4. Processos de degradação do Dicamba.....	104
4.2.5. Avaliação das espécies responsáveis pela degradação do dicamba .....	105

4.2.6. Ensaio biológico.....	105
<b>4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>106</b>
4.3.1. Caracterização do BIO-Fe .....	106
4.3.2. Processo de degradação do Dicamba .....	109
4.3.3. Ensaio biológico empregando feijão ( <i>Phaseolus vulgaris</i> ) .....	113
4.3.4. Avaliação dos inibidores .....	114
<b>4.4. CONCLUSÃO .....</b>	<b>115</b>
<b>4.5. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>117</b>
<b>CAPÍTULO 5: Degradação do dicamba por processo Fenton-like empregando compósito de ferro suportado em hydrochar produzido via síntese hidrotérmica.....</b>	<b>122</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>123</b>
<b>5.1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>124</b>
<b>5.2. MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>125</b>
5.2.1. Padrões e reagentes .....	125
5.2.2. Obtenção da biomassa.....	125
5.2.3. Hydrochar magnético produzido via síntese hidrotérmica.....	126
5.2.4. Caracterização do Hy-Fe.....	126
5.2.5. Estudo de degradação do dicamba .....	127
5.2.6. Otimização do processo de degradação.....	128
5.2.7. Estudo com espécie vegetal sensível.....	129
5.2.8. Descontaminação de Equipamentos de Proteção Individual.....	130
<b>5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>130</b>
5.3.1. Caracterização Hy-Fe.....	130
5.3.2. Estudos de degradação do dicamba.....	137
5.3.3. Ensaio biológico com as soluções degradadas por processo Fenton-like.....	143
<b>5.4. CONCLUSÃO .....</b>	<b>147</b>
<b>5.5. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>148</b>
<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO GERAL .....</b>	<b>153</b>
<b>APÊNDICE.....</b>	<b>155</b>
Apêndice 1 .....	155
Apêndice 2 .....	156
Apêndice 3 .....	157
Apêndice 4 .....	157

## **CAPÍTULO 1: Revisão da Literatura**

## **INTRODUÇÃO GERAL**

Segundo a *International Biochar Initiative*, o biochar pode ser definido como um material sólido formado a partir da decomposição termoquímica da biomassa em um ambiente com oxigênio limitado [1]. Embora o principal elemento presente na estrutura do biochar seja o carbono (C), a sua composição elementar tende a variar de acordo com as condições de produção do biochar e a matéria-prima usada [2]. Em geral, os biochars contêm, além do carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), pequenas quantidades de nitrogênio (N) e enxofre (S), além de cinzas [3].

Em reação às aplicações, o carvão vegetal é geralmente usado para geração de calor, em contrapartida, os biochars têm sido amplamente utilizados como material adsorvente para poluentes em sistemas aquosos [4] e atmosféricos [5], produção de catalisadores [6], produção de biodiesel [7], e principalmente, como aditivos do solo [8]. Tais aplicações estão relacionadas às suas características principais, que são, como regra geral, grande área superficial específica, estrutura porosa, grupos funcionais de superfície, alto teor de nutrientes e grande capacidade de armazenamento de água [9].

O biochar foi inicialmente introduzido no cotidiano com a principal função de alteração do solo, devido ao seu papel positivo no sequestro de carbono, reduzindo as concentrações de gases de efeito estufa, e melhoria da fertilidade do solo [10]. Recentemente, algumas outras aplicações do biochar também foram estudadas como, por exemplo, produção de células à combustível [11], supercapacitores [12], e como suporte para a produção de novos compósitos como nanopartículas de ferro suportadas em biochar [13].

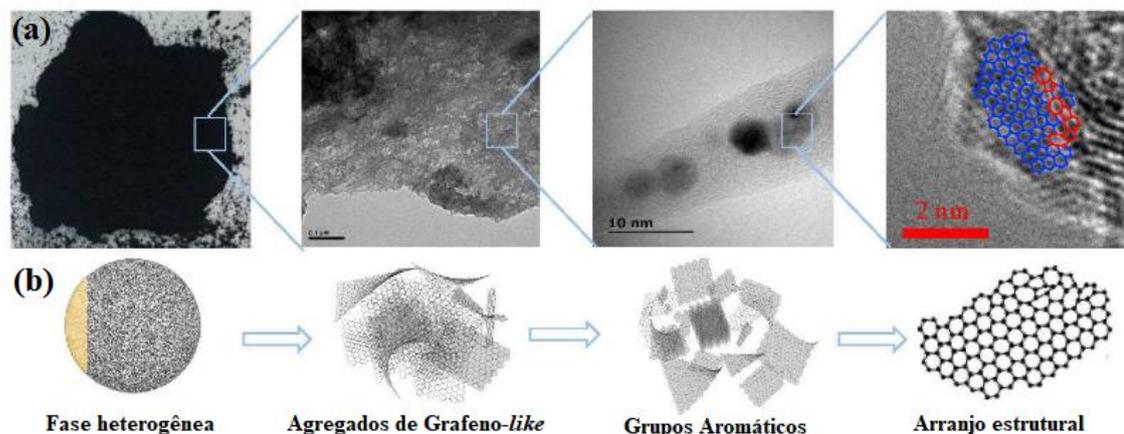
Portanto, pretende-se nesta tese sintetizar materiais carbonáceos a partir da palha de café arábica e aplicá-los na remediação de contaminantes em sistemas aquosos. Vale ressaltar que o Brasil é o maior produtor mundial de café, sendo Minas Gerais, o principal estado produtor. Como o café é uma cultura bienal, intercalando ciclos de baixa e alta produtividade, a quantidade de palha de café produzida é substancial e, portanto, a quantidade de resíduo de biomassa também é gerada em grandes quantidades.

### **1.1.REVISÃO DA LITERATURA**

#### **1.1.1. Características do biochar**

O biochar é um produto sólido produzido a partir da carbonização de uma determinada biomassa, sendo a pirólise um dos principais processos utilizados [14]. As estruturas mais

conhecidas dos materiais carbonáceos são o diamante, grafite e o fulereno, porém, a maioria dos compostos possuem estruturas menos ordenadas, como por exemplo, os biochars [15]. Por apresentarem estruturas microscópicas porosas, os biochars podem ser utilizados na adsorção de contaminantes orgânicos e inorgânicos, especialmente se passarem por um processo físico ou químico de ativação [16]. Xiao e Chen 2017 observaram agregados do tipo grafeno-like no biochar produzido a partir de cana-de-açúcar usando um microscópio eletrônico de varredura (MEV), como pode ser observado na Figura 1.1 [17].



**Figura 1.1.** (a) Esquema proposto para a formação do grafeno em biochar da cana-de-açúcar (b) Estrutura quaternária de biochars [18].

Os biochars, de modo geral, contêm uma variedade de nutrientes que podem ser utilizados na alteração do solo ou no sequestro de carbono [19]. Porém, essas características dependem do tipo de matéria-prima utilizada na sua produção, bem como os parâmetros envolvidos neste processo, como serão descritos nos próximos itens [2]. A ativação do biochar pode melhorar significativamente as suas propriedades como, por exemplo, área superficial, volume de poros, proporção de microporos, entre outras [20]. Porém, a adsorção de contaminantes pelo biochar pode sofrer interferência por íons presentes em solução, pH, o qual pode interferir e/ou modificar os grupos de superfícies do biochar, interferindo nas interações com os contaminantes [15].

### 1.1.2. Produção do biochar

O biochar pode ser produzido a partir de diferentes biomassas, como espécies lenhosas e herbáceas, resíduos de madeira, bagaço, serragem, resíduos agrícolas, bio-sólidos, grama, plantas aquáticas, entre outras [20]. A escolha do processo de carbonização é muito importante,

no qual devem ser avaliados o valor agregado do produto a ser obtido, a energia que pode ser produzida e as despesas durante o processo de produção [21]. Os principais processos de produção são carbonização hidrotérmica, gaseificação, e pirólise [22].

A carbonização hidrotérmica (HTC) é um processo que vem se mostrando atraente devido à sua simplicidade, baixo custo e eficiência energética [23]. A técnica consiste em carbonizar a biomassa em uma autoclave, na presença de água, utilizando temperaturas entre 150 e 260 °C [24]. Ao longo do processo, a biomassa sofre uma série de reações de estruturação e decomposição, iniciando com a hidrólise, seguida por desidratação e descarboxilação, e finalmente, recondensação e aromatização [25]. Porém, embora a HTC seja uma técnica versátil e promissora, muitas pesquisas ainda precisam ser desenvolvidas com intuito de compreender os processos, mecanismos e reações químicas complexas envolvidas no processo [26].

A gaseificação é um processo químico de conversão da biomassa na presença de gás oxigênio, ar, nitrogênio ou dióxido de carbono [27]. Os gases produzidos durante a gaseificação são, principalmente, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, denominados gás de síntese [28]. A gaseificação é um processo bastante eficiente na produção de H<sub>2</sub>, principalmente em escala industrial. Porém, a produção do biochar, coproduto da produção de gás de síntese, apresenta baixa eficiência [20].

A pirólise é um dos processos mais eficientes utilizados na produção do biochar [29]. Neste processo, a biomassa é degradada termicamente em atmosfera inerte, ou com baixo teor de oxigênio, no qual são gerados três produtos, o bio-óleo (líquido), biochar (sólido) e biogás [30]. Para se obter uma maior quantidade de um dos seus produtos (biochar, bio-óleo e biogás), alguns parâmetros podem ser otimizados dentro da pirólise, como a temperatura final de pirólise, tempo de residência e taxa de aquecimento. Geralmente, temperaturas até 600 °C favorecem a produção do biochar [31].

A pirólise pode ser classificada com base na taxa de aquecimento e seu tempo de residência, apresentando suas próprias vantagens e limitações para cada tipo de pirólise. Na Tabela 1.1 são resumidos os parâmetros operacionais de cada uma dessas classificações.

**Tabela 1.1.** Diferentes tipos de pirólise e condições operacionais. \*

	Lenta	Rápida	Instantânea	Intermediária
Temperatura (°C)	550-950	850-1250	900-1200	500-650
Taxa de aquecimento (°C/s)	0,1-1,0	10-200	≥ 1000	1,0-10
Tempo de residência (s)	300-550	0,5-10	≤ 1	0,5-20
Pressão (Mpa)	0,1	0,1	0,1	0,1

\* Adaptado de Tripathi *et. al.* 2016 [32].

Há uma relação entre o rendimento do biochar e a temperatura de pirólise, sendo que o rendimento diminui, à medida que se aumenta a temperatura [33]. Em temperaturas entre 150 a 550 °C ocorre uma mudança estrutural de carbono alifático para carbono aromático, ou seja, há uma diminuição nas quantidades de grupos CH<sub>3</sub>, aumentando-se a quantidade de C=C [34].

Portanto, para se ter um bom rendimento de biochar, deve-se escolher temperaturas mais baixas (300 a 500 °C). Nessa faixa de temperatura, os biochars possuem grupos funcionais com caráter ácido-base, que podem atuar como trocadores de cátions e ânions no ambiente. Também podem promover um maior acúmulo de carbono e nutrientes (nitrogênio, enxofre e potássio), que são perdidos a temperaturas [35]. Atualmente, sabe-se que os principais grupos funcionais dos biochars, em geral, são grupos carboxílicos e fenólicos, contendo carbonos aromáticos e heteroátomos, porém, as características desses materiais variam muito conforme suas condições de processamento térmico [36].

### 1.1.3. Caracterização do biochar

#### 1.1.3.1. Ponto de Carga Zero (PCZ)

O pH é um parâmetro muito importante, que influencia a adsorção de um determinado contaminante por um adsorvente. A intensidade desse efeito pode ser maior ou menor, pois o pH determina o grau de distribuição das espécies químicas de um determinado composto em solução e, também, a carga superficial do adsorvente. Vale ressaltar que a carga da superfície do adsorvente depende da sua composição e características [37]. O Ponto de Carga Zero (PCZ) é um parâmetro que mostra a tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH. O PCZ consiste no valor de pH necessário para que a carga líquida do adsorvente seja nula (pH<sub>PZC</sub>). Para valores de pH inferiores ao pH<sub>PZC</sub>, a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida. Enquanto que, para valores de pH superiores ao pH<sub>PZC</sub>, a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida [37].

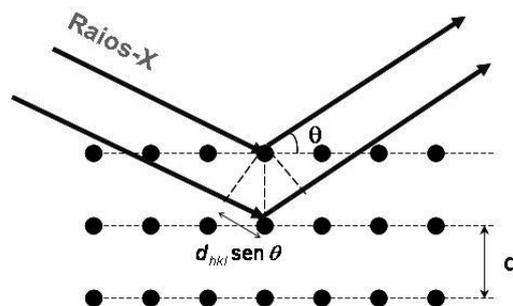
O valor do pH<sub>PZC</sub> de biochar depende da biomassa utilizada e do processo de produção. Gedam *et. al.* 2019 obtiveram um pH<sub>PZC</sub> de 4,8 para o biochar produzido por pirólise a partir de esponja de cabaça, o qual foi utilizado na remoção de Pb(II). Segundo os autores a remoção de Pb(II) é favorecida em pH maior que 5,0 [38]. Chem *et. al.* 2019 utilizaram uma técnica de explosão a vapor de palhas de cultivo, visando melhorar as características do biochar para aplicação no solo [39]. Os biochars foram produzidos a partir das palhas do trigo e do arroz, obtendo-se valores de pH<sub>PZC</sub> de 3,6 e 5,1, respectivamente. Isso indica que os biochars

demonstraram um potencial para alteração do solo, no que diz respeito à retenção de nutrientes aniônicos.

### 1.1.3.2. Difração de Raios X (DRX)

Descobertos em 1895 por Roentgen, os raios X, de comprimento de onda da ordem de 0,5 a 2,5 Å, tornaram-se úteis no estudo da estrutura cristalina através do fenômeno da difração, que permite obter os parâmetros de rede [40]. Com base nos padrões de difração obtidos, pode-se estabelecer a composição química e morfológica do cristal [41].

O fenômeno de difração é observado em estruturas cuja rede cristalina possui alta regularidade, diferentemente dos materiais amorfos. Quando um feixe de raios X incide sobre um material sólido, uma fração desse feixe será difratada em todas as direções pelos elétrons, que estão associados aos átomos ou íons, que se encontram na trajetória do feixe [40]. Se a diferença nos comprimentos das trajetórias incidentes e refletidas for igual a um número inteiro, uma interferência construtiva dos raios dispersos irá ocorrer potencializando a intensidade da onda. Assim, o fenômeno de difração de raios X é esquematizado na Figura 1.2. O comportamento de difração de raios X é descrito pela lei de Bragg (Eq. 1.1).



**Figura 1.2.** Esquema do fenômeno de difração de raios X [42].

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin(\theta) \quad (\text{Eq. 1.1})$$

Em que  $\lambda$  (nm) é comprimento de onda;  $d_{hkl}$  corresponde à distância interplanar, em nanômetros;  $\theta$  corresponde ao ângulo de difração, dado em graus ( $^\circ$ ) e  $hkl$  corresponde aos índices de Miller do cristal.

Se a lei de Bragg não for satisfeita, as ondas se interferirão de maneira não construtiva e será produzido um feixe de difração de intensidade muito baixa [42]. A lei de Bragg é uma condição necessária, mas não suficiente para a difração por cristais reais. Ela especifica quando a difração irá ocorrer para células unitárias que possuem átomos posicionados nos vértices.

Entretanto, os átomos posicionados em outras posições, atuam como centros de posições adicionais, que podem produzir dispersões fora de fase em certos ângulos de Bragg [42].

Wang *et. al.* 2019 caracterizaram o biochar produzido a partir da palha de milho por DRX, sendo observado um pico de ampla abrangência em  $2\theta = 25-30^\circ$ , indicando um caráter amorfo do material. Também foram observados picos em  $2\theta = 30$  e  $55^\circ$ , que foram atribuídos à sílica [43]. Resultados semelhantes foram encontrados por Bueno *et. al.* 2019, que produziram um biochar do bagaço de cana de açúcar [35]. Os principais resultados de DRX consistiram na identificação de dois picos referentes à celulose centradas em  $2\theta \sim 15$  e  $22^\circ$ , indicando a presença de celulose cristalina, e traços de sílica amorfa no intervalo de  $2\theta = 25$  a  $45^\circ$  para o biochar.

### 1.1.3.3. Fluorescência de raios X (FRX)

A fluorescência de raios X (FRX) baseia-se na produção e detecção de raios X característicos, que são radiações eletromagnéticas de alta frequência, com comprimento de onda na faixa de 0,003 a 3 nm [44]. Estes são produzidos pelo fenômeno fotoelétrico, emitidos pelos elementos constituintes da amostra quando irradiada. Quando os elétrons, da camada mais interna do átomo (por exemplo, K e L), interagem com fótons de energia na região dos raios X, pode ocorrer a foto ejeção desses elétrons, criando-se uma vacância. Para promover a estabilidade, ocorre imediatamente o preenchimento das vagas eletrônicas por elétrons das camadas adjacentes [45]. Como resultado, há um excesso de energia no processo, que é emitido na forma raios X característicos de cada átomo presente na amostra.

Liu *et. al.* 2020 produziram um biochar a partir da madeira de carvalho e o utilizaram na remoção de Cr(VI) [46]. Para caracterização, foi utilizada, entre outras técnicas, a de FRX. Os resultados confocais de imagem por fluorescência de raios X por micro-raios (CMXRFI) indicaram que o Cr total foi heterogeneamente distribuído no material, com maior intensidade próxima à superfície da partícula. Tais resultados contribuíram na elucidação do mecanismo de remoção, que, segundo os autores, envolveram a atração eletrostática e difusão no interior da partícula, seguidos por reações de redução e troca iônica.

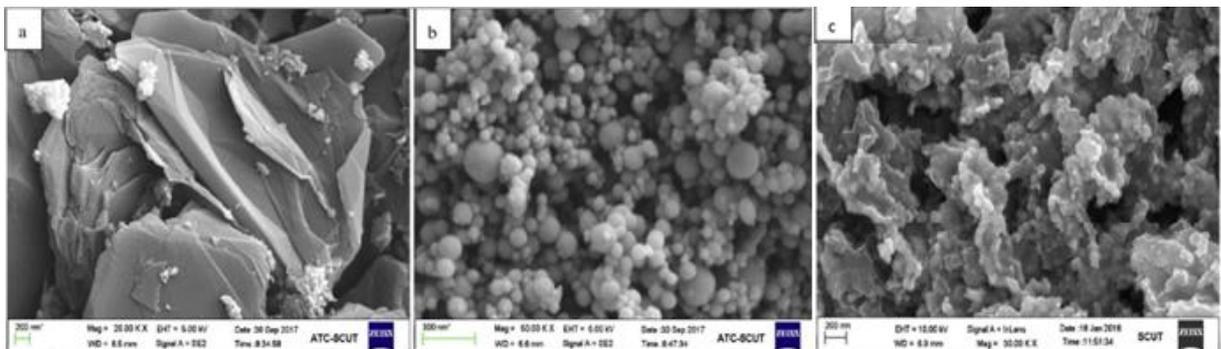
Lima *et. al.* 2015 utilizaram a FRX para caracterização dos elementos presentes na palha de café arábica, o que permitiu identificar dezesseis substâncias. Segundo os autores, foi observada maior concentração de quatro delas:  $K_2O$  (óxido de potássio),  $P_2O_5$  (pentóxido de fósforo),  $MgO$  (óxido de magnésio) e  $CaO$  (óxido de cálcio) [54]. As quatro substâncias químicas encontradas em maior concentração na palha de café consistem nos elementos químicos essenciais para garantir o desenvolvimento de plantas.

#### 1.1.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permite gerar imagens de uma superfície sólida com alta resolução, seja ela porosa ou regular [47]. As imagens obtidas podem se apresentar de maneira tridimensional, obtendo-se informações da morfologia da superfície do material, homogeneidade e presença de poros [48]. A técnica fundamenta-se na aplicação de um feixe de elétrons sobre uma superfície, visando a geração de imagens microprocessadas [40]. Esse feixe de elétrons interage com a amostra, que deve apresentar apreciável condutividade elétrica. Para isso, amostras não condutoras são submetidas a um recobrimento superficial com material condutor, como platina (Pt) ou ouro (Au), sendo este processo denominado metalização [40].

A análise elementar por Energia Dispersiva de Raios X (EDS) é comumente acoplada ao MEV (MEV-EDS), sendo o princípio da técnica similar à fluorescência de raios X tradicional, FRX. Os elétrons disparados contra a amostra são capazes de expelir os elétrons das camadas mais internas dos átomos que a compõem e, com isso, causar o efeito de fluorescência [42]. Como os elétrons de um dado átomo possuem energias diferentes e características desse átomo, é possível identificar quais elementos químicos estão presentes na área de incidência do feixe [49].

Wang *et. al.* 2019 utilizaram o MEV para obter informações morfológicas do biochar produzido a partir do resíduo de salgueiro e, também, do material após suportar nanopartículas de ferro de valência zero (nZVI). Segundo os autores, o biochar apresenta uma morfologia amorfa (Figura 1.3a), enquanto as nZVI possuem um formato esférico (Figura 1.3b). Pode-se perceber na Figura 1.3c que a morfologia do compósito nZVI/biochar é completamente diferente da morfologia das nZVI e do biochar, sendo essas diferenças atribuídas a formação de novos grupos funcionais na superfície do compósito [43].



**Figura 1.3.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura de (a) biochar (BC), (b) nanopartículas de ferro (nZVI), (c) compósito (nZVI/BC) [43].

Yi *et. al.* (2022) utilizaram um biochar produzido pela pirólise da *Egeria najas*, que foi então modificado por  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  e avaliado para a adsorção de Cr(VI). As características superficiais do biochar foram investigadas por Microscopia Eletrônica de Varredura equipada com Espectroscopia de raios X por Energia Dispersiva, entre outras. Os autores concluíram que a morfologia da superfície do compósito mostrou uma superfície porosa e acompanhada de muitas partículas irregulares, em que uma ampliação dessa imagem mostrou que eram partículas cúbicas, que podem pertencer a cristais de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , sendo que o EDS desse compósito mostrou a distribuição uniforme de Fe no mapeamento da superfície [50].

#### 1.1.3.5. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A radiação infravermelha corresponde a uma região do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e micro-ondas. A região compreendida entre  $14.000$  e  $4.000\text{ cm}^{-1}$  é denominada infravermelho próximo ou *near infrared* (NIR). A região situada entre  $4000$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ , denomina-se infravermelho médio ou *middle infrared* (Mid-IR). Enquanto que a região entre  $700$  e  $200\text{ cm}^{-1}$  é denominada infravermelho distante ou *far infrared* (FIR) [51].

A espectroscopia na região do infravermelho mede as energias de ligação entre estados vibracionais e rotacionais quando uma molécula absorve energia nessa região. Os diferentes grupos funcionais, presentes em uma molécula, absorvem energia em diferentes frequências do espectro Mid-IR [51]. Conseqüentemente, o espectro no Mid-IR é muito utilizado na identificação estrutural e, atualmente, em análises quantitativas [51].

A utilização de transformada de Fourier é uma ferramenta matemática que pode melhorar a resolução dos espectros de infravermelho obtidos [52]. Desse modo, a espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é considerada uma das técnicas experimentais mais importantes para identificação de características estruturais [53]. Além de informações qualitativas, a técnica permite a determinação semi-quantitativa de componentes de uma amostra ou mistura.

Liu *et. al.* 2019, caracterizaram por FTIR um biochar obtido da palha de milho modificado com silício, o qual foi utilizado na adsorção de cobre [54]. Esse biochar apresentou uma banda em torno de  $1600\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à vibração de estiramento da dupla ligação carbono-carbono ( $\nu\text{C}=\text{C}$ ), e uma banda em  $3340\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à vibração de

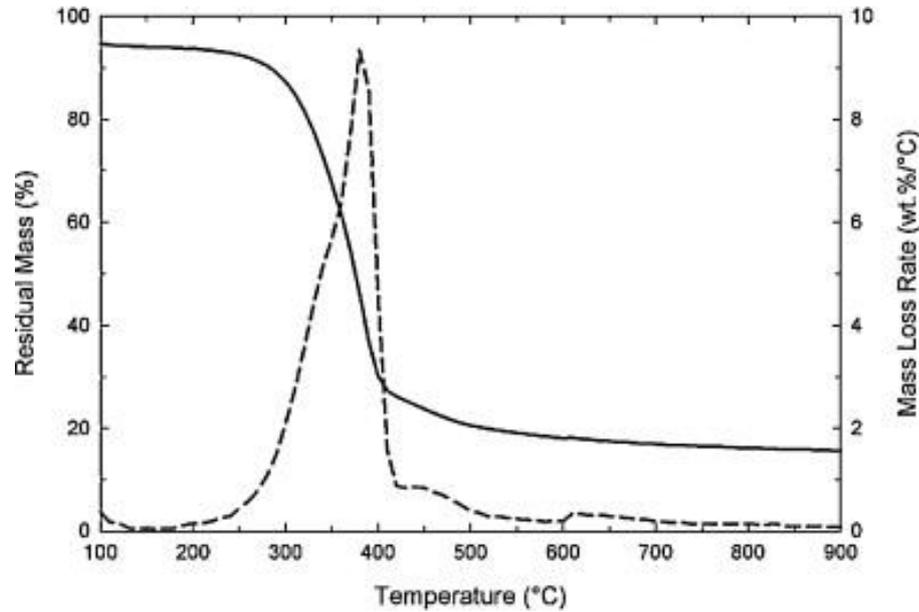
alongamento de grupos hidroxila ( $\nu\text{OH}$ ). Gupta *et. al.* 2015 caracterizaram um biochar produzido a partir de resíduos de chá coletados em uma barraca no campus do IIT Roorkee, na Índia [55]. Os resultados de FTIR identificaram ligações do tipo  $\nu\text{C}=\text{O}$  ( $1700\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu\text{C}-\text{O}$  ( $1200\text{ cm}^{-1}$ ). Além disso, bandas entre  $600$  a  $500\text{ cm}^{-1}$  também foram identificadas e atribuídas à  $\text{SiO}_2$  presentes na superfície do biochar [55]. Esse biochar foi utilizado na adsorção simultânea de Cr (VI) e fenol. Após a adsorção, a banda mais intensa em  $3500$  a  $3000\text{ cm}^{-1}$  tornou-se menos intensa, sendo possível observar mudanças nas frequências vibracionais em torno de  $1700$  a  $1200\text{ cm}^{-1}$ , que indicaram a ligação de Cr (VI) e fenol aos grupos funcionais do biochar.

#### 1.1.3.6. Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

A Termogravimetria (TG), Termogravimetria derivada ou *derivative thermogravimetry* (DTG) e análise térmica diferencial ou *differential thermal analysis* (DTA) são técnicas muito utilizadas na caracterização de diferentes tipos de materiais [56]. Em uma TG, registra-se a massa de uma amostra, sob atmosfera controlada, em função da temperatura ou do tempo, enquanto a temperatura da amostra é aumentada. O gráfico de porcentagem de massa em função do tempo é chamado de curva termogravimétrica ou curva TG. A informação fornecida pela TG é quantitativa, sendo associada às reações de decomposição e oxidação dos materiais e, também, aos processos físicos, como vaporização, sublimação e dessorção [57].

Entre as aplicações mais importantes da TG, estão as análises de composição de sistemas complexos como, por exemplo, determinação da energia de ativação de processos de combustão de óleos combustíveis [58]. A DTA é uma técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura, quando ambos são submetidos a um programa de temperatura controlada [56].

A importância do uso da TG pôde ser observada na Figura 1.4, que apresenta um termograma da serragem da madeira de seringueira, do trabalho de Ghani *et. al.* 2013. Um evento térmico foi observado entre  $300$  e  $400\text{ }^\circ\text{C}$  referente a decomposição da celulose, etapa esta que domina o processo, resultante na maior perda de massa observada. Segundo os autores, nessa temperatura a biomassa sofre (i) fragmentação para produzir hidroxilacetaldeído, álcoois ácidos e outros carbonilos; (ii) despolimerização (iii) a desidratação de carvão, gases e água, sendo que a pirólise da lignina produz biochar, gases não condensáveis e vapores condensáveis. A perda de massa total ficou em torno de  $20\%$  [59].



**Figura 1.4.** Curva de análise termogravimétrica (TGA) da serragem de madeira da seringueira a taxa de aquecimento constante ( $10\text{ °C min}^{-1}$ ) com gás de varredura  $\text{N}_2$  a  $120\text{ mL min}^{-1}$  [5b9].

#### 1.1.3.7. Área Superficial específica e isoterma BET

As propriedades de superfície são fundamentais às diversas aplicações, como a catálise e adsorção, por exemplo. Entre essas propriedades, a área superficial específica é a mais importante [60]. Em partículas sólidas, esse parâmetro tem sido, usualmente, obtido por meio de análise de adsorção e dessorção de nitrogênio, em que se utiliza o modelo desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) [60]. Com base nos modelos matemáticos de equilíbrio de adsorção de Langmuir e BET, foi possível desenvolver um novo modelo de isoterma, mais abrangente, denominado modelo de múltiplas camadas (Eq. 1.2). As equações obtidas são capazes de prever valores compatíveis médios para o calor de adsorção e o volume de gás necessário para completar a monocamada em um sólido [61].

$$v = \frac{v_m c p}{(p - p_0) \left[ 1 + (c - 1) \left( \frac{p}{p_0} \right) \right]} \quad (\text{Eq.1.2})$$

Em que  $v$  é o volume do gás adsorvido ( $\text{m}^3$ ),  $v_m$  é o volume de gás adsorvido quando a superfície do sólido está completamente coberta por uma monocamada,  $c$  é a constante BET,  $p$  é a pressão medida no estado de equilíbrio,  $p_0$  é a pressão do sistema (Pa).

Khataee *et. al.* 2019 sintetizaram um composto de cobre/biochar ( $\text{Cu}_2\text{O-CuO/biochar}$ ) pelo processo hidrotérmico e o utilizaram como fotocatalisador na degradação do corante reativo laranja 29 (RO29) [62]. Segundo os autores, a área superficial específica e o volume

total de poros do biochar foram de 78,63 m<sup>2</sup>/g e 0,75 m<sup>3</sup>/g, respectivamente. Enquanto para Cu<sub>2</sub>O-CuO foram de 15,09 m<sup>2</sup>/g e 0,10 m<sup>3</sup>/g, respectivamente. O biochar se apresentou como um excelente suporte para a imobilização do Cu<sub>2</sub>O-CuO. Como esperado pelos autores, a incorporação de partículas de Cu<sub>2</sub>O-CuO na superfície do biochar melhorou as características do compósito em termos de área superficial específica (32,91m<sup>2</sup>/g) e volume de poros (0,37 cm<sup>3</sup>/g).

Por sua vez, Hameed *et. al.* 2012 prepararam, caracterizaram e avaliaram as propriedades adsorventes de um biochar produzido a partir da casca de laranja via ativação de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> induzida por micro-ondas [63]. A análise de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> foi utilizada para determinar a área superficial específica e o volume total de poros, que foram identificados como 1104,45 m<sup>2</sup>/g, e 0,615 m<sup>3</sup>/g, respectivamente.

#### 1.1.4. Aplicações do biochar

O biochar tem sido amplamente utilizado em processos de remediação de contaminantes ambientais [64]. Como mencionado, pelo fato de ser um material poroso, com grande área superficial específica, o biochar é usado para adsorver compostos tóxicos e nocivos aos seres vivos [65]. Suas características também permitem o seu uso como suporte de diferentes catalisadores, que são aplicados para as mais diversas aplicações, como serão descritos nos próximos itens.

##### 1.1.4.1. Catálise

A conversão da biomassa tem sido bastante estudada nos últimos anos. A carbonização é identificada como uma das mais promissoras tecnologias renováveis para a conversão de biomassa em gás de síntese [66], principalmente, hidrogênio (H<sub>2</sub>) e monóxido de carbono (CO) [67]. Nestes processos de conversão, obtém-se também o bio-óleo bruto (alcatrão), que apresenta propriedades inferiores em relação aos combustíveis fósseis como, por exemplo, forte corrosividade, alto teor de oxigênio e baixa estabilidade térmica [68]. Sendo assim, para a produção de combustíveis de alta qualidade, faz-se necessário um melhoramento desse bio-óleo, que pode ser realizado por craqueamento [69] e, através de hidrogenação catalítica [70].

A utilização do biochar como suporte de diferentes catalisadores para o craqueamento do alcatrão pode ser implementada, simultaneamente, dentro do carbonizador [71]. Vários catalisadores vêm sendo investigados para alcançar uma alta conversão de bio-óleo [68]. Chen *et. al.* (2018) [72] avaliaram o uso do biochar como suporte para o níquel na reforma a vapor

do ácido acético (Ni/biochar). Segundo os autores, a conversão de CO<sub>2</sub> e hidrogênio atingiram rendimentos de 91,2 e 71,2%, respectivamente. Os autores concluíram que o catalisador à base de biochar foi promissor para a produção efetiva de hidrogênio via reforma a vapor do bio-óleo.

Krerkkaiwan *et. al.* 2013 utilizaram um biochar da palha de arroz para decomposição do alcatrão em um reator de leito fixo de dois estágios [73]. O biochar desempenhou uma atividade catalítica significativa na decomposição dos hidrocarbonetos aromáticos de maior massa molar, que foram gerados a uma temperatura de pirólise alta. Na presença de vapor, o biochar também exibiu um papel catalítico na reforma do vapor de alcatrão, apresentando rendimento de aproximadamente 50% na produção de H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>.

Xu *et. al.* 2014 investigaram o desempenho catalítico de um compósito de níquel (Ni) suportado em biochar derivado do carvão Yulin, para reforma de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> [74]. Os resultados indicaram que o catalisador preparado pela co-impregnação de Ni e Cr possui maior atividade em relação à impregnação sequencial, com um rendimento de 61,6% para uma relação molar de 3 para 2 de CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>. Além disso, foram realizados testes de reuso e não foi observada deterioração no desempenho catalítico dos catalisadores. Os autores concluíram que o carboneto de níquel era a espécie ativa formada durante a reação.

#### 1.1.4.2. Restauração do solo

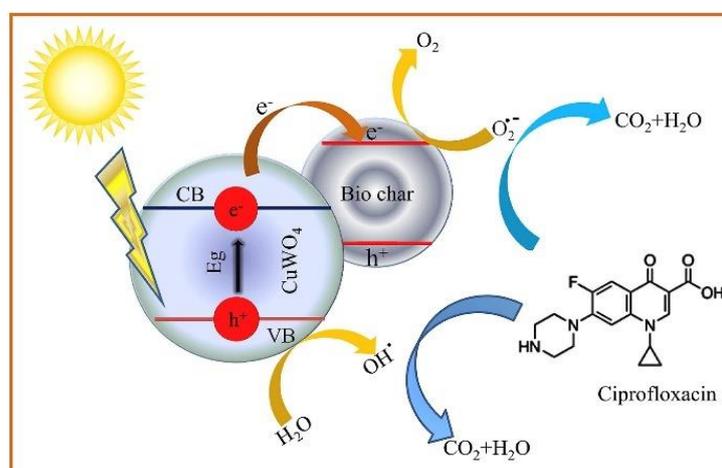
O cromo (Cr) é amplamente utilizado em diversas aplicações industriais, porém as águas residuais, contaminadas com esse íon, dispostas de maneira inapropriada podem levar a uma contaminação generalizada do solo [75]. Devido à sua carcinogenicidade, persistência e bioacumulação, essa contaminação gera um acúmulo de Cr nas plantas, entra na cadeia alimentar, apresentando-se como potencial risco à saúde humana [76]. Nesse sentido, Lyu *et. al.* (2018) avaliaram a utilização de um compósito de carboximetilcelulose-FeS/biochar (CMC-FeS/biochar) para imobilização de Cr(VI) em solos contaminados [77]. Esse compósito apresentou maior capacidade de imobilização de Cr(VI) do que o respectivo biochar simples. A imobilização do Cr(VI) consistiu em um processo híbrido de redução/sorção/precipitação, combinando as vantagens do biochar, da carboximetilcelulose e do FeS para remediação de minerais *in situ*.

O selênio (Se) vem despertando a atenção de pesquisadores em saúde humana, pois é um mineral essencial para a saúde ambiental e humana [78]. Porém, a ingestão excessiva pode induzir efeitos cancerígenos e teratogênicos, como distúrbios gastrointestinais, cirrose hepática e edema pulmonar em casos extremos [79]. Mandal *et. al.* (2020) avaliaram o uso de um

compósito de polissulfeto, nanopartículas de ferro (nZVI) e biochar, e um compósito (PS-nZVI/BC) para a alteração de solos contaminados com selênio [80]. O compósito foi capaz de imobilizar significativamente o selênio do solo, reduzindo a sua lixiviação e a sua bioacessibilidade. Tais resultados sugerem uma transformação de um composto mais biodisponível em uma espécie menos biodisponível. Pode-se concluir, portanto, que a utilização de compósitos a base de biochar são materiais promissores que podem ser utilizados na remediação ambiental do solo, com boas perspectivas de aplicação de modo simples, prático e economicamente viável.

#### 1.1.4.3. Biochar como suporte de catalisadores para degradação de contaminantes em água

Outra aplicação interessante para o biochar consiste na sua utilização em processos fotocatalíticos na remoção de contaminantes em sistemas aquosos. Thiruppathi *et. al.* (2020) [81] sintetizaram e caracterizaram um nanocompósito de tungstato de cobre (II) suportados em biochar (Bio-CuWO<sub>4</sub>), que foi aplicado na remoção de ciprofloxacina, obtendo-se 97% de remoção em 90 min. As espécies responsáveis pela degradação foram <sup>•</sup>OH e <sup>•</sup>O<sub>2</sub>, enquanto h<sup>+</sup> e e<sup>-</sup> desempenham um papel secundário. O mecanismo pelos autores pode ser visualizado na Figura 1.5.



**Figura 1.5.** Possível mecanismo para a fotodegradação da ciprofloxacina usando nanocompósitos Bio-CuWO<sub>4</sub> [50].

Materiais à base de ferro são muito utilizados em processos de remoção de contaminantes, seja na forma de óxidos para uso como adsorventes, por exemplo [82], seja na forma metálica [83]. O ferro apresenta vantagens de ser ambientalmente seguro, de baixo custo, não tóxico e altamente acessível, pois é um dos elementos metálicos mais

abundantes da crosta terrestre [84]. O uso do biochar como suporte para as nanopartículas de ferro de valência zero (nZVI) permite uma boa dispersão e maior eficiência [85].

Mao *et. al.* (2019) utilizaram um compósito de biochar e nZVI como ativador de  $H_2O_2$  para gerar radicais hidroxila ( $\cdot OH$ ), sendo o sistema utilizado na degradação de ciprofloxacina em sistemas aquosos [86]. A análise morfológica permitiu verificar que as partículas de nZVI se distribuíam uniformemente na superfície do biochar. Excelentes resultados foram obtidos, obtendo-se 70% de remoção nas condições ideais de reação.

A remoção de Cr(VI) por um compósito de nZVI/biochar é bastante difundida na literatura [87,88]. Em geral, o mecanismo de remoção sugere que as nZVI atuam na redução de Cr(VI) a Cr(III), enquanto o biochar é fundamental para promover a estabilidade das nanopartículas e controlar sua agregação. Gao *et. al.* (2018) utilizaram nZVI suportadas em um biochar produzido a partir de resíduos de ervas (*Astragalus membranaceus*) para remoção de Cr(VI) em sistemas aquosos [89]. A remoção de Cr(VI) pelo compósito mostrou-se ser um processo de superfície, com capacidade máxima de remoção de  $139,55 \pm 9,89 \text{ mg g}^{-1}$ , que foi observada em pH 2,5.

#### 1.1.4.4. Biochar como adsorvente

Dentre as diferentes alternativas para o tratamento de águas residuais, o processo de adsorção é um dos métodos mais eficazes e viáveis economicamente para remoção de contaminantes em sistemas aquosos. Por essas razões, vários estudos têm sido direcionados na busca de materiais de baixo custo [90]. O carvão ativado consiste em um dos principais adsorventes usados na remoção de contaminantes em águas residuais. Porém, o uso do carvão ativado é bastante restrito devido ao seu elevado custo. Uma solução seria o desenvolvimento de materiais adsorventes de menor custo e mais eficazes no tratamento de águas residuais [91].

Dentro desse contexto, muitos adsorventes de baixo custo e não-convencionais, tais como argilas, zeólitas, material silicoso, resíduos agrícolas e produtos de resíduos industriais têm sido sugeridos, como uma alternativa viável para substituição do carvão ativado, como adsorventes para remoção de contaminantes [92]. Uma alternativa interessante e que tem crescido nos últimos anos, é a utilização do biochar para a adsorção de contaminantes [4], visto que os biochars podem ser obtidos através de diversos resíduos de biomassa [2].

Huang *et al.*, (2022) analisaram o comportamento seletivo e o mecanismo de adsorção de fosfato em água por diferentes biochar modificados com lantânio, e concluiu que a forma com que o lantânio é carregado no biochar afeta sua seletividade ao P e aos íons competidores,

uma vez que a seletividade dos compósitos de hidróxido de lantânio/biochar para P foi de 90-100% e dos compósitos de carbonato de lantânio/biochar foi de 73-99%, mostrando que a adsorção seletiva de P por compósitos de lantânio/biochar é viável [93].

Por sua vez, Nguyen et al., (2021) utilizaram um biochar de resíduos florestais para remoção de corantes catiônicos de solução aquosa, e nas condições estudadas, após apenas 30 minutos, a eficiência de adsorção do alaranjado de metila pelo biochar foi superior a 82%, sendo que o tempo de equilíbrio de adsorção foi estabelecido em 120 min. Os autores ainda relataram que a eficiência de adsorção diminuiu com o aumento do pH de 7 para 12 e que o mecanismo de adsorção foi governado atração eletrostática e difusão nos poros [94].

#### 1.1.4.5. Estudos de adsorção

A quantidade de material adsorvido durante o processo de adsorção, assim como a porcentagem de remoção podem ser calculadas de acordo com as Equações 1.3 e 1.4.

$$Q_e = V. (C_i - C_e) / M \quad (Eq. 1.3)$$

$$R_e(\%) = 100. (C_i - C_e) / C_i \quad (Eq. 1.4)$$

Em que  $Q_e$  é a quantidade de material adsorvido por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_i$  e  $C_e$  representam, respectivamente, as concentrações iniciais e as de equilíbrio da solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V$  representa o volume da solução (L) e  $M$  representa a massa dos biochars (g). A partir dos valores de  $Q_e$  é possível determinar o mecanismo cinético, isotérmico e termodinâmico do processo de adsorção.

Os estudos cinéticos são realizados ajustando-se os modelos propostos por Lagergren, Ho e McKay [95] e pelo modelo de difusão intrapartícula aos dados experimentais, como descrito nas Eqs. 1.5, 1.6 e 1.7, respectivamente.

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_{m\acute{a}x} - \left(\frac{k_1}{2.303}\right) * t \quad (Eq. 1.5)$$

Em que  $Q_{m\acute{a}x}$  representa a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg/g}$ ),  $Q_t$  e  $Q_e$  representam, respectivamente, as quantidades de material adsorvidos no tempo  $t$  e no equilíbrio ( $\text{mg/g}$ ),  $k_1$  representa a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $t$  representa o tempo (minutos).

Para determinar os parâmetros  $Q_{m\acute{a}x}$ ,  $k_1$ , e  $R^2$ , são utilizados os coeficientes angular e linear do gráfico  $\log(Q_e - Q_t)$  versus  $t$ .

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_{m\acute{a}x}^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (Eq. 1.6)$$

Em que  $t$  representa o tempo (min),  $Q_{m\acute{a}x}^2$  está associada à capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $Q_t$  e  $Q_e$  representam a quantidade de material adsorvida no tempo  $t$  e no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ), respectivamente, e  $k_2$  representa a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem.

Para determinar os parâmetros  $Q_{m\acute{a}x}^2$ ,  $k_2$ , e  $R^2$ , são utilizados os coeficientes angular e linear do gráfico de  $t/Q_t$  versus  $t$ .

$$Q_t = k_{pi} t^{1/2} + I \quad (Eq. 1.7)$$

Em que  $k_{pi}$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$ ) é a constante cinética química e  $I$  (sem dimensão) é constante de integração. Os modelos de isotermas serão avaliados de acordo com as Eqs. (1.8-1.11) [96]. A escolha do melhor modelo é geralmente realizada de acordo com a avaliação dos parâmetros encontrados para cada um dos modelos linearizados.

$$C_e/Q_e = 1/bQ_{m\acute{a}x} + C_e/Q_{m\acute{a}x} \quad (Eq. 1.8)$$

$$\ln Q_e = \ln k_F + (1/n) \cdot \ln C_e \quad (Eq. 1.9)$$

$$Q_e = \frac{RT}{b} \ln(a_T C_e) \quad (Eq. 1.10)$$

$$\ln Q_e = \ln Q_m - k\varepsilon^2 \quad (Eq. 1.11)$$

Em que  $Q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a concentração de material adsorvida por unidade de massa de biochar,  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração de equilíbrio do material em solução e  $Q_{m\acute{a}x}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $b$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) são as constantes de Langmuir correspondentes a capacidade máxima de adsorção e a constante de energia de adsorção, respectivamente, e  $k_F$  é a constante de Freundlich ( $\text{mg g}^{-1}$ ) relacionada com a capacidade de adsorção, com  $n$  sendo um parâmetro empírico, referindo-se à intensidade de adsorção. O valor de  $n$  reflete o grau de heterogeneidade da superfície ( $n > 1$  quando a isoterma é favorável e  $n < 1$  no caso de isoterma desfavorável) [63].

Assim como  $a_T$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) é a constante de equilíbrio e  $b$  ( $\text{J mol}^{-1}$ ) está relacionado ao calor da adsorção de Temkin.  $Q_m$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k$  ( $\text{mol}^2\text{j}^{-2}$ ) e  $\varepsilon$  são as constantes de Dubinin-Radushkevich correspondentes ao revestimento máximo, a constante de Dubinin-Radushkevich e  $\varepsilon$  a constante de Polany, respectivamente.

Uma vez determinado os parâmetros cinéticos e de isotermas, faz-se necessário avaliar os parâmetros termodinâmicos da reação de adsorção, relacionados, sobretudo a espontaneidade da reação. Os parâmetros termodinâmicos de adsorção, como a energia livre de Gibbs  $\Delta G$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ), a entalpia  $\Delta H$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) e a entropia  $\Delta S$  ( $\text{J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) são obtidos pela equação de Van't Hoff, (Eqs. 1.12-1.13).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (\text{Eq. 1.12})$$

$$\ln K_d = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (\text{Eq. 1.13})$$

Em que  $K_d$  é o coeficiente de distribuição termodinâmico,  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ), e  $T$  é a temperatura (K).

## 1.2.OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar diferentes materiais carbonáceos a partir de palha de café arábica para aplicação na remoção de diferentes contaminantes em sistemas aquosos.

## 1.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Sintetizar e caracterizar biochar a partir da palha de café arábica (*Coffea Arabica*) via pirólise e aplicá-lo na remoção de íons ferro em sistemas aquosos;
- ✓ Utilizar o material com ferro adsorvido como matéria-prima para síntese de um novo compósito de biochar e nanopartículas de ferro (nZVI) para remoção do corante aniônico alaranjado de metila (ALM) e do corante catiônico azul de metileno (AZM);
- ✓ Utilizar o compósito para degradação do herbicida dicamba *via* processos Fenton-*like*.
- ✓ Sintetizar e caracterizar biochar a partir da palha de café arábica (*Coffea Arabica*) por síntese hidrotérmica (HTC) e aplicá-lo na degradação do herbicida dicamba por processos Fenton-*like*.

## 1.4. REFERÊNCIAS

- [1] B.M. Camps, T. Tomlinson, I.B. Initiative, The Use of Biochar in Composting Compost and Biochar: In Competition for Feedstocks? Biochar Benefits to the Composting Processes, (2015).
- [2] K. Qian, A. Kumar, H. Zhang, D. Bellmer, R. Huhnke, Recent advances in utilization of biochar, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 42 (2015) 1055–1064. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.074>.
- [3] N. Liu, A.B. Charrua, C.H. Weng, X. Yuan, F. Ding, Characterization of biochars derived from agriculture wastes and their adsorptive removal of atrazine from aqueous solution: A comparative study, *Bioresour. Technol.* 198 (2015) 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.129>.
- [4] L. Li, D. Zou, Z. Xiao, X. Zeng, L. Zhang, L. Jiang, A. Wang, D. Ge, G. Zhang, F. Liu, Biochar as a sorbent for emerging contaminants enables improvements in waste management and sustainable resource use, *J. Clean. Prod.* 210 (2019) 1324–1342. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.087>.
- [5] D. Mohan, A. Sarswat, Y. Sik, C.U. Pittman, Bioresource Technology Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – A critical review, *Bioresour. Technol.* 160 (2014) 191–202. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.120>.
- [6] Y. Shen, Chars as carbonaceous adsorbents / catalysts for tar elimination during biomass pyrolysis or gasification, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 43 (2015) 281–295. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.061>.
- [7] L. Jyoti, J. Boro, D. Deka, Review on latest developments in biodiesel production using carbon-based catalysts, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 29 (2014) 546–564. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.09.003>.
- [8] A.H. Lone, G.R. Najar, M.A. Ganie, J.A. Sofi, T. Ali, Biochar for Sustainable Soil Health: A Review of Prospects, *Pedosph. An Int. J.* 25 (2015) 639–653. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(15\)30045-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(15)30045-X).
- [9] H. Liu, L. Wang, M. Lei, Bioresource Technology Positive impact of biochar amendment on thermal balance during swine manure composting at relatively low ambient temperature, *Bioresour. Technol.* 273 (2019) 25–33. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.10.033>.
- [10] L. Beesley, E. Moreno-jiménez, J.L. Gomez-eyles, Effects of biochar and greenwaste

- compost amendments on mobility , bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil, 158 (2010) 2282–2287. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.02.003>.
- [11] A. Elleuch, A. Boussetta, J. Yu, K. Halouani, Experimental investigation of direct carbon fuel cell fueled by almond shell biochar : Part I . Physico- chemical characterization of the biochar fuel and cell performance examination, *Int. J. Hydrogen Energy*. 38 (2013) 16590–16604. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.08.090>.
- [12] J. Jiang, L. Zhang, X. Wang, N. Holm, K. Rajagopalan, F. Chen, S. Ma, *Electrochimica Acta* Highly ordered macroporous woody biochar with ultra-high carbon content as supercapacitor electrodes, *Electrochim. Acta*. 113 (2013) 481–489. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.121>.
- [13] L. Qian, W. Zhang, J. Yan, L. Han, Y. Chen, D. Ouyang, M. Chen, Nanoscale zero-valent iron supported by biochars produced at different temperatures : Synthesis mechanism and effect on Cr ( VI ), *Environ. Pollut.* 223 (2017) 153–160. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.12.077>.
- [14] A. El-Naggar, S.S. Lee, J. Rinklebe, M. Farooq, H. Song, A.K. Sarmah, A.R. Zimmerman, M. Ahmad, S.M. Shaheen, Y.S. Ok, Biochar application to low fertility soils: A review of current status, and future prospects, *Geoderma*. 337 (2019) 536–554. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.09.034>.
- [15] B. Sajjadi, T. Zubatiuk, D. Leszczynska, J. Leszczynski, W.Y. Chen, Chemical activation of biochar for energy and environmental applications : a comprehensive review, 35 (2019) 777–815. <https://doi.org/10.1515/revce-2018-0003>
- [16] X. Tan, Y. Liu, G. Zeng, X. Wang, X. Hu, Y. Gu, Z. Yang, Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions, *Chemosphere*. 125 (2015) 70–85. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.058>.
- [17] X. Xiao, B. Chen, A Direct Observation of the Fine Aromatic Clusters and Molecular Structures of Biochars, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 5473–5482. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06300>.
- [18] X. Xu, H. Hu, J. Lin, F. Zhang, J. Li, Conversion of biological solid waste to graphene-containing biochar for water remediation : A critical review, *Chem. Eng. J.* (2020) 124611. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124611>.
- [19] Z. Tan, C.S.K. Lin, X. Ji, T.J. Rainey, Returning biochar to fields: A review, *Appl. Soil Ecol.* 116 (2017) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2017.03.017>.
- [20] T. Kan, V. Strezov, T.J. Evans, Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product

- properties and effects of pyrolysis parameters, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 57 (2016) 1126–1140. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185>.
- [21] J. Paz-ferreiro, G. Gasc, Biochar from Biosolids Pyrolysis: A Review, 15 (n.d.). <https://doi.org/10.3390/ijerph15050956>.
- [22] A. Sharma, V. Pareek, D. Zhang, Biomass pyrolysis — A review of modelling , process parameters and catalytic studies, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 50 (2015) 1081–1096. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.193>.
- [23] S. Román, J.M.V. Nabais, B. Ledesma, J.F. González, C. Laginhas, M.M. Titirici, Microporous and Mesoporous Materials Production of low-cost adsorbents with tunable surface chemistry by conjunction of hydrothermal carbonization and activation processes, 165 (2013) 127–133. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.08.006>.
- [24] A. Kabadayi Catalkopru, I.C. Kantarli, J. Yanik, Effects of spent liquor recirculation in hydrothermal carbonization, *Bioresour. Technol.* 226 (2017) 89–93. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.12.015>.
- [25] M. Titirici, C. Fühner, O. Bens, J. Kern, K. Emmerich, Hydrothermal carbonization of biomass residuals : a comparative review of the chemistry , processes and applications of wet and dry pyrolysis, (2011) 71–106. <https://doi.org/10.4155/bfs.10.81>
- [26] R. María, A. Lidón, F. Fornes, Biochars and hydrochars as substrate constituents for soilless growth of myrtle and mastic, *Ind. Crop. Prod.* 94 (2016) 132–142. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.08.024>.
- [27] VIEIRA, Glúcia Eliza Gama et al. Biomassa: uma visão dos processos de pirólise. *Revista Liberato*, v. 15, n. 24, p. 167-178, 2014.
- [28] PEDROSA, Marcelo Mendes. Bio-óleo e Biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo. 2011.
- [29] S. Elkhalfa, T. Al-Ansari, H.R. Mackey, G. McKay, Food waste to biochars through pyrolysis: A review, *Resour. Conserv. Recycl.* 144 (2019) 310–320. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.01.024>.
- [30] S. Chandra, J. Bhattacharya, Influence of temperature and duration of pyrolysis on the property heterogeneity of rice straw biochar and optimization of pyrolysis conditions for its application in soils, *J. Clean. Prod.* (2019). <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2019.01.079>.
- [31] L. Leng, H. Huang, An overview of the effect of pyrolysis process parameters on biochar stability, *Bioresour. Technol.* 270 (2018) 627–642. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.030>.

- [32] M. Tripathi, J.N. Sahu, P. Ganesan, Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 55 (2016) 467–481. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.122>.
- [33] C. Zhang, G. Zeng, D. Huang, C. Lai, M. Chen, M. Cheng, W. Tang, L. Tang, H. Dong, B. Huang, X. Tan, R. Wang, Biochar for environmental management: Mitigating greenhouse gas emissions, contaminant treatment, and potential negative impacts, *Chem. Eng. J.* 373 (2019) 902–922. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.139>.
- [34] M. Stals, E. Thijssen, J. Vangronsveld, R. Carleer, S. Schreurs, J. Yperman, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* Flash pyrolysis of heavy metal contaminated biomass from phytoremediation : Influence of temperature , entrained flow and wood / leaves blended pyrolysis on the behaviour of heavy metals, 87 (2010) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.09.003>.
- [35] B. Carolina de Castro. Biochar: caracterização estrutural e interações com nutrientes e microorganismos pedológicos. 2017.
- [36] Y. Chen, X. Zhang, W. Chen, H. Yang, H. Chen, The structure evolution of biochar from biomass pyrolysis and its correlation with gas pollutant adsorption performance, *Bioresour. Technol.* 246 (2017) 101–109. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.138>.
- [37] R. Naidu, N.S. Bolan, R.S. Kookana, K.G. Tiller, Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils, *Eur. J. Soil Sci.* 45 (2004) 419–429. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1994.tb00527.x>
- [38] A.H. Gedam, R.S. Dongre, Comparative study of sponge gourd derived biochar and activated carbon for bio-sorption and desorption of Pb(II) ions, *Mater. Today Proc.* 18 (2019) 887–900. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.521>.
- [39] X. jiao CHEN, Q. mei LIN, M. Rizwan, X. rong ZHAO, G. tong LI, Steam explosion of crop straws improves the characteristics of biochar as a soil amendment, *J. Integr. Agric.* 18 (2019) 1486–1495. [https://doi.org/10.1016/S2095-3119\(19\)62573-6](https://doi.org/10.1016/S2095-3119(19)62573-6).
- [40] B. Culpin, The role of tetrabasic lead sulphate in the lead/acid positive plate, *J. Power Sources.* 25 (1989) 305–311. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(89\)85018-9](https://doi.org/10.1016/0378-7753(89)85018-9)
- [41] W. Callister, *Ciência E Engenharia de Materiais: Uma Introdução .*, Grupo Gen-LTC, 2006.
- [42] N. Nagata, P.G. Peralta-Zamora, L.T. Kubota, M.I.M.S. Bueno\*, Extraction properties of modified silica gel for metal analysis by energy dispersive X-ray fluorescence, (2010). <http://dx.doi.org/10.1080/00032710008543171>

- [43] S. Wang, M. Zhao, M. Zhou, Y.C. Li, J. Wang, B. Gao, Biochar-supported nZVI ( nZVI / BC ) for contaminant removal from soil and water : A critical review, *J. Hazard. Mater.* 373 (2019) 820–834. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.080>.
- [44] H.J. Khoury, R. Araújo, S.D.B. Barreto, V.K. Asfora, Fluorescência De Raios X Por Dispersão De Energia Aplicada À Caracterização De Tijolos De Sítios Históricos De Pernambuco, *CLIO Arqueol.* 34 (2019) 163. <https://doi.org/10.20891/clio.v34n1p163-193>.
- [45] K. Cave, F.I. Talens-Alession, Comparative effect of Mn(II) and Fe(III) as activators and inhibitors of the adsorption of other heavy metals on calcite, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 268 (2005) 19–23. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.04.042>.
- [46] P. Liu, C.J. Ptacek, D.W. Blowes, Y.Z. Finfrock, Y. Liu, Characterization of chromium species and distribution during Cr ( VI ) removal by biochar using confocal micro-X-ray fluorescence redox mapping and X-ray absorption spectroscopy, *Environ. Int.* 134 (2020) 105216. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105216>.
- [47] J.R. Steter, E. Brillas, I. Sirés, On the selection of the anode material for the electrochemical removal of methylparaben from different aqueous media, *Electrochim. Acta.* 222 (2016) 1464–1474. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.125>
- [48] F.R. Nasimento, A.C.A. Lima, B.C. Vidal, Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais, 2014. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.4340.1041>.
- [49] R.F. do Nascimento, A.C.A. de Lima, C.B. Vidal, D. de Q. Melo, G.S.C. Raulino, Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais, Imprensa Universitária, Fortaleza, 2014. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.4340.1041>.
- [50] Y. Yi, X. Wang, Y. Zhang, J. Ma, P. Ning, Adsorption properties and mechanism of Cr(VI) by Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> modified biochar derived from *Egeria najas*, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 645 (2022) 128938. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128938>.
- [51] S. Hatanaka, Y. Obora, Y. Ishii, Iridium-Catalyzed Coupling Reaction of Primary Alcohols with 2-Alkynes Leading to Hydroacylation Products, *Chem. Eur. J.* 16 (2010) 1883–1888. <https://doi.org/10.1002/chem.200902646>
- [52] R.L. Frost, W. Martens, Z. Ding, J.T. Klopogge, T.E. Johnson, The role of water in synthesised hydrotalcites of formula Mg<sub>x</sub>Zn<sub>6-x</sub>Cr<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>(CO<sub>3</sub>) · 4H<sub>2</sub>O and Ni<sub>x</sub>Co<sub>6-x</sub>Cr<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>(CO<sub>3</sub>) · 4H<sub>2</sub>O - An infrared spectroscopic study, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 59 (2003) 291–302. <https://doi.org/10.1016/S1386->

1425(02)00171-3.

- [53] A.S.O. Gomes, N. Yaghini, A. Martinelli, E. Ahlberg, A micro-Raman spectroscopic study of Cr(OH)<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles obtained by the hydrothermal method, *J. Raman Spectrosc.* 48 (2017) 1256–1263. <https://doi.org/10.1002/jrs.5198>.
- [54] J. Liu, W. Cheng, X. Yang, Y. Bao, Modification of biochar with silicon by one-step sintering and understanding of adsorption mechanism on copper ions, *Sci. Total Environ.* (2019) 135252. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135252>.
- [55] A. Gupta, C. Balomajumder, Simultaneous adsorption of Cr(VI) and phenol onto tea waste biomass from binary mixture: Multicomponent adsorption, thermodynamic and kinetic study, *J. Environ. Chem. Eng.* 3 (2015) 785–796. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.03.003>.
- [56] X. Gómez, M.J. Cuetos, A.I. García, A. Morán, An evaluation of stability by thermogravimetric analysis of digestate obtained from different biowastes, *J. Hazard. Mater.* 149 (2007) 97–105. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.049>
- [57] H.D.S.S. Karunaratne, B.M.W.P.K. Amarasinghe, Fixed bed adsorption column studies for the removal of aqueous phenol from activated carbon prepared from sugarcane bagasse, *Energy Procedia.* 34 (2013) 83–90. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.736>.
- [58] C.R.M. Leiva, P.M. Crnkovic, A.M. dos Santos, O emprego da termogravimetria para determinar a energia de ativação do processo de combustão de óleos combustíveis, *Quim. Nova.* 29 (2016) 940–946. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000500010>.
- [59] W.A.W.A.K. Ghani, A. Mohd, G. da Silva, R.T. Bachmann, Y.H. Taufiq-Yap, U. Rashid, A.H. Al-Muhtaseb, Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: Chemical and physical characterization, *Ind. Crops Prod.* 44 (2013) 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.10.017>.
- [60] K. Koh, A.G. Wong-Foy, A.J. Matzger, A porous coordination copolymer with over 5000 m<sup>2</sup>/g BET surface area, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 4184–4185. <https://doi.org/10.1021/ja809985t>
- [61] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- [62] A. Khataee, D. Kalderis, P. Gholami, A. Fazli, M. Moschogiannaki, V. Binas, M. Lykaki, M. Konsolakis, Cu<sub>2</sub>O-CuO@biochar composite: Synthesis, characterization and its efficient photocatalytic performance, *Appl. Surf. Sci.* 498 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143846>.

- [63] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of orange peel based activated carbon via microwave induced  $K_2CO_3$  activation, *Bioresour. Technol.* 104 (2012) 679–686. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.10.005>.
- [64] M.L. Cayuela, A. Roig, K. Jindo, C. Mondini, N. Bolan, Bioresource Technology Role of biochar as an additive in organic waste composting, *Bioresour. Technol.* 247 (2018) 1155–1164. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.193>.
- [65] D. Lee, Y. Cheng, R. Wong, X. Wang, Bioresource Technology Adsorption removal of natural organic matters in waters using biochar, *Bioresour. Technol.* 260 (2018) 413–416. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.016>.
- [66] L. Burhenne, T. Aicher, Benzene removal over a fixed bed of wood char : The effect of pyrolysis temperature and activation with  $CO_2$  on the char reactivity, *Fuel Process. Technol.* 127 (2014) 140–148. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.05.034>.
- [67] S. Krerkkaiwan, S. Mueangta, P. Thammarat, L. Jaisat, P. Kuchonthara, Catalytic Biomass-Derived Tar Decomposition Using Char from the Co-pyrolysis of Coal and Giant Leucaena Wood Biomass, (2015). <https://doi.org/10.1021/ef502792x>.
- [68] S. Xiu, A. Shahbazi, Bio-oil production and upgrading research : A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 4406–4414. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.028>.
- [69] S. Wang, Q. Cai, J. Chen, L. Zhang, L. Zhu, Z. Luo, Co-cracking of bio-oil model compound mixtures and ethanol over different metal oxide-modified HZSM-5 catalysts, *FUEL*. 160 (2015) 534–543. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.08.011>.
- [70] S. Wang, J. Chen, Q. Cai, F. Zhang, Y. Wang, B. Ru, Q. Wang, ScienceDirect The effect of mild hydrogenation on the catalytic cracking of bio-oil for aromatic hydrocarbon production, *Int. J. Hydrogen Energy*. 41 (2015) 16385–16393. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.024>.
- [71] S. Mueangta, P. Kuchonthara, S. Krerkkaiwan, Catalytic Steam Reforming of Biomass-Derived Tar over the Coal / Biomass Blended Char : Effect of Devolatilization Temperature and Biomass Type, (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00320>.
- [72] J. Chen, M. Wang, S. Wang, X. Li, ScienceDirect Hydrogen production via steam reforming of acetic acid over biochar-supported nickel catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy*. 43 (2018) 18160–18168. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.048>.
- [73] S. Krerkkaiwan, A. Tsutsumi, P. Kuchonthara, Biomass derived tar decomposition over coal char bed, 39 (2013) 511–519. <https://doi.org/10.2306/scienceasia1513->

- 1874.2013.39.511.
- [74] L. Xu, M. Tang, P. Liu, X. Ma, Y. Zhang, H.G. Harris, M. Fan, ScienceDirect Catalytic CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over Cr-promoted Ni / char for H<sub>2</sub> production, 9 (2014). <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.172>
- [75] J.C. Koenig, H.K. Boparai, M.J. Lee, D.M.O. Carroll, R.J. Barnes, M.J. Manefield, Particles and enzymes: Combining nanoscale zero valent iron and organochlorine respiring bacteria for the detoxification of chloroethane mixtures, *J. Hazard. Mater.* 308 (2016) 106–112. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.12.036>.
- [76] O. Husson, Redox potential ( Eh ) and pH as drivers of soil / plant / microorganism systems: a transdisciplinary overview pointing to integrative opportunities for agronomy, (2013) 389–417. <https://doi.org/10.1007/s11104-012-1429-7>.
- [77] H. Lyu, H. Zhao, J. Tang, Y. Gong, Y. Huang, Chemosphere Immobilization of hexavalent chromium in contaminated soils using biochar supported nanoscale iron sulfide composite, *Chemosphere.* 194 (2018) 360–369. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.182>.
- [78] B. Ruttkay-nedecky, Q. Peng, M. Baron, M. Melcova, Nano-selenium and its nanomedicine applications: a critical review, (2018) 2107–2128. <https://dx.doi.org/10.2147%2FIJN.S157541>
- [79] M. Vinceti, M. Vicentini, L.A. Wise, C. Sacchetti, C. Malagoli, P. Ballotari, T. Filippini, M. Malavolti, P. Giorgi, Science of the Total Environment Cancer incidence following long-term consumption of drinking water with high inorganic selenium content, *Sci. Total Environ.* 635 (2018) 390–396. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.097>.
- [80] S. Mandal, S. Pu, X. Wang, H. Ma, Y. Bai, Science of the Total Environment Hierarchical porous structured polysulfide supported nZVI / biochar and efficient immobilization of selenium in the soil, *Sci. Total Environ.* (2019) 134831. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134831>.
- [81] M. Thirupathi, K. Leeladevi, C. Ramalingan, K. Chen, E.R. Nagarajan, Materials Science in Semiconductor Processing Construction of novel biochar supported copper tungstate nanocomposites: A fruitful divergent catalyst for photocatalysis and electrocatalysis, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 106 (2020) 104766. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104766>.
- [82] Z. Ajmal, A. Muhmood, M. Usman, S. Kizito, J. Lu, R. Dong, S. Wu, Phosphate removal from aqueous solution using iron oxides: Adsorption, desorption and regeneration

- characteristics, *J. Colloid Interface Sci.* 528 (2018) 145–155. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.05.084>.
- [83] S.R. Mofradnia, R. Ashouri, Z. Tavakoli, F. Shahmoradi, H. Rashedi, F. Yazdian, Effect of zero-valent iron/starch nanoparticle on nitrate removal using MD simulation, *Int. J. Biol. Macromol.* 121 (2019) 727–733. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.09.183>.
- [84] F. Fu, D.D. Dionysiou, H. Liu, The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review, *J. Hazard. Mater.* 267 (2014) 194–205. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.062>.
- [85] Y. Sun, I.K.M. Yu, D.C.W. Tsang, X. Cao, D. Lin, L. Wang, N.J.D. Graham, D.S. Alessi, M. Komárek, Y. Sik, Y. Feng, Multifunctional iron-biochar composites for the removal of potentially toxic elements, inherent cations, and hetero-chloride from hydraulic fracturing wastewater, *Environ. Int.* 124 (2019) 521–532. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.01.047>.
- [86] Q. Mao, Y. Zhou, Y. Yang, J. Zhang, L. Liang, H. Wang, Experimental and theoretical aspects of biochar-supported nanoscale zero-valent iron activating H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for ciprofloxacin removal from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* 380 (2019) 120848. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120848>.
- [87] J. Yu, C. Jiang, Q. Guan, P. Ning, J. Gu, Q. Chen, J. Zhang, R. Miao, Chemosphere Enhanced removal of Cr (VI) from aqueous solution by supported ZnO nanoparticles on biochar derived from waste water hyacinth, *Chemosphere.* 195 (2018) 632–640. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.128>.
- [88] Z. Fan, Q. Zhang, B. Gao, M. Li, C. Liu, Y. Qiu, Chemosphere Removal of hexavalent chromium by biochar supported nZVI composite: Batch and fixed-bed column evaluations, mechanisms, and secondary contamination prevention, *Chemosphere.* 217 (2019) 85–94. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.009>.
- [89] J. Gao, L. Yang, Y. Liu, F. Shao, Q. Liao, J. Shang, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers Scavenging of Cr (VI) from aqueous solutions by sulfide-modified nanoscale zero-valent iron supported by biochar, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 91 (2018) 449–456. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.06.033>.
- [90] P. Suksabye, P. Thiravetyan, W. Nakbanpote, Column study of chromium (VI) adsorption from electroplating industry by coconut coir pith, 160 (2008) 56–62. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.083>.
- [91] S. Sen Gupta, K.G. Bhattacharyya, Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 162 (2011) 39–58.

- <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.12.004>.
- [92] M.M. Hamed, I.M. Ahmed, S.S. Metwally, Journal of Industrial and Engineering Chemistry Adsorptive removal of methylene blue as organic pollutant by marble dust as eco-friendly sorbent, J. Ind. Eng. Chem. 20 (2014) 2370–2377. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.10.015>.
- [93] Y. Huang, Y. He, H. Zhang, H. Wang, W. Li, Y. Li, J. Xu, B. Wang, G. Hu, Selective adsorption behavior and mechanism of phosphate in water by different lanthanum modified biochar, J. Environ. Chem. Eng. 10 (2022) 107476. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107476>.
- [94] X. Cuong Nguyen, T. Thanh Huyen Nguyen, T. Hong Chuong Nguyen, Q. Van Le, T. Yen Binh Vo, T. Cuc Phuong Tran, D. Duong La, G. Kumar, V. Khanh Nguyen, S.W. Chang, W. Jin Chung, D. Duc Nguyen, Sustainable carbonaceous biochar adsorbents derived from agro-wastes and invasive plants for cation dye adsorption from water, Chemosphere. 282 (2021) 131009. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131009>.
- [95] Y.S. Ho, G. McKay, Y. S. Ho, G. McKay, Sorption of copper ( II ) from aqueous solution by peat, Water. Air. Soil Pollut. 158 (2004) 77–97. <https://doi.org/10.1023/B:WATE.0000044830.63767.a3>.
- [96] D. Mehta, P. Mondal, S. George, Utilization of marble waste powder as a novel adsorbent for removal of fluoride ions from aqueous solution, J. Environ. Chem. Eng. 4 (2016) 932–942. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.040>.

**CAPÍTULO 2: Adsorção de ferro (II) por biochar produzido a partir de palha de café arábica**

## RESUMO

Neste capítulo, biochars foram sintetizados por um processo de pirólise a 350 e 600 °C a partir da palha de café arábica (BIO350 e BIO600) e utilizados na adsorção de Fe (II) em sistemas aquosos. O biochar apresentou níveis de C, H e N, em torno de 70; 0,25; e 2,5% (m/m), respectivamente. O ponto de carga zero (pH<sub>pcz</sub>) foi 9,5 e 10,2 para BIO350 e BIO600, respectivamente. Os espectros de FTIR e as análises termogravimétricas confirmaram a presença de grupos OH, COOH e SO<sub>3</sub>H na superfície da palha do café, bem como a perda desses grupos nos biochars após a pirólise, sendo os biochars mais estáveis quando comparado às cascas de café *in natura*. Os biochars sintetizados apresentaram características amorfas antes do processo de adsorção de Fe (II), transformando-se em uma estrutura em forma de agulhas após os estudos de adsorção de Fe (II). A isoterma de Langmuir e modelo cinético de pseudo-segunda ordem foram os melhores modelos ajustados aos dados experimentais e foram avaliados com base no coeficiente de determinação. Ambos os biochars demonstraram eficiências semelhantes na remoção de Fe (II), com capacidade máxima de absorção de aproximadamente 110 mg de Fe (II) por grama de biochar. A termodinâmica de adsorção indica um processo espontâneo e favorável, justificando o uso de biochars para adsorção de Fe (II) em solução aquosa.

**Palavras Chave:** Palha de Café, Biochar, Fe (II), Adsorção.

## 2.1. INTRODUÇÃO

Os metais são substâncias inorgânicas encontradas naturalmente em corpos d'água e de extrema importância para o meio ambiente. Diferentes organismos requerem uma determinada concentração de alguns metais essenciais para o seu crescimento e manutenção [1]. Dentre os metais encontrados em corpos d'água que merecem destaque, encontra-se o ferro (Fe). Este é o quarto elemento mais abundante na Terra, e o segundo mais abundante na crosta terrestre [1]. Além das águas superficiais, o ferro também está presente em água subterrânea, principalmente, devido à lixiviação de rochas e minerais [2].

O ferro é um nutriente mineral vital, que desempenha papel na manutenção do metabolismo energético, além de ser um elemento importante na hemoglobina, mioglobina, bem como em vários tipos de enzimas [3]. Entretanto, a sua ingestão excessiva pode acarretar em alguns problemas à saúde humana, como por exemplo, o comprometimento da hematopoese, destruindo as células progenitoras, bem como o microambiente da hematopoese [4]. Concentrações altas de ferro nos organismos podem levar a perda de peso, dor nas articulações e fadiga, distúrbios oculares, câncer e doenças cardíacas [5]. Além dos problemas relacionados à saúde humana, a presença de altas concentrações de ferro em águas, confere um mau odor, sabor metálico e uma cor avermelhada [6]. O ferro, ainda, pode atuar como substrato para certas bactérias que, quando morrem, produzem mau cheiro e sabor desagradável na água [7].

As espécies de ferro presentes em águas, são comumente encontradas nas formas de íons dissolvidos, como  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})^+$ , ou como  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  (sólido) [8]. As espécies de ferro também podem ser encontradas na forma de complexos e, também, na maioria dos organismos vivos. Nos últimos anos, devido à maior conscientização da população em geral e organismos empenhados em proteger o ambiente de práticas danosas por parte das indústrias, as regulamentações ambientais tornaram-se mais rigorosas sobre os limites de efluentes industriais descartados. Com isso, fazem-se necessários métodos eficazes de descontaminação destes efluentes. Os processos convencionais para a remoção de metais a partir de águas contaminadas incluem a precipitação química, troca iônica, separação por membrana, oxidação e redução [9]. No entanto, esses processos têm significativas desvantagens, tais como remoção incompleta dos metais, equipamentos caros e geração de lamas tóxicas ou outros produtos que requerem processos de eliminação adequados.

Nesse sentido a adsorção tem sido considerada como um dos processos mais adequados para o tratamento de águas residuais contaminadas por metais. As técnicas de adsorção parecem

proporcionar maior eficiência na purificação de água e possuem algumas vantagens, principalmente quando se trata de sua aplicação prática, devido a um custo relativamente baixo e a facilidade de aplicação [10].

O carvão ativado se destaca como um dos principais adsorventes utilizados para a remoção de poluentes em águas residuais. Porém, o uso desse material é restrito devido ao seu elevado custo. Além disso, a sua produção apresenta maiores impactos ao meio ambiente comparado a outros materiais adsorventes [11]. Neste sentido, adsorventes como argilas, zeólitas, material silicoso, resíduos agrícolas e produtos de resíduos industriais têm sido sugeridos, como uma alternativa viável, para substituição ao carvão ativado, como adsorventes para remoção de contaminantes [12], [13].

Neste sentido, o uso de biochars como material adsorvente merece destaque [14]. Os biochars são materiais sólidos formados a partir da carbonização de uma determinada biomassa. É um material barato, ecologicamente correto e que pode ser usado para diversas finalidades, como remediação de herbicidas no solo, gerenciamento de resíduos, e adsorção de metais [15]. A composição elementar dos biochars varia de acordo com a biomassa precursora para a sua produção [16].

A palha residual do beneficiamento de café consiste em uma biomassa de interesse, pois o Brasil é o maior produtor mundial de café. A produção desse grão em 2021 foi de 62 milhões de sacas beneficiadas, o que representa um crescimento de 1,6% em relação aos anos anteriores [17]. Destaque é dado a Minas Gerais, como o principal Estado produtor, com uma produção de ~71% desta safra. Como o café é uma cultura bienal, intercalando ciclos de baixa e alta produtividade, a quantidade de palha de café produzida, é substancial [18].

Portanto, o objetivo desse trabalho consistiu na produção e caracterização de biochars a partir da palha de café arábica (*Coffea Arabica*) via pirólise e sua utilização como material adsorvente para remoção de íons ferro em sistemas aquosos. Para tanto, foram avaliados a influência da temperatura de pirólise na produção dos biochars. Os parâmetros que afetam o processo de adsorção dos íons ferro pelo biochar, tais como a cinética de adsorção, os modelos isotérmicos e os parâmetros termodinâmicos da adsorção também foram estudados.

## 2.2. METODOLOGIA

### 2.2.1. Padrões e Reagentes

Todos os padrões e reagentes utilizados são de grau analítico. O sulfato ferroso heptahidratado (CAS 7782-63-0), hidróxido de sódio (NaOH) (CAS 1310-73-2), ácido clorídrico (HCl) (CAS 7647-01-10), foram adquiridos da Vetec. Todas as soluções foram preparadas com água purificada tipo 1, que foi obtida por sistema Milli-Q® (Millipore, Bedford, MA, EUA).

### 2.2.2. Produção dos Biochars

A palha de café arábica (*Coffea Arabica*) foi coletada no Município de Alegre, Espírito Santo, Latitude: 20° 45' 49" S, Longitude: 41° 31' 59" W. Essa palha foi previamente lavada com água destilada e seca a uma temperatura de 80 °C em estufa por 48 horas. Em seguida, o material foi triturado em moinho de facas. 100 g dessa biomassa processada foi tratada termicamente em mufla da marca Jung (N1100), com uma rampa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> e tempo de residência de 4 h a 350 e a 600 °C.

Os biochars produzidos foram peneirados e separados de acordo com o tamanho de suas partículas, sendo então subdivididos em 3 (três) categorias: 10 a 20 mesh, 20 a 270 mesh e 270 a 400 mesh. Portanto, três granulometrias de biochars foram produzidas para cada uma das temperaturas estudadas. As partículas de 270 a 400 mesh foram nomeadas como BIO350 e BIO600, de acordo com a temperatura de pirólise, e utilizadas para a caracterização dos biochars.

### 2.2.3. Caracterização dos Biochars

A análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) presentes nos biochars foi realizada usando um analisador elementar da marca Vario MACRO, equipado com um detector de condutividade. O tubo de combustão foi montado em 1150 °C e o tubo de redução a 850 °C. A sulfanilamida foi utilizada como padrão CHN (C = 41,81%, N = 16,26%, H = 4,65%, S = 18,62%; % em peso).

O procedimento para a análise do Ponto de Carga Zero (PCZ) foi realizado de acordo com Shi et al.(2010) [19]. Adicionaram-se 100 mg do biochar em 100 mL de solução aquosa de NaCl 0,100 mol L<sup>-1</sup>, sob 11 diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11,

12). O ajuste foi realizado com soluções de HCl ou NaOH, ambas a  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ . Após 24 horas de equilíbrio, sob agitação de 100 rpm, a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , as soluções foram filtradas e o pH final da solução anotado. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

As análises por termogravimetria (TG/DTG) foram realizadas em um equipamento da marca SHIMADZU, modelo DTG – 60H, com razão de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , em cadinho de alumina, até  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Foi utilizado  $\text{CO}_2$  como gás de arraste, com fluxo de  $50 \text{ mL min}^{-1}$ .

As mudanças nos grupos funcionais dos biochars foram analisadas por Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR) em um instrumento da Bruker VERTEX 70 pelo método reflectância total atenuada (ATR) na faixa de  $350 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ .

A análise mineralógica qualitativa dos biochars foi realizada por difração de raios X. A fase cristalina foi identificada comparando-se o ângulo de Bragg, a distância interplanar, os picos de intensidade relativa de difração e a posição de pico de Bragg com os arquivos padrão JCPDS. A morfologia da superfície dos biochars e análise elementar foram examinadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) utilizando um microscópio da marca Quanta FEG 3D FEI acoplado a um Espectrômetro por Dispersão de Energia de Raios X (EDS), no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (CM-UFMG).

#### 2.2.4. Ensaio geral de adsorção de Fe(II) pelos biochars

Para avaliação da eficiência de remoção de Fe(II) pelos biochars, 100 mg do material foram adicionados à 100,00 mL da solução de ferro na concentração desejada em Erlenmeyer, em pH 5,00. O sistema foi mantido sob agitação orbital (100 rpm) a temperatura controlada. Alíquotas foram recolhidas em diferentes intervalos de tempo, filtradas em membranas de acetato de celulose ( $0,45 \text{ } \mu\text{m}$  de porosidade e 13 mm de diâmetro) e analisadas por Espectrofotometria de Absorção Molecular no Ultravioleta/Visível (UV/Visível) utilizando a *o*-fenantrolina como complexante colorimétrico para a determinação de Fe(II) [20].

Para as análises UV/Visível, foi preparada uma curva analítica na faixa de concentração de 0,10 a 100,00  $\text{mg L}^{-1}$  de Fe(II). Para isso, 5,00 mL de solução de Fe(II) foram transferidos para balão volumétrico de 10,00 mL sob o qual se adicionou 1,00 mL da solução tampão de acetato de sódio ( $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ ), e 0,40 mL da solução de *o*-fenantrolina (30%). O volume do balão foi completado com água de Milli-Q, sendo aguardados 10 minutos para o término da reação. A leitura foi realizada em 510 nm, utilizando-se uma cubeta de quartzo de 1 cm.

Nos experimentos de adsorção, as quantidades de Fe(II) adsorvidas pelos biochars foram determinadas de acordo com a Eq. 1.3 (Capítulo 1) e as percentagens de remoção de ferro foram calculadas de acordo com a Eq. 1.4 (Capítulo 1).

Estudos cinéticos foram realizados, sendo utilizados os modelos propostos por Lagergren, Ho e McKay e pelo modelo de difusão Intrapartícula, Eq. (1.5) e Eq. (1.6) e Eq. (1.7), respectivamente. Os parâmetros  $Q_{m\acute{a}x}$ ,  $k_1$ , e  $R^2$ , serão calculados de acordo com a Eq. 1.5 e os parâmetros  $Q_{m\acute{a}x}^2$ ,  $k_2$ , e  $R^2$  de acordo com a Eq. 1.6. Todas as equações foram descritas no Capítulo 1.

As isotermas de adsorção foram obtidas fazendo-se o estudo de adsorção em soluções com diferentes concentrações iniciais de Fe(II) de, 10, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120 e 150 mg L<sup>-1</sup>, em pH 4,8 durante 5 h de agitação. Os modelos de isotermas foram avaliados de acordo com as Eqs. (1.8-1.11), descritas no Capítulo 1. A escolha do melhor modelo foi realizada de acordo com os parâmetros encontrados para cada um dos modelos linearizados. Os parâmetros termodinâmicos de adsorção, como a energia livre de Gibbs  $\Delta G$  (kJ mol<sup>-1</sup>), a entalpia  $\Delta H$  (kJ mol<sup>-1</sup>) e a entropia  $\Delta S$  (J mol<sup>-1</sup> . K<sup>-1</sup>) foram obtidos pela equação de Van't Hoff, (Eqs. 1.12-1.13), descritas no Capítulo 1.

## **2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **2.3.1. Caracterização dos biochars**

Os biochars produzidos nas temperaturas de 350°C (BIO350) e 600°C (BIO600) apresentaram um rendimento de 36 e 33% (m/m), respectivamente. Estes resultados estão de acordo com os encontrados por outros autores, quando se propuseram a produzir biochars a partir de resíduos agrícolas como os encontrados por Sahoo et al., (2021) que reportou 32% de rendimento para produção de biochar a partir da pirólise do bambu [21]. A matéria prima utilizada na produção dos biochars influencia nas características finais destes materiais, bem como na sua composição elementar [11]. Para determinação das percentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi realizada a análise elementar (CHN) de cada material, e os resultados são mostrados na Tabela 2.1.

**Tabela 2.1.** Resultados da análise elementar (CHN) para a palha de café arábica *in natura*, e para os biochars produzidos em diferentes temperaturas de pirólise, BIO350 (350°C) e BIO600 (600°C).

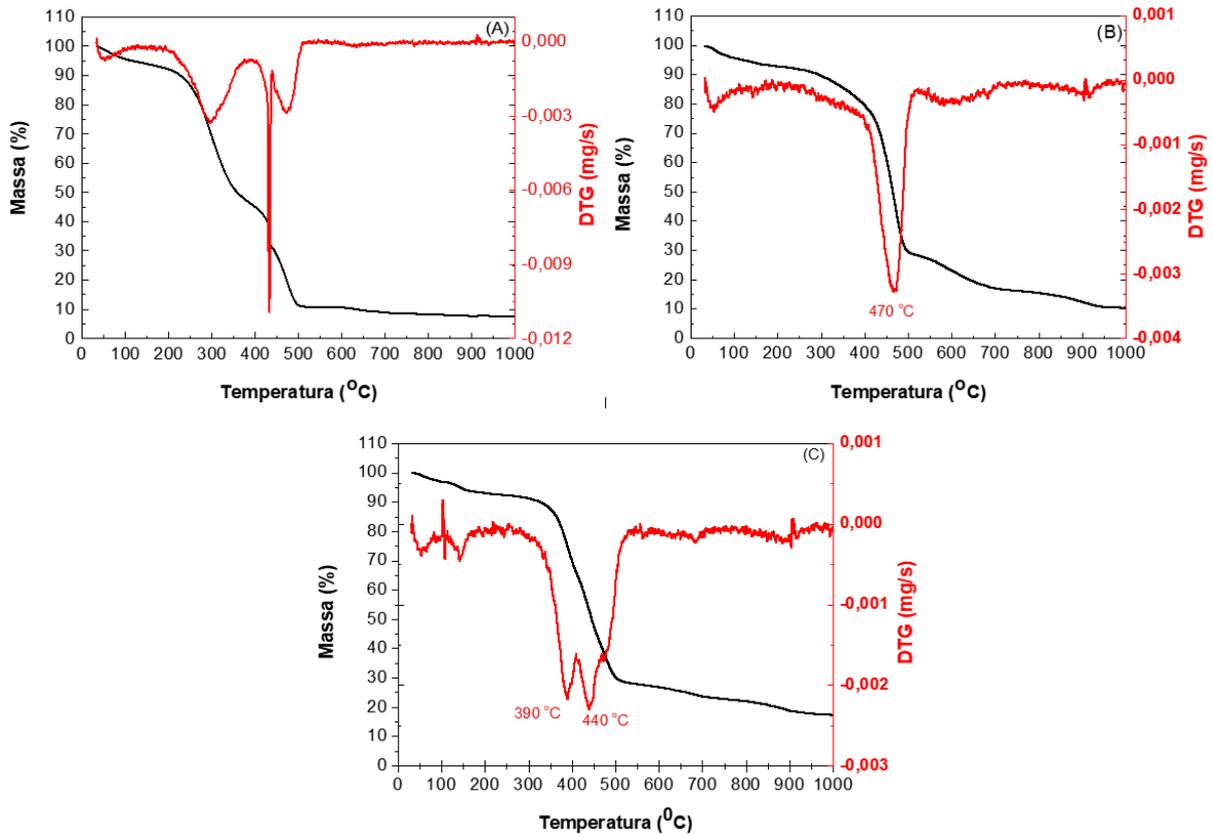
<b>MATERIAL</b>	<b>C (% m/m)</b>	<b>H (% m/m)</b>	<b>N (% m/m)</b>
Palha de Café	33,52 ± 0,71	4,23 ± 1,3	3,12 ± 0,46
BIO350	66,44 ± 0,26	0,27 ± 0,01	2,48 ± 0,07
BIO600	68,58 ± 0,24	0,22 ± 0,02	2,61 ± 0,01

Estudos de caracterização de palha de café arábica mostram que, basicamente, esta biomassa é composta por umidade (11,4%), voláteis (64,6%), cinzas (4%) e carbono fixo (20%) [22]. A caracterização por CHN dos materiais utilizados pode ser observada na Tabela 1, nota-se que o percentual de carbono dos biochars é praticamente o dobro do material *in natura*. Pode-se concluir que o processo de pirólise foi efetivo, uma vez que concentrou a quantidade de carbono presente nas amostras.

Os materiais *in natura* e pirolisados (BIO350 e BIO600) foram submetidos à análise termogravimétrica (TG/DTG), em atmosfera oxidante, e os termogramas são mostrados na Figura 2.1. Nas curvas de todos os materiais analisados, é observada uma perda de massa próxima a 100 °C, que pode ser atribuída à perda de umidade dos materiais [23]. Pode-se ver na Fig.2.1(A) a existência de uma região atribuída, além da desidratação, a liberação de material orgânico volátil (até 250 °C).

De acordo com a literatura, a decomposição térmica da celulose é observada entre 250 a 450 °C [24], e como pode ser observado na Fig.2.1(A) esta é a região responsável pela etapa onde ocorre a maior perda de massa (~60%). Nesta etapa também pode ocorrer a perda de grupos -SO<sub>3</sub>H, associada à degradação da celulose, seguida de degradação da hemicelulose [25]. A decomposição térmica da lignina é observada entre 450 a 550 °C [26]. Acima de 450 °C também é observada uma perda de massa que pode ser atribuída à decomposição de outros compostos contendo anéis aromáticos [27].

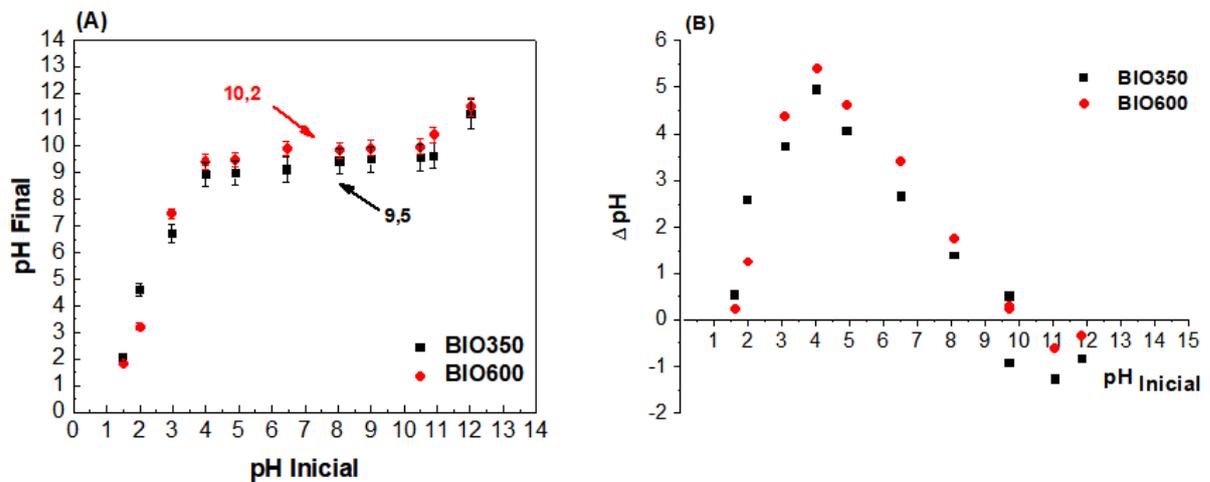
Comparando-se as curvas TG/DTG do material *in natura* (Fig.2.1A) com o BIO350 (Fig. 2.1B) e do BIO600 (Fig. 2.1C), nota-se uma diferença evidente de estabilidade dos materiais, sendo os biochars ligeiramente mais estáveis. Tais resultados estão de acordo com dados encontrados na literatura, os quais estão relacionados à desidratação biomassa para a formação das estruturas de carbono [28].



**Figura 2.1.** Curvas TGA e DTG da (A) palha de café in natura, (B) biochar pirolisado a 350 °C (BIO350), e (C) biochar pirolisado a 600 °C (BIO600).

O BIO350 e o BIO600 apresentaram, após as análises termogravimétricas, um resíduo de 10% e 20%, respectivamente, que pode ser atribuído a material inorgânico. Esses resultados são compatíveis com dados literatura, sendo as variações atribuídas à influência de fatores como a taxa de aquecimento, a massa de amostra, equipamento utilizado e à própria variedade do grão de café [30].

O ponto de carga zero (PCZ) dos biochars foi determinado e os resultados são mostrados na Figura 2.2. Os valores de PCZ para os materiais BIO350 e BIO600 foram, respectivamente, 9,5 e 10,2, que corresponde ao ponto que intercepta o eixo “x” do gráfico Figura 2.2(B). Dessa forma, se a solução contendo o biochar estiver com pH abaixo do PCZ, o material apresentará carga superficial líquida positiva. Porém, se o pH estiver acima do PCZ, a carga superficial líquida será negativa. Sendo que a carga superficial líquida irá determinar se a adsorção é favorável para cátions (pH abaixo do PCZ) ou ânions (pH acima do PCZ) [31], [32].

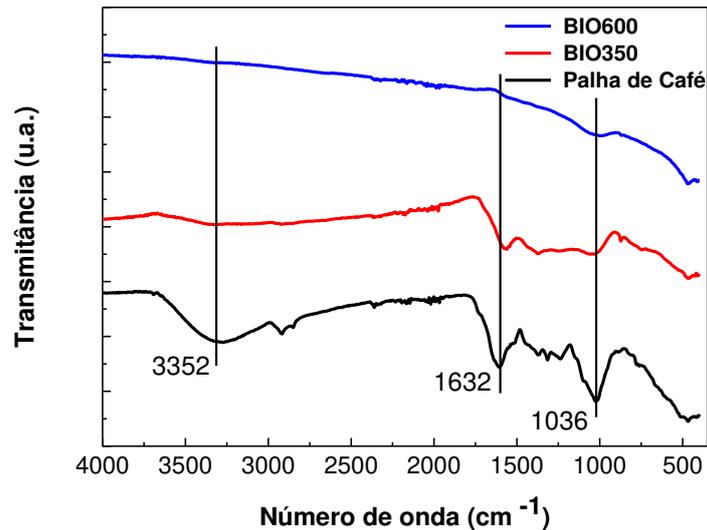


**Figura 2.2.** (A) Ponto de Carga Zero do BIO350 e do BIO600 e (B)  $\Delta\text{pH}$  versus pH Inicial. Condições experimentais: 50,00 mL de NaCl 0,1 mol/L; 24 horas de repouso; 0,1 g do material.

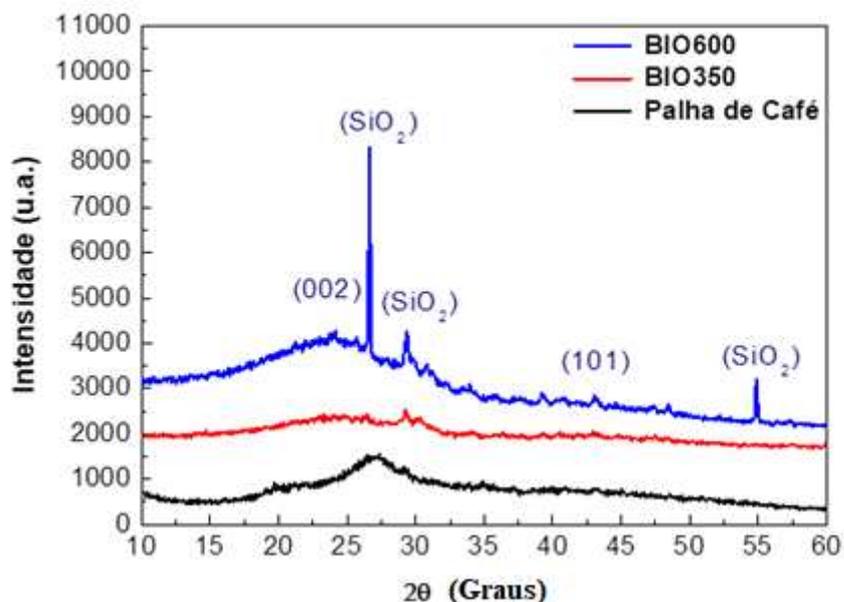
Os materiais, *in natura* e após pirólise (BIO350 e BIO600) foram analisados por Espectroscopia na região do Infravermelho e os espectros de FTIR são mostrados na Figura 2.3. No espectro de FTIR da palha de café é possível observar uma banda em  $1036\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída a vibrações de estiramento assimétrico da ligação  $\text{SO}_2$  [33], uma banda em  $1632\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída a ligação  $-\text{C}-\text{O}$  como grupos  $\text{COOH}$  [34] e uma banda do FTIR em  $3352\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída à vibração de alongamento de ligação de grupos hidroxila ( $-\text{OH}$ ). Esta última banda é mais acentuada no material *in natura*, podendo ser atribuída à água presente no material. Porém, para os BIO350 e o BIO600, essa banda praticamente é inexistente, devido à perda de água no processo de pirólise. A banda em  $1036\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao  $\text{SO}_2$ , também diminui consideravelmente no material BIO350 e, praticamente, não aparece no material BIO600. A partir dos espectros de FTIR, pode-se confirmar a presença de grupos  $\text{OH}$ ,  $\text{COOH}$  e  $\text{SO}_3\text{H}$  na superfície da palha de café. A diminuição da intensidade das bandas mais proeminente no BIO600 indica que, quanto maior a temperatura de pirólise, maior a perda de grupos funcionais.

Os padrões apresentados pela difração de raios X do material *in natura*, do BIO350 e BIO600 indicam uma estrutura de baixa cristalinidade, e os resultados são mostrados na Figura 2.4. Os padrões de difração de raios X dos materiais estudados apresentaram uma região de difração alargada ( $2\theta = 25^\circ - 30^\circ$ ), correspondente a difração da fase de carbono (002) [35], indicando a presença de carbono amorfo [35]. Os picos de difração em  $2\theta = 30$  e  $55^\circ$  podem ser atribuídos a sílica, que pode ter sido cristalizada durante o processo de pirólise, dando origem a esses picos bem definidos, representando a parte inorgânica dos biochars. Em seus trabalhos de produção de biochar, Guo *et. al.* 2019, obtiveram um pico semelhante (em  $2\theta = 30$

e 55°), que também foi atribuído à presença de sílica [36]. A maior intensidade do pico para os biochars e, principalmente para o BIO600, indica a formação de uma estrutura mais organizada do carbono [37].



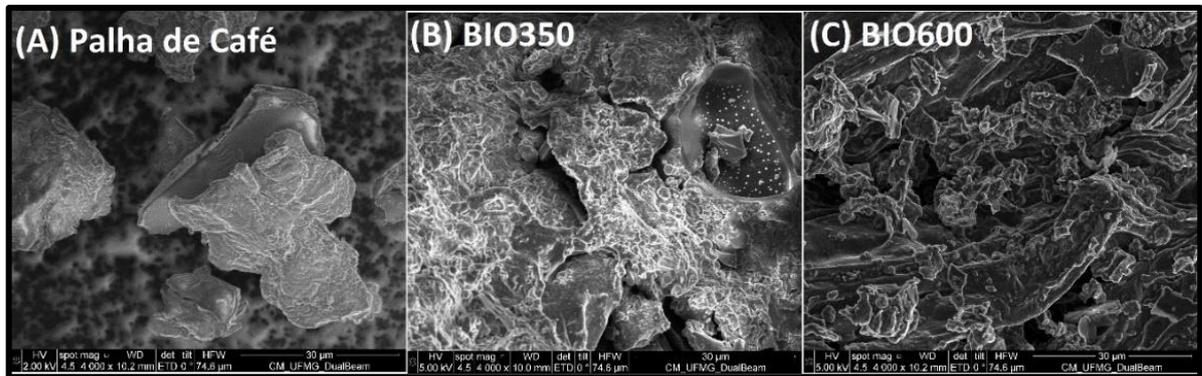
**Figura 2.3.** Espectros de FTIR da palha de café, BIO350 e BIO600.



**Figura 2.4.** Difractogramas de Raios X da palha de café in natura, BIO350 e BIO600.

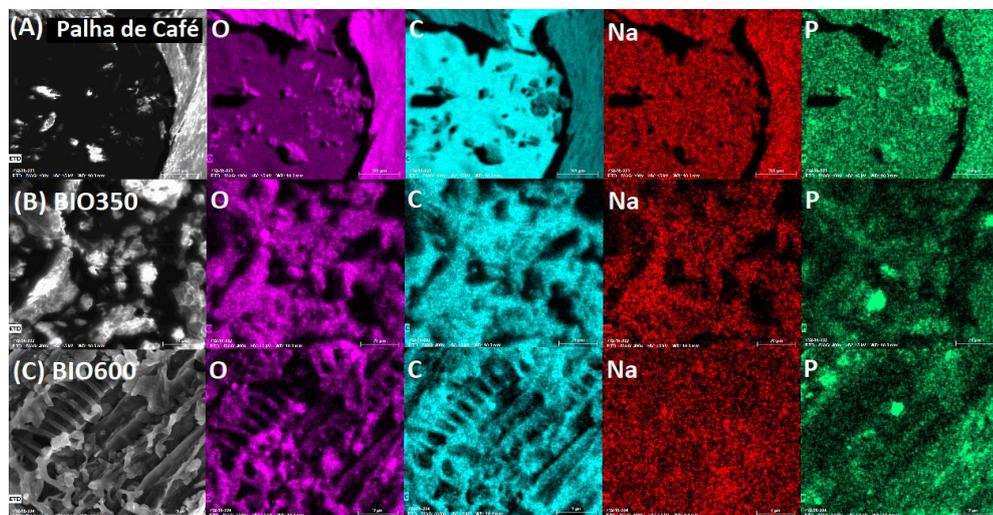
A morfologia da superfície da palha de café *in natura* e para os materiais após a pirólise BIO350 e BIO600 foi obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e os resultados são mostradas na Figura 2.5. É possível observar que as superfícies são heterogêneas em todos

os materiais, as quais apresentam fissuras, poros e fendas com formas irregulares. Porém essa característica é um pouco menos acentuada nos biochars (Figuras 2.5B e 2.5C). Pode-se observar a presença de estruturas grandes para a palha de café *in natura*, enquanto os biochars apresentaram estruturas menores e melhor estruturadas.

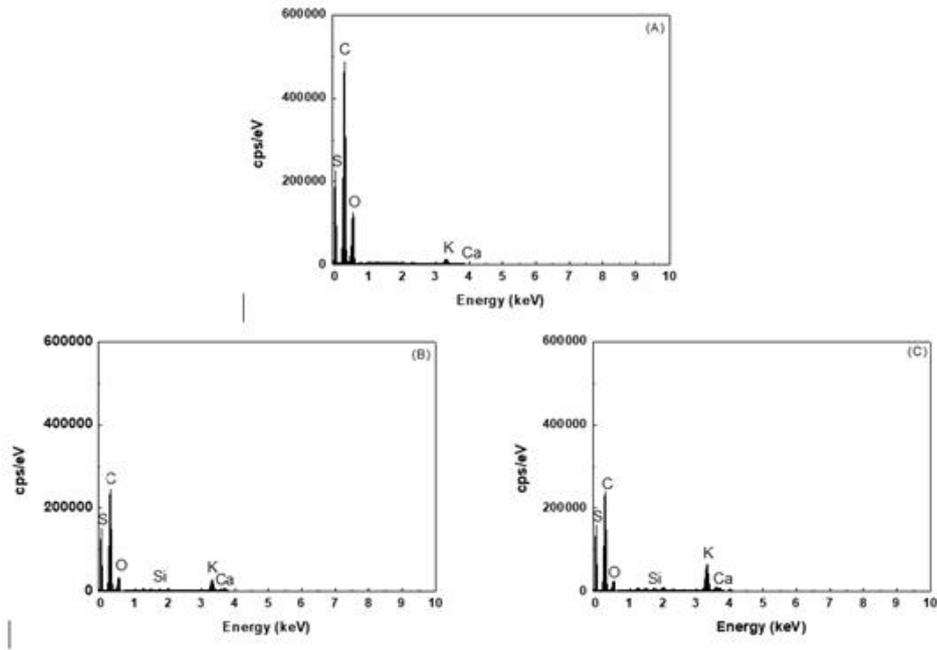


**Figura 2.5.** Imagens de MEV para (A) palha de café *in natura*, (B) BIO350, (C) BIO600.

Foram obtidas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura por Mapeamento Químico por Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS) para as diferentes amostras, Figura 2.6. Como pode ser observado, esses elementos (C, P, O e Na) estão distribuídos de forma uniforme, tanto na palha de café, quanto nos biochars produzidos. Os espectros de EDS (Figura 2.7) apresentam picos intensos de cálcio (Ca), potássio (K) e enxofre (S) no material *in natura*. Lafi et al., (2022) identificaram C (65,84%), O (28,45%) e uma variedade de outros elementos (5,71%) na palha de café, sendo esses outros elementos, principalmente, cálcio (Ca), (fósforo) P e (enxofre) S [38].



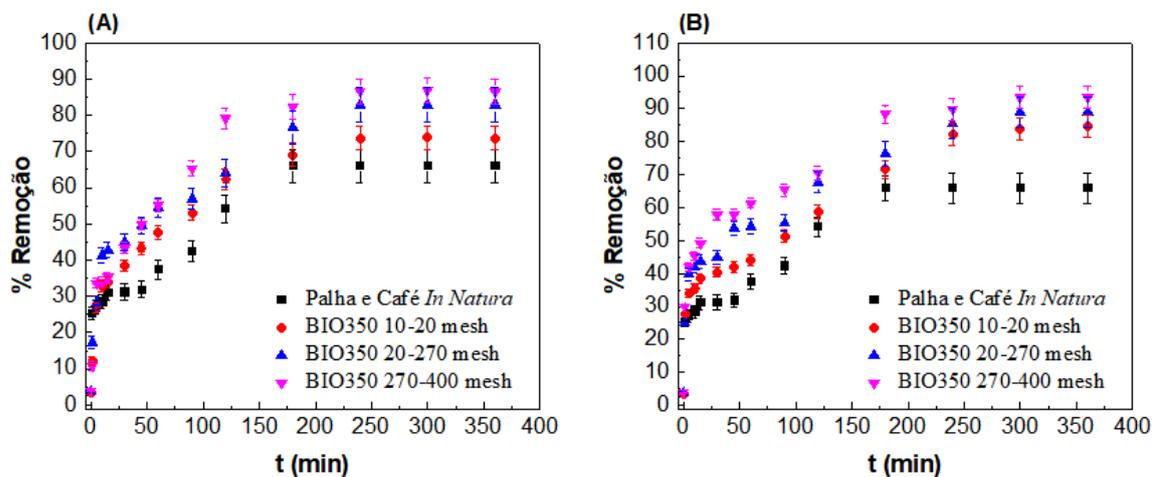
**Figura 2.6.** Imagens e mapeamento químico por EDS para (A) palha de café *in natura*, (B) BIO350, (C) BIO600.



**Figura 2.7.** Espectro de EDS para (A) palha de café in natura, (B) BIO350, (C) BIO600.

### 2.3.2. Adsorção de Fe(II) pelos biochars (BIO350 e BIO600)

Após a caracterização, os materiais foram utilizados na remoção de Fe(II) em sistemas aquosos. Um dos parâmetros que influenciam no processo de adsorção está relacionado à granulometria do material adsorvente, uma vez que quanto menor a granulometria, maior será a superfície de contato do material adsorvente com os íons de Fe(II) da solução aquosa [39]. Sendo assim, a melhor faixa granulométrica foi avaliada. Os resultados são mostrados na Figura 2.8.

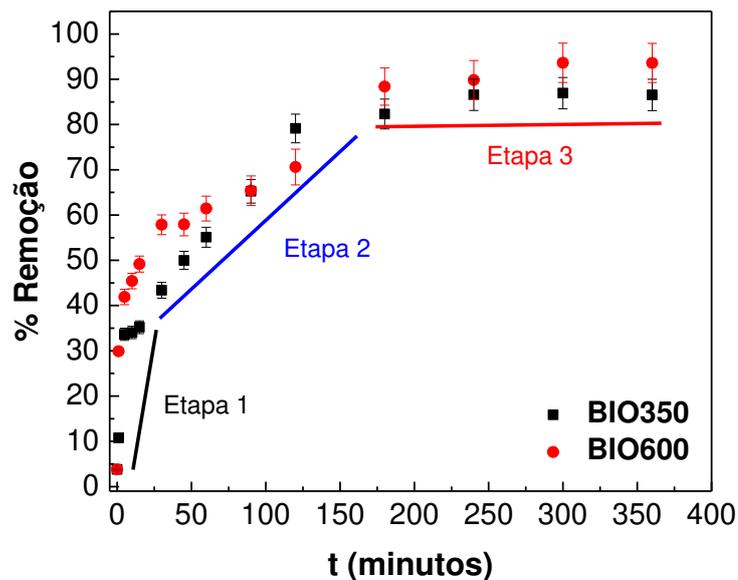


**Figura 2.8.** Efeito da granulometria na remoção de Fe(II) em biochars da palha de café arábica (*coffea arábica*); BIO350 (A) e BIO600 (B). Condições experimentais: 100 mL de solução de Fe(II); 0,100 g do material; pH=4,80; 25 °C.

O material que apresentou a maior percentagem de remoção dos íons Fe(II) em solução aquosa foram os biochars de granulometrias entre 270-400 mesh. Resultados semelhantes foram obtidos por outros autores [40], que justificaram o fenômeno à maior superfície de contato do material adsorvente, que garante uma maior quantidade de sítios disponíveis para o processo de adsorção e, portanto, maior eficiência da remoção e o valor de  $Q_{\text{máx}}$  (mg/g).

### 2.3.3. Estudo Cinético

Os materiais que apresentaram a maior capacidade adsorptiva de Fe(II), biochars de 270-400 mesh, foram selecionados para as etapas posteriores. A primeira etapa consistiu na determinação do tempo de equilíbrio na remoção de Fe(II) em sistemas aquosos, e os resultados são mostrados na Figura 2.9.



**Figura 2.9.** Remoção de Fe(II) em biochars da palha de café arábica (*coffea arábica*). (270-400 mesh). Condições experimentais: 100 mL de solução de Fe(II)  $90 \text{ mg L}^{-1}$ ; 0,100 g dos biochars; pH=4,80; 25 °C.

Em geral, os processos de adsorção para íons metálicos seguem três etapas, rápida-lenta-equilíbrio [41]. Podem-se observar na Figura 2.9 os três estágios no processo de adsorção. No primeiro estágio, a taxa de adsorção aumenta rapidamente, haja vista que há uma quantidade maior de sítios disponíveis para a adsorção. No segundo estágio, a taxa de adsorção torna-se menor, uma vez que os sítios remanescentes estão menos disponíveis, até que a fase de equilíbrio, terceiro estágio, é alcançada (300 min).

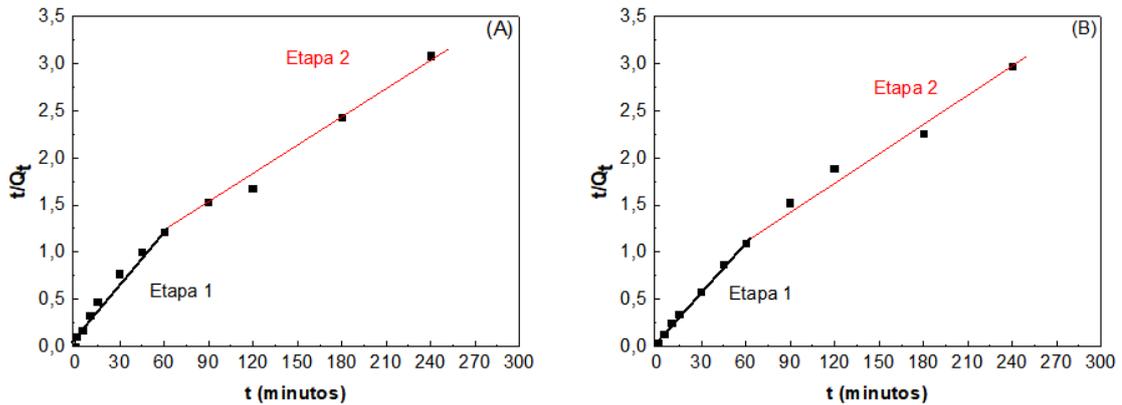
Os parâmetros cinéticos para esse processo de adsorção foram calculados utilizando-se as equações linearizadas de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem e o modelo de difusão intrapartícula. Os resultados estão dispostos na Tabela 2.2. Na Figura 2.10 são apresentados os ajustes para o modelo de pseudo-segunda ordem, uma vez que esse modelo cinético é o que melhor se ajusta aos dados experimentais, devido ao maior coeficiente de determinação, para ambas as etapas do processo de adsorção.

Nos tempos iniciais, o parâmetro mais importante é a quantidade de biochars que está disponível ( $k = 0,20$  e  $0,46 \text{ min}^{-1}$ , para BIO350 e BIO600, respectivamente). Porém, com o passar do tempo, a concentração de Fe(II) também passa a ter forte influência no mecanismo de adsorção, fornecendo fortes indícios da ocorrência de uma interação Fe(II)-Biochars ( $k=0,020$  e  $0,01$ , para BIO350 e BIO600, respectivamente), corroborando com os estudos realizados com outros materiais adsorventes [39]. Isso sugere que o processo de adsorção pode ser a base de quimiossorção, envolvendo forças de valência por meio do compartilhamento ou troca de elétrons entre os biochars e os íons Fe(II), como também relatado por outros autores [42].

**Tabela 2.2.** Parâmetros cinéticos para a adsorção de Fe(II), em BIO350 e BIO600.

Adsorvente		Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem			Difusão intrapartícula		
		$Q_{\text{máx}}$ (exp) (mg $\text{g}^{-1}$ )	$Q_{\text{máx}}$ (cal) (mg $\text{g}^{-1}$ )	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$Q_{\text{máx}}$ (cal) (mg $\text{g}^{-1}$ )	$k_2^*$	$R^2$	C (mg $\text{g}^{-1}$ )	$k_d^{**}$	$R^2$
BIO350	E1	90,00	60,25	13,58	0,829	50,47	0,20	0,974	-	-	-
	E2	90,00	9,51	13,03	0,888	93,45	0,02	0,985	13,36	5,66	0,961
BIO600	E1	90,00	54,95	13,12	0,673	55,83	0,46	0,994	-	-	-
	E2	90,00	95,50	13,83	0,899	108,9	0,01	0,978	37,70	3,02	0,975

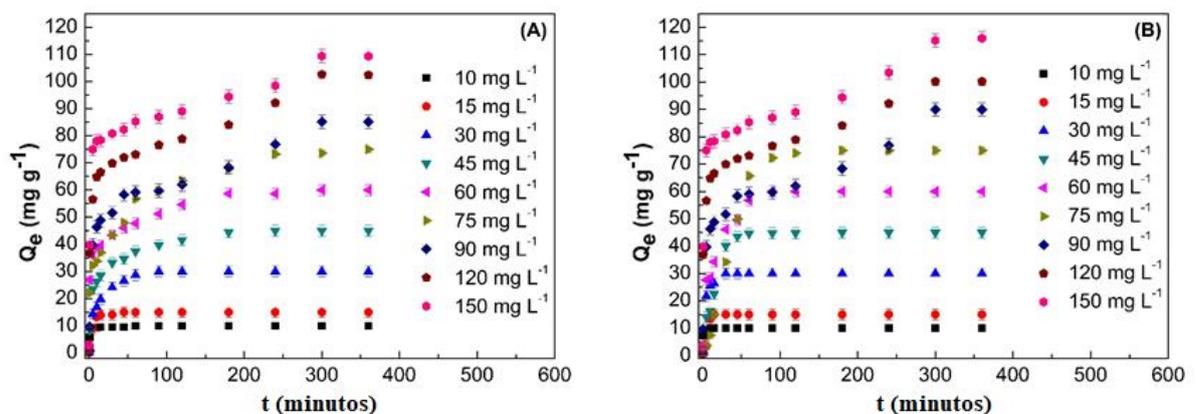
E1 = Etapa 1; E2 = Etapa 2; \* = ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ); \*\* = ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$ ).



**Figura 2.10.** Cinética de adsorção, ajuste pelo modelo linear de pseudo-segunda ordem para (A) BIO350 e (B) BIO600.

#### 2.3.4. Influência da concentração

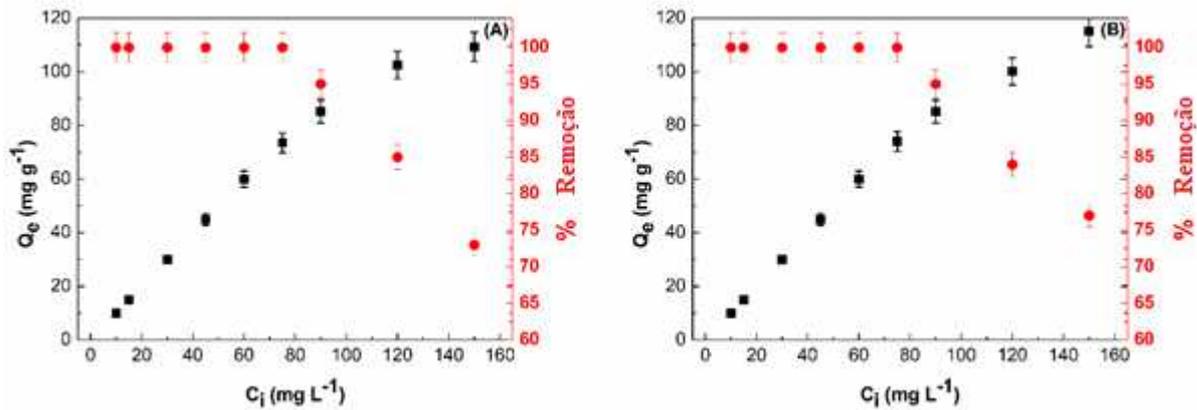
A influência da concentração inicial de Fe(II) no processo de adsorção pelos biochars foram realizados e os resultados são mostrados na Figura 2.11. Pode-se observar que a quantidade adsorvida de Fe(II) por grama de biochars está inteiramente relacionada com a concentração inicial da solução. Para ambos os biochars estudados, à medida que se aumenta a concentração da solução de Fe(II), aumenta-se a quantidade adsorvida, até se atingir um ponto em que não há mais a presença de sítios disponíveis para a adsorção dos íons Fe(II) [42]. Observa-se também que o tempo de equilíbrio varia com a concentração, o qual é de 120 minutos para concentrações inferiores a  $60 \text{ mg L}^{-1}$ , enquanto para concentrações acima de  $90 \text{ mg L}^{-1}$  é de 300 minutos.



**Figura 2.11.** Capacidade máxima de adsorção Fe(II) em biochars BIO350 (A) e BIO600 (B). Condições experimentais: 100 mL de solução de Fe(II); 0,100 g de material (270-400 mesh); pH=4,80; 25 °C.

### 2.3.5. Estudo isotérmico

A relação entre a concentração da solução e a capacidade máxima adsorvida é mostrada na Figura 2.12. Pode-se observar que à medida que a concentração da solução de Fe(II) aumenta, a percentagem de remoção diminui, para ambos os biochars, devido à saturação dos materiais. Porém, a quantidade máxima adsorvida aumenta com o aumento da concentração.



**Figura 2.12.** Capacidade máxima e % de adsorção de Fe(II) em biochars da palha de café arábica (*coffea arábica*). (100 mL de Fe(II); 0,100 g do (A) BIO350 e (B) BIO600; pH=4,8; 25 °C).

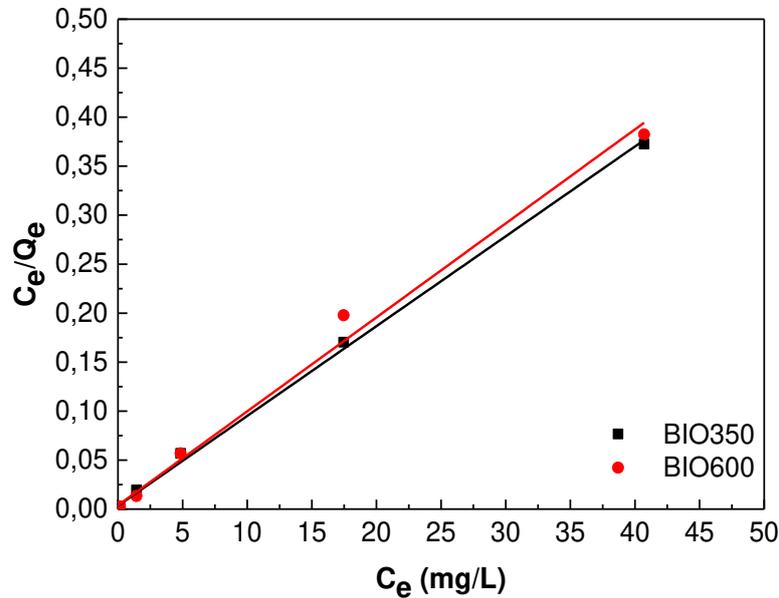
Os modelos linearizados de isotermas de Langmuir, Freundlich Temkin e Dubinin-Raduskevich foram ajustados aos dados experimentais e os parâmetros, com os respectivos coeficientes de determinação ( $R^2$ ), são mostrados na Tabela 2.3.

**Tabela 2.3.** Parâmetros isotérmicos para a adsorção de Fe(II) em BIO350 e BIO600.

Adsorvente	Langmuir			Freundlich		
	$Q_{max}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$b$ ( $L\ mg^{-1}$ )	$R^2$	$k_F$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$n$	$R^2$
BIO350	109,8	2,676	0,9983	61,49	4,731	0,7795
BIO600	112,3	2,342	0,9931	62,57	4,641	0,7855
	Temkin			Dubinin-Radushkevich		
	$a_T$ ( $L\ mg^{-1}$ )	$B$ ( $J\ mol^{-1}$ )	$R^2$	$Q_m$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$K$ ( $mol^2\ J^{-2}$ )	$R^2$
BIO350	$1,65 \times 10^{-3}$	9,80	0,9398	95,58	1,02	0,8798
BIO600	$2,06 \times 10^{-5}$	6,54	0,8303	97,67	1,09	0,8578

De acordo com os dados da Tabela 2.3, percebe-se que o modelo de Langmuir se ajustou melhor aos dados experimentais, pois apresentou o melhor coeficiente de determinação ( $R^2$ ), como mostrado na Figura 2.13. Esse modelo prevê que a adsorção não poderá ir além do

recobrimento com uma monocamada, que todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros e que a superfície do biochar é homogênea. Sendo assim, a capacidade de uma molécula de ser adsorvida em um sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos [43].

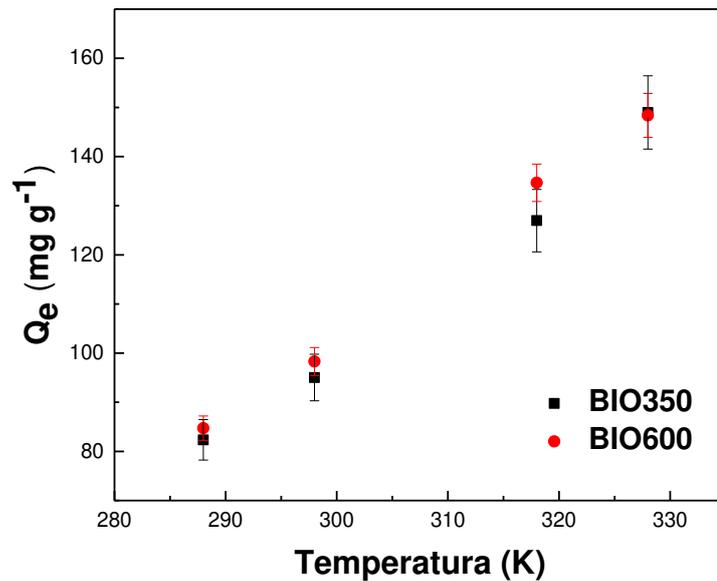


**Figura 2.13.** Isoterma de adsorção, modelo de Langmuir, para ambos os biochars.

Os parâmetros obtidos a partir desse modelo permitem realizar previsões a respeito da energia envolvida, de informações de superfície e equilíbrio de adsorção. Portanto, para o modelo de adsorção proposto por Langmuir, a capacidade máxima de cobertura de monocamada ( $Q_{máx}$ ) atingiu 109,8 e 112,3 mg/g para o BIO350 e o BIO600, respectivamente.

### 2.3.6. Estudo termodinâmico

A influência da temperatura foi avaliada no processo de adsorção do Fe(II) pelos biochars produzidos e os resultados são mostrados na Figura 2.14. Pode-se observar que a remoção dos íons Fe(II) aumenta, para ambos os biochars, com o aumento da temperatura. A temperatura é um dos parâmetros que mais influenciam nas relações de equilíbrio, uma vez que afeta a agitação das moléculas do sistema, interferindo também nas forças de atração e repulsão entre o adsorvato e o adsorvente, assim como a energia cinética dos adsorventes [44]. Autores relataram que o aumento na temperatura pode afetar a solubilidade e o potencial químico do adsorvato [1]. Desta forma, a alteração na temperatura de um processo conduz a uma mudança na capacidade de adsorção. Os parâmetros termodinâmicos para a adsorção de Fe(II) pelos biochars foram calculados e os resultados são mostrados na Tabela 2.4.



**Figura 2.14.** Capacidade máxima de adsorção de Fe(II) em biochars, em função da temperatura (A) BIO350 e (B) BIO600. Condições experimentais: 100 mL de solução de Fe(II) 150 mg L<sup>-1</sup>; 0,1 g do material; pH=4,8; 3 horas.

**Tabela 2.4.** Parâmetros Termodinâmicos para a adsorção de Fe(II), em BIO350 e BIO600.

Ads	Temperatura (K)	Kd (Q <sub>e</sub> /C <sub>e</sub> )	G° (J mol <sup>-1</sup> )	H° (J mol <sup>-1</sup> )	S° (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
<b>BIO350</b>	288,15	1,2170	-470,63		
	298,15	1,7291	-1357,26	515,51	1,7993
	318,15	2,0921	-1891,19		
	328,15	5,5128	-4515,40		
<b>BIO600</b>	288,15	1,2982	-625,131		
	298,15	1,9009	-1592,27	694,12	2,4239
	318,15	3,4820	-3196,35		
	328,15	8,7840	-5747,64		

Pode-se observar a dependência positiva da constante de distribuição termodinâmica (Kd) em relação a temperatura em ambos os biochars. Essa relação ocorre porque a adsorção é favorecida com o aumento da temperatura no sistema. Nesse sentido, em relação à função termodinâmica entalpia ( $\Delta H^\circ$ ), os tratamentos de dados realizados permitiram concluir que o processo ocorre por via endotérmica em ambos os biochars, pois a variação de entalpia é maior que zero ( $\Delta H^\circ > 0$ ). Em relação à energia livre de Gibbs, observou-se que o processo de adsorção é espontâneo e que a espontaneidade aumenta, à medida que aumenta a temperatura.

A energia livre de Gibbs torna-se fator primordial em quaisquer determinações termoquímicas, uma vez que esta prediz a espontaneidade de um determinado processo.

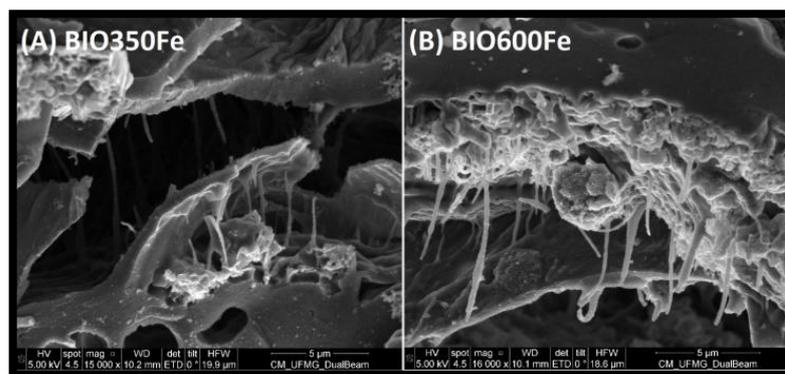
### 2.3.7. Caracterização dos biochars após o processo de adsorção

Os biochars utilizados nesse trabalho também foram caracterizados após o processo de adsorção de Fe(II) por análise elementar (CHN), e os resultados são mostrados na Tabela 2.5.

**Tabela 2.5.** Resultados da análise elementar (CHN) para os biochars, após o processo de adsorção.

MATERIAL	C (% m/m)	H (% m/m)	N (% m/m)
BIO350Fe(II)	63,30 ± 0,02	2,22 ± 0,01	3,29 ± 0,01
BIO600Fe(II)	67,33 ± 0,45	0,47 ± 0,03	2,56 ± 0,14

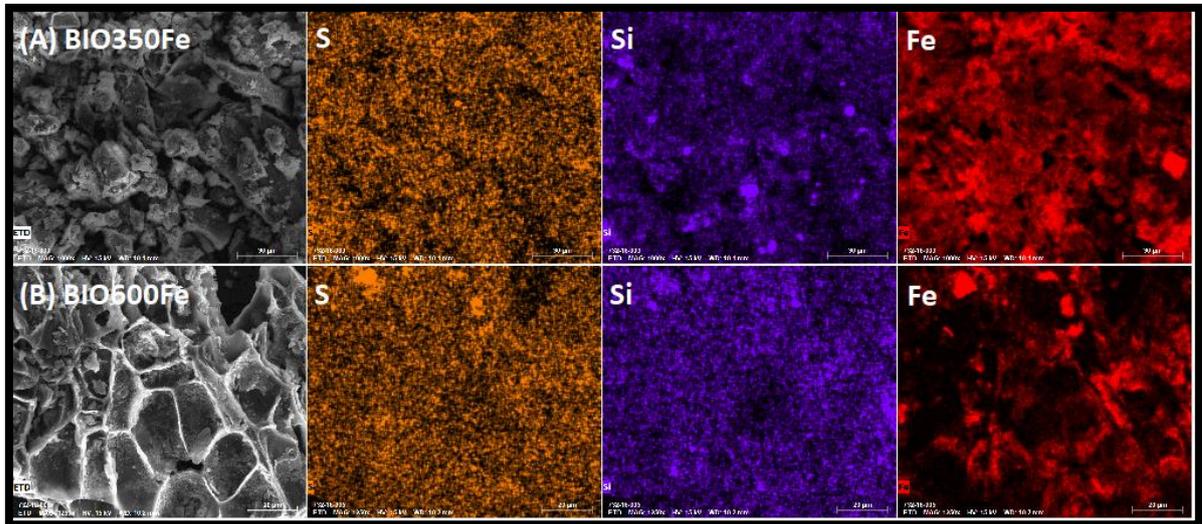
Comparando os dados da Tabela 2.5 com os da Tabela 2.1, pode-se observar que o percentual de carbono dos biochars após o processo de adsorção é praticamente o dobro da palha de café *in natura*, e basicamente constante, se comparado ao material antes da adsorção. A morfologia da superfície do material após o processo de adsorção foi obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e são mostradas na Figura 2.15.



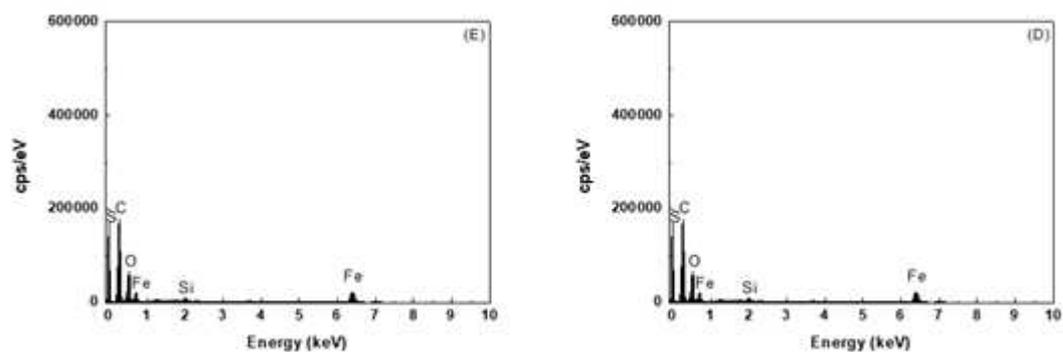
**Figura 2.15.** Imagens de MEV para (A) BIO350Fe e (B) BIO600Fe.

De acordo com as imagens, pode-se observar uma morfologia diferente, com estruturas em forma de agulhas, como descrito na literatura [46]. Provavelmente, tais estruturas estão associadas à formação de ligações entre o carbono e o ferro, corroborando com os dados de adsorção, que sugerem um processo de quimiossorção, bem como a presença de ferro na estrutura dos biochars [47].

Os materiais após adsorção de Fe(II) foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura por Mapeamento Químico por Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS) e as imagens são mostradas na Figura 2.16 e os espectros de EDS são apresentados na Figura 2.17.



**Figura 2.16.** Mapeamento químico por EDS após o processo de adsorção para (A) BIO350Fe e (B) BIO600Fe.



**Figura 2.17.** Espectros de EDS para (A) BIO350Fe, (B) BIO600Fe.

Pode-se perceber que os biochars após o processo de adsorção, apresentam a presença de ferro em sua estrutura. Tais resultados corroboram com a ideia de que o ferro aderiu quimicamente à superfície dos biochars e que o processo de adsorção foi, de fato, efetivo. Ambos os biochars apresentaram características muito próximas, tanto quanto às características físico-químicas, quanto à capacidade de adsorção para Fe(II). Sendo assim, o BIO350 pode ser considerado o melhor material para trabalhar, devido ao fato de ser produzido a uma temperatura relativamente menor, o que faz com que o consumo energético de preparo seja

menor, viabilizando economicamente o processo. A capacidade máxima de adsorção dos íons Fe(II) pelos biochars foram comparadas com diferentes materiais adsorventes (Tabela 2.6).

**Tabela 2.6.** Comparação da capacidade máxima de adsorção de Fe(II) por diferentes materiais adsorventes.

<b>Espécie adsorvida</b>	<b>Adsorvente</b>	<b>Q<sub>max</sub> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Dose (g L<sup>-1</sup>)</b>	<b>PH Inicial</b>	<b>Ano/Referência</b>
Ferro	Resina monoporo	75,93	1,00	5,00	2018/[53]
Fe(II)	Carvão ativado	15,50	4,00	6,00	2017/[54]
Fe(II)	Casca de romã	18,52	0,30	5,00	2013/[55]
Fe(II)	Nanotubos de carbono	154,4	1,00	6,20	2016/[56]
Ferro	Pedras de oliva	0,76	0,50	2,90	2010/[57]
Fe(II)	BIO350	109,8	1,00	4,80	Neste trabalho
Fe(II)	BIO600	112,3			

Pode-se perceber que os valores obtidos neste trabalho foram, em geral, superiores aos relatados na literatura. Embora essa comparação seja comprometida, porque cada autor usa diferentes condições experimentais, além de ser uma amostragem pequena, os dados permitem concluir que o uso do biochar da palha de café para remoção de Fe(II) é economicamente viável. Tal conclusão se deve ao fato de que o biochar é um material de baixo custo, pois é produzido a partir de um resíduo da produção de café. Além disso, de acordo com a literatura, o material à base de carbono pode ser reutilizado em diferentes ciclos de adsorção de ferro.

## 2.4. CONCLUSÃO

A partir dos dados apresentados neste trabalho, conclui-se que o processo de pirólise da palha de café foi efetivo na produção de biochars, os quais foram utilizados com sucesso na adsorção de Fe(II) em sistemas aquosos. Foi possível identificar as principais características dos biochars produzidos a 350 e 600 °C, que de certa forma, foram muito semelhantes. Foi possível verificar que o modelo de Langmuir proporcionou um melhor ajuste aos dados experimentais da adsorção de Fe(II) em ambos os biochars, os quais apresentaram capacidade máxima de adsorção próxima a 110 mg g<sup>-1</sup>. Um dos fatores que influenciou no processo de adsorção foi a temperatura e, como pode ser observado pelas constantes e pelos parâmetros

termodinâmicos envolvidos no processo de adsorção, este é um processo espontâneo e favorável, e um aumento na temperatura do sistema leva a um aumento da capacidade máxima de adsorção. Assim, os biochars produzidos a partir da palha de café arábica podem ser utilizados como material adsorvente para remoção de Fe(II) de solução aquosa, sendo um material de baixo custo quando comparado ao carvão ativado comercial.

## 2.5. REFERÊNCIAS

- [1] N. Khatri, S. Tyagi, D. Rawtani, Recent strategies for the removal of iron from water: A review, *J. Water Process Eng.* 19 (2017) 291–304. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.08.015>.
- [2] A.G. Tekerlekopoulou, S. Pavlou, D. V. Vayenas, Removal of ammonium, iron and manganese from potable water in biofiltration units: A review, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 88 (2013) 751–773. <https://doi.org/10.1002/jctb.4031>.
- [3] K. Roemhild, F. von Maltzahn, R. Weiskirchen, R. Knüchel, S. von Stillfried, T. Lammers, Iron metabolism: pathophysiology and pharmacology, *Trends Pharmacol. Sci.* 42 (2021) 640–656. <https://doi.org/10.1016/j.tips.2021.05.001>.
- [4] X. Chai, D. Li, X. Cao, Y. Zhang, J. Mu, W. Lu, X. Xiao, C. Li, J. Meng, J. Chen, Q. Li, J. Wang, A. Meng, M. Zhao, ROS-mediated iron overload injures the hematopoiesis of bone marrow by damaging hematopoietic stem/progenitor cells in mice, *Sci. Rep.* 5 (2015) 1–12. <https://doi.org/10.1038/srep10181>.
- [5] V. Alimohammadi, M. Sedighi, E. Jabbari, Experimental study on efficient removal of total iron from wastewater using magnetic-modified multi-walled carbon nanotubes, *Ecol. Eng.* 102 (2017) 90–97. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2017.01.044>.
- [6] B. Das, P. Hazarika, G. Saikia, H. Kalita, D.C. Goswami, H.B. Das, S.N. Dube, R.K. Dutta, Removal of iron from groundwater by ash: A systematic study of a traditional method, *J. Hazard. Mater.* 141 (2007) 834–841. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.052>.
- [7] G. Dimitrakos Michalacos, J. Martinez Nieva, D. V. Vayenas, G. Lyberatos, Removal of iron from potable water using a trickling filter, *Water Res.* 31 (1997) 991–996. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00343-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00343-0).
- [8] A. Doggaz, A. Attour, M. Le Page Mostefa, M. Tlili, F. Lapique, Iron removal from waters by electrocoagulation: Investigations of the various physicochemical phenomena involved, *Sep. Purif. Technol.* 203 (2018) 217–225. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.04.045>.
- [9] A.M. Dehkhoda, N. Ellis, Biochar-based catalyst for simultaneous reactions of esterification and transesterification, *Catal. Today.* 207 (2013) 86–92. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.05.034>.
- [10] H.M. Abd El-Lateef, M.M. Khalaf Ali, M.M. Saleh, Adsorption and removal of cationic

- and anionic surfactants using zero-valent iron nanoparticles, *J. Mol. Liq.* 268 (2018) 497–505. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.07.093>.
- [11] M.T. Moreira, I. Noya, G. Feijoo, *Bioresource Technology* The prospective use of biochar as adsorption matrix – A review from a lifecycle perspective, *Bioresour. Technol.* 246 (2017) 135–141. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.041>.
- [12] K. Qian, A. Kumar, H. Zhang, D. Bellmer, R. Huhnke, Recent advances in utilization of biochar, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 42 (2015) 1055–1064. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.074>.
- [13] L. Beesley, E. Moreno-jiménez, J.L. Gomez-eyles, Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil, 158 (2010) 2282–2287. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.02.003>.
- [14] E. Behazin, M. Misra, A.K. Mohanty, Sustainable biocarbon from pyrolyzed perennial grasses and their effects on impact modified polypropylene biocomposites, *Compos. Part B Eng.* 118 (2017) 116–124. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.03.003>.
- [15] J.S. Cha, S.H. Park, S.C. Jung, C. Ryu, J.K. Jeon, M.C. Shin, Y.K. Park, Production and utilization of biochar: A review, *J. Ind. Eng. Chem.* 40 (2016) 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.06.002>.
- [16] M. Ahmad, A.U. Rajapaksha, J.E. Lim, M. Zhang, N. Bolan, D. Mohan, M. Vithanage, S.S. Lee, Y.S. Ok, Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review, *Chemosphere.* 99 (2014) 19–23. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.071>.
- [17] I.A. Fontenelle, O consumo e a cultura do capitalismo, *GV-Executivo.* 14 (2015) 26. <https://doi.org/10.12660/gvexec.v14n1.2015.49186>.
- [18] CONAB, Acompanhamento da Safra Brasileira, *Bol. Da Safra* 2021. 8 (2021) 59. <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/>.
- [19] L. Wang, J. Zhang, A. Wang, Removal of methylene blue from aqueous solution using chitosan-g-poly(acrylic acid)/montmorillonite superadsorbent nanocomposite, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 322 (2008) 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.02.019>.
- [20] D.D.E. Ferro, T. Método, S. Paulo, Norma Técnica SABESP, (2001).
- [21] S.S. Sahoo, V.K. Vijay, R. Chandra, H. Kumar, Production and characterization of biochar produced from slow pyrolysis of pigeon pea stalk and bamboo, *Clean. Eng. Technol.* 3 (2021) 100101. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100101>.

- [22] M. Saenger, E. Hartge, J. Werther, Combustion of coffee husks, 23 (2001) 103–121. [https://doi.org/10.1016/S0960-1481\(00\)00106-3](https://doi.org/10.1016/S0960-1481(00)00106-3)
- [23] N. Ahmed, M. Rahman, S. Won, S. Shim, Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation , waste management , and wastewater treatment: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 79 (2017) 255–273. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.057>.
- [24] G.F. Leal, L.A. Ramos, D.H. Barrett, A.A.S. Curvelo, C.B. Rodella, A thermogravimetric analysis (TGA) method to determine the catalytic conversion of cellulose from carbon-supported hydrogenolysis process, *Thermochim. Acta.* 616 (2015) 9–13. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.07.017>.
- [25] W.A.W.A.K. Ghani, A. Mohd, G. da Silva, R.T. Bachmann, Y.H. Taufiq-Yap, U. Rashid, A.H. Al-Muhtaseb, Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: Chemical and physical characterization, *Ind. Crops Prod.* 44 (2013) 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.10.017>.
- [26] M. Wądrzyk, R. Janus, M. Lewandowski, A. Magdziarz, On mechanism of lignin decomposition – Investigation using microscale techniques: Py-GC-MS, Py-FT-IR and TGA, *Renew. Energy.* 177 (2021) 942–952. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.06.006>.
- [27] X. Mo, D.E. López, K. Suwannakarn, Y. Liu, E. Lotero, J.G. Goodwin, C. Lu, Activation and deactivation characteristics of sulfonated carbon catalysts, 254 (2008) 332–338. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.01.011>.
- [28] X. Mo, E. Lotero, C. Lu, Y. Liu, J.G. Goodwin, A novel sulfonated carbon composite solid acid catalyst for biodiesel synthesis, *Catal. Letters.* 123 (2008) 1–6. <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9456-y>.
- [29] E. Viglašová, M. Galamboš, Z. Danková, L. Krivosudský, C.L. Lengauer, R. Hood-Nowotny, G. Soja, A. Rompel, M. Matík, J. Briančin, Production, characterization and adsorption studies of bamboo-based biochar/montmorillonite composite for nitrate removal, *Waste Manag.* 79 (2018) 385–394. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.08.005>.
- [30] SILVA, JP da. Caracterização da Casca de Café (coffea arábica, L) in natura, e de seus Produtos Obtidos pelo Processo de Pirólise em Reator Mecanicamente Agitado. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, p. 119, 2012.
- [31] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of orange peel based activated carbon via microwave induced

- K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activation, *Bioresour. Technol.* 104 (2012) 679–686. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.10.005>.
- [32] M. Tagavifar, S.H. Jang, H. Sharma, D. Wang, L.Y. Chang, K. Mohanty, G.A. Pope, Effect of pH on adsorption of anionic surfactants on limestone: Experimental study and surface complexation modeling, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 538 (2018) 549–558. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.11.050>.
- [33] O.G. Buzykin, S. V. Ivanov, A.A. Ionin, A.A. Kotkov, A.Y. Kozlov, Spectroscopic detection of sulfur oxides in the aircraft wake, *J. Russ. Laser Res.* 26 (2005) 402–426. <https://doi.org/10.1007/s10946-005-0043-z>.
- [34] F.A. Dawodu, O. Ayodele, J. Xin, S. Zhang, D. Yan, Effective conversion of non-edible oil with high free fatty acid into biodiesel by sulphonated carbon catalyst, *Appl. Energy.* 114 (2014) 819–826. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.10.004>.
- [35] M. Kitano, K. Arai, A. Kodama, T. Kousaka, K. Nakajima, S. Hayashi, M. Hara, Preparation of a sulfonated porous carbon catalyst with high specific surface area, *Catal. Letters.* 131 (2009) 242–249. <https://doi.org/10.1007/s10562-009-0062-4>.
- [36] F. Guo, X. Jia, S. Liang, N. Zhou, P. Chen, R. Ruan, Development of biochar-based nanocatalysts for tar cracking/reforming during biomass pyrolysis and gasification, *Bioresour. Technol.* (2019) 122263. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122263>.
- [37] L.H. Tamborini, M.E. Casco, M.P. Militello, J. Silvestre-Albero, C.A. Barbero, D.F. Acevedo, Sulfonated porous carbon catalysts for biodiesel production: Clear effect of the carbon particle size on the catalyst synthesis and properties, *Fuel Process. Technol.* 149 (2016) 209–217. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.04.006>.
- [38] R. Lafi, L. Abdellaoui, I. Montasser, W. Mabrouk, A. Hafiane, The effect of head group of surfactant on the adsorption of methyl red onto modified coffee residues, *J. Mol. Struct.* 1249 (2022) 131527. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131527>.
- [39] N. Gupta, R. Sen, Kinetic and equilibrium modelling of Cu (II) adsorption from aqueous solution by chemically modified Groundnut husk (*Arachis hypogaea*), *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 4274–4281. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.048>.
- [40] L. Zarauskas, G. Skripkiunas, G. Girskas, Influence of Aggregate Granulometry on Air Content in Concrete Mixture and Freezing-Thawing Resistance of Concrete, *Procedia Eng.* 172 (2017) 1278–1285. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.02.153>.
- [41] L.Y. Gao, J.H. Deng, G.F. Huang, K. Li, K.Z. Cai, Y. Liu, F. Huang, Relative distribution of Cd<sup>2+</sup> adsorption mechanisms on biochars derived from rice straw and sewage sludge, *Bioresour. Technol.* 272 (2019) 114–122.

- <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.138>.
- [42] D. Mehta, P. Mondal, S. George, Utilization of marble waste powder as a novel adsorbent for removal of fluoride ions from aqueous solution, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 932–942. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.040>.
- [43] P.S. Ghosal, A.K. Gupta, Determination of thermodynamic parameters from Langmuir isotherm constant-revisited, *J. Mol. Liq.* 225 (2017) 137–146. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.058>.
- [44] A. Gupta, C. Balomajumder, Simultaneous adsorption of Cr(VI) and phenol onto tea waste biomass from binary mixture: Multicomponent adsorption, thermodynamic and kinetic study, *J. Environ. Chem. Eng.* 3 (2015) 785–796. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.03.003>.
- [45] R.S. Jimenez, S.M. Dal Bosco, W.A. Carvalho, Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita - Influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares, *Quim. Nova.* 27 (2004) 734–738. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500011>.
- [46] Y.T. Tsai, H.T. Chang, B.M. Huang, C.Y. Huang, J.R. Yang, Microstructural characterization of Charpy-impact-tested nanostructured bainite, *Mater. Charact.* 107 (2015) 63–69. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.06.037>.
- [47] B.M. Gurumurthy, S.S. Sharma, A. Kini, Ferrite-Bainite Dual Phase Structure and Mechanical Characterization of AISI 4340 Steel, *Mater. Today Proc.* 5 (2018) 24907–24914. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.290>.

### **CAPÍTULO 3: Remoção de corantes por compósitos de ferro suportados em biochar**

## RESUMO

Neste trabalho, foi avaliado a remoção do alaranjado de metila (ALM) e azul de metileno (AZM) por compósitos à base de ferro suportados em biochar. O biochar foi produzido a partir de pirólise da palha de café arábica (*Coffea arabica*), após a adsorção de Fe(II). O Fe(II) adsorvido foi submetido à redução química, via borohidreto, produzindo nanopartículas de ferro (nZVI). Este material apresentou um ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ) de 8,6. Estudos cinéticos indicaram que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o mais adequado para os dados experimentais de ambos os corantes. As capacidades máximas de remoção foram de 57,1 e 62,1  $mg\ g^{-1}$  para ALM e AZM, respectivamente. O material pode ser utilizado em três ciclos diferentes, sem perda de eficiência (> 80% para ALM e >90% para AZM). Durante a remoção dos corantes, ocorreram dois processos, de adsorção e degradação, sendo o primeiro predominante. Assim, para maximizar a eficiência de ambos os processos, foi sugerida a utilização de uma remoção sequencial, ou seja, adsorção seguida de degradação da solução de desorção. Tais processos são viáveis porque o volume de efluente é significativamente mais baixo, reduzindo os custos do processo. Os resultados, portanto, demonstraram que o compósito nZVI/BC tem potencial para ser utilizado na remoção de corantes de sistemas aquosos de uma forma rápida e eficiente.

**Palavras chaves:** Poluentes têxteis, água residual, biomassa, adsorção/degradação.

### 3.1. INTRODUÇÃO

Devido ao rápido e constante desenvolvimento industrial, o ser humano sofre uma série de problemas ambientais relacionados à poluição do ar, da água e do solo [1]. Uma preocupação cada vez mais recorrente está relacionada à presença de poluentes em ambientes aquáticos, uma vez que resultam em riscos ecológicos. As poluições comprometem o ecossistema, reduzem a biodiversidade e intensificam a escassez de água [2]. Entre os poluentes, destacam-se os corantes. Os corantes são projetados para resistir à quebra com o tempo e exposição à luz solar, água, sabão e agente oxidante. Portanto, eles não podem ser facilmente removidos, sendo recalcitrantes aos processos convencionais de tratamento de efluentes devido à sua estrutura complexa e origens sintéticas [3]. Uma atenção especial deve ser dada ao descarte de efluentes das indústrias gráficas e têxteis, pois possuem altos níveis de carga orgânica altamente colorida [4]. Estima-se uma produção de corantes de 700.000 toneladas anuais em todo o mundo [5].

Por serem recalcitrantes aos sistemas convencionais de tratamento, os resíduos de corantes são descartados diretamente no meio ambiente, causando efeitos nocivos aos organismos vivos. Alguns desses corantes possuem características mutagênicas e cancerígenas, e seu descarte inadequado pode resultar na formação de subprodutos tóxicos. [3], [6]. Além disso, esses compostos dificultam a passagem da luz devido à sua cor forte, comprometendo a fotossíntese pelas plantas aquáticas [7]. Portanto, uma série de leis e regulamentos mais rígidos foram promulgados por diferentes governos em todo o mundo [8]. O tratamento de efluentes, inclusive os têxteis, em sistemas aquáticos pode ser realizada por diferentes processos, como biodegradação [9], degradação química [10], precipitação [11], e adsorção [12].

A biodegradação é um processo econômico e ambientalmente benigno, formando produtos de degradação mais simples, que podem eventualmente ser mineralizados. Apesar dessas vantagens, um desafio enfrentado por esse processo é selecionar os microrganismos mais eficientes para a degradação de poluentes específicos, como os corantes azo [13]. Por sua vez, a degradação química e a precipitação, em geral, são processos relativamente simples e fáceis de serem implementados [14]. No entanto, apresentam como desvantagens o custo dos reagentes químicos utilizados no processo e a possibilidade de geração de subprodutos tóxicos [15]. Por outro lado, a adsorção é um processo eficiente e simples para o tratamento de efluentes contaminados por corantes [13]. No entanto, a adsorção por carvão ativado, adsorvente amplamente utilizado, é um processo caro devido ao seu alto preço de mercado e às dificuldades de sua regeneração para reutilização [16].

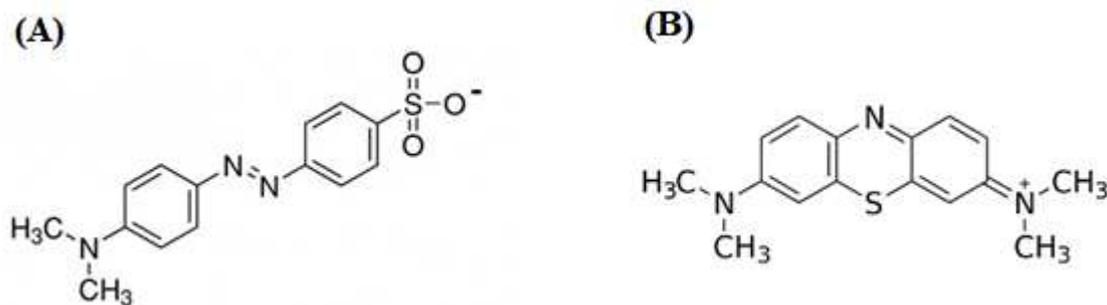
Para solucionar tais dificuldades, uma alternativa poderia ser a substituição do carvão ativado por materiais adsorventes de baixo custo. Existem muitos materiais que podem ser utilizados como adsorventes, com destaque para materiais biomassa residual lignocelulósica do setor agrícola e/ou industrial. Esta biomassa é fácil de ser obtida para a produção de biocarvão pelo processo de pirólise sob oxigênio limitado. O biochar é um material com características adsorventes e tem despertado a atenção da comunidade científica devido à sua forte afinidade por adsorver corantes [17] [18].

Estudos têm demonstrado que as propriedades intrínsecas do biochar contribuem para a sua aplicação em processos de adsorção. O biochar produzido por pirólise, geralmente, possui uma alta concentração de grupos funcionais contendo oxigênio [19]. Esses grupos funcionais são muito importantes para a atividade adsorviva do biochar [20]. Devido ao seu baixo custo e alta porosidade, o biochar tem atraído atenção significativa para ser utilizado como catalisador ou suporte de catalisador metálico para várias reações, incluindo reforma catalítica/craqueamento, (trans)esterificação e hidrólise [21].

O biochar pode ser usado como suporte para diferentes catalisadores, como metais de valência zero. Dentre esses metais, as nanopartículas de ferro (nZVI) vem chamando a atenção, principalmente em escala nanométrica [22]. Esses materiais possuem alta eficiência para degradar organoclorados, compostos nitroaromáticos [23], azo-corantes [24], entre outros. As nZVI apresentam maior área superficial, o que permite maior contato com a molécula a ser degradada [25]. Porém, o uso de sistemas heterogêneos para remoção de corantes apresenta algumas vantagens, incluindo a possibilidade de reaproveitamento do material adsorvente [18].

Neeli *et al.* (2020) utilizaram um biochar de celulose como suporte de nZVI para remoção de Cr(VI), As(V), Cu(II) e Pb(II), em que todos os metais avaliados seguiram um modelo cinético de pseudo-segunda ordem de remoção [26]. Ramsurn and Neeli (2018) estudaram o mecanismo de síntese e formação de nZVI em matriz de carbono grafitada usando biochar como suporte. Segundo os autores, as medidas de fisissorção de nitrogênio mostraram que a grafitização induzida por nZVI introduziu mesoporos na matriz de carbono do biochar de celulose e hemicelulose, enquanto o biochar de lignina reteve a estrutura microporosa devido à baixa grafitização [27].

Dentre as moléculas usadas para avaliar as características do biochar, destacam-se o alaranjado de metila (ALM) e o azul de metileno (AZM). Tais moléculas são comumente usados como moléculas modelo, aniônicas e catiônicas, respectivamente. [28]. Suas estruturas são mostradas na Figura 3.1. Ambas as moléculas têm caráter ácido-base, onde o ALM tem pKa de 3,6, enquanto AZM tem pKa de 3,2 e 4,8 [29].



**Figura 3.1.** Estrutura molecular do (A) alaranjado de metila e (B) azul de metileno.

Diante do exposto, o objetivo principal deste capítulo é avaliar a eficiência de remoção do alaranjado de metila (ALM) e do azul de metileno (AZM) em sistemas aquosos por nanopartículas de ferro zero suportadas por biocarvão (nZVI/BC).

## 3.2. METODOLOGIA

### 3.2.1. Reagentes e soluções

Todos os padrões e reagentes usados são de grau analítico. O borohidreto de sódio (98,0%) (CAS 16940-66-2) foi adquirido da Sigma-Aldrich. O sulfato ferroso heptahidratado (CAS 7782-63-0), o etanol (CAS 64-17-5), o hidróxido de sódio (NaOH) (CAS 1310-73-2), o ácido clorídrico (HCl) (CAS 7647-01-0), o azul de metileno (CAS 200-515-2) e o alaranjado de metila (CAS 547-58-0) foram adquiridos da Vetec.

Todas as soluções foram preparadas com água 1, obtida com o sistema Milli-Q® (Millipore, Bedford, MA, EUA). Soluções tampão de acetato de sódio trihidratado (Vetec) ou ácido bórico (Vetec) foram preparadas, ambas a 0,200 mol L<sup>-1</sup>, a partir da dissolução de seus respectivos sais, e o pH foi ajustado para 4,50 e 10,00, respectivamente. Soluções de hidróxido de sódio (NaOH) ou ácido clorídrico (HCl) (ambos na concentração de 0,100 mol L<sup>-1</sup>) foram utilizadas para ajuste do pH. As soluções estoque de azul de metileno e alaranjado de metila foram preparadas na concentração de 1,00 x 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> e armazenadas sob refrigeração a 4 °C. Essa concentração foi selecionada de acordo com ensaios laboratoriais anteriores, quanto à linearidade da curva do analito para análise do corante.

### 3.2.2. Síntese das nZVI

A síntese das nZVI foi realizada de acordo com metodologia adaptada por Qian et al., 2019. Em que 100,00 mL de  $\text{NaBH}_4$  ( $1,080 \text{ mol L}^{-1}$ ) foram adicionados a 50,00 mL de solução de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $0,470 \text{ mol L}^{-1}$ ) a uma taxa de  $0,1 \text{ mL s}^{-1}$ , sob agitação constante. As nZVI foram separadas por filtração a vácuo, lavagem com água-álcool (1:4, v/v), secagem em rota evaporador e armazenado sob refrigeração ( $-20^\circ\text{C}$ ).

### 3.2.3. Síntese do compósito nZVI/BC

A síntese do nZVI/BC foi realizada em duas etapas diferentes. Na primeira etapa o Fe(II) foi adsorvido pelo biochar, produzido a partir da casca do café arábica (*Coffea arabica*), conforme relatado no capítulo anterior [32]. Na segunda etapa, foi feita a redução química do Fe(II), adsorvido na superfície do biochar, utilizando o  $\text{NaBH}_4$  como agente redutor, conforme metodologia adaptada Shi et al., 2010. Inicialmente, 50,00 mL de etanol:água (4:1, v/v) foram adicionados a 10,00 g de biochar contendo Fe(II) adsorvido, e o sistema foi agitado por 15 min em um agitador orbital. Por fim, 100,00 mL de  $\text{NaBH}_4$  ( $1,080 \text{ mol L}^{-1}$ ) foram adicionados ao sistema a uma taxa de  $0,1 \text{ mL s}^{-1}$  sob agitação constante.

O nZVI/BC foi separado por filtração a vácuo e, posteriormente, submetido a quatro ciclos de lavagem. O primeiro foi feito com 50,00 mL de água Milli-Q seguido de 50,00 mL de etanol para cada ciclo. O nZVI/BC foi seco em rota evaporador por 2 horas e armazenado sob refrigeração a  $-20^\circ\text{C}$ .

### 3.2.4. Caracterização do nZVI/BC

A determinação do Ponto de Carga Zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) do nZVI/BC foi realizada de acordo com adaptação da metodologia proposta por Wang et. al. (2008) em que, 100,0 mg de nZVI/BC foram transferidos para 100,00 mL de solução de  $\text{NaCl}$  ( $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ ) sob diferentes condições de pH (2, 4, 6, 8, 10 e 12), ajustadas com soluções de HCl ou NaOH, ambos a  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ . Após 24 horas, sob agitação de 100 rpm, a  $25^\circ\text{C}$ , as soluções foram filtradas e o pH final da solução foi medido. Todos os ensaios foram realizados em triplicado.

As alterações nos grupos funcionais do nZVI/BC foram analisadas por FTIR, em instrumento Bruker VERTEX 70, utilizando o método Attenuated Total Reflectance (ATR) na faixa de  $350 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ . A estrutura cristalina do nZVI/BC foi determinada por difração de raios X, em um Difratorômetro D8-Discover. A fase cristalina foi identificada comparando o

ângulo de Bragg, intensidade relativa dos picos de difração e a posição do pico de Bragg com os arquivos padrão JCPDS.

A morfologia da superfície e a análise elementar do nZVI/BC foram realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada a um Espectrômetro de Energia de Raios-X Dispersiva (EDS), em um Microscópio Eletrônico de Varredura, marca JEOL, modelo JSM-6010LA. Este microscópio tem resolução de 4 nm (com feixe de 20 kV), ampliação de 8X a 300.000X e tensão de aceleração de 500 V a 20 kV. Pistola de elétrons com filamento de tungstênio pré-centrado. Detector Everhart-Thornley para imagens de elétrons secundários e detector de estado sólido para elétrons retrodispersos com contraste de topografia, composição e sombreamento variável.

A espectroscopia Raman foi realizada em um espectrômetro micro-Raman (Renishaw InVia) equipado com um Nd-YAG Ia ( $\lambda = 514$  nm) e uma lente objetiva de 50x (Olympus B x 41), e o tempo de aquisição do espectro Raman para cada amostra foi definido como 10 s. A área superficial e a estrutura porosa do nZVI/BC foram determinadas por isotermas de adsorção de N<sub>2</sub>, utilizando um Quantachrome Instruments, modelo Nova 1200e. As amostras foram pesadas com aproximadamente 150 mg e previamente desgaseificadas a 250° C por 5 h, após esse tempo foram feitas as análises. A área de superficial específica foi determinada pelo método DFT.

### 3.2.5. Ensaio geral de remoção do ALM e AZM por nZVI/BC

Para avaliar a eficiência de remoção dos corantes pelo nZVI/BC, 1,00 g do material foi adicionado a 100,00 mL de soluções ALM ou AZM, na concentração selecionada ( $1,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>), em pH inicial 4,5 ou 10,0. O sistema foi mantido sob agitação orbital (100 rpm) em temperatura controlada (25°C). Alíquotas foram coletadas em diferentes intervalos de tempo, filtradas em membranas de acetato de celulose (0,45  $\mu$ m de porosidade e 13 mm de diâmetro) e analisadas por Espectroscopia de Absorção Molecular em Ultravioleta/Visível (UV/VIS) utilizando um espectrômetro Evolution Array, da Thermo Scientific, na região do visível, com fonte de luz de halogênio, tungstênio e deutério. Foi utilizada uma cubeta de quartzo de 1 cm de comprimento de percurso. Para leitura no UV/VIS as soluções foram tamponadas com ácido acético 0,1 mol L<sup>-1</sup>, para o alaranjado de metila e ácido bórico 0,1 mol L<sup>-1</sup> para o azul de metileno.

Os ensaios de remoção foram realizados em réplicas (n=3) em dias diferentes (n=3) para avaliar a repetibilidade do processo de remoção. Experimentos de controle também foram

realizados, usando biochar sem nZVI (Biochar). A quantidade de ALM e AZM removida por nZVI/BC foi determinada de acordo com a Equação 1.3 e a porcentagem de remoção de corante foi calculada de acordo com a Equação 1.4.

### 3.2.6. Estudo cinético

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos propostos por Lagergren e Ho; MacKay, descrito nas Equações 1.5 e 1.6, respectivamente (Capítulo 1).

### 3.2.7. Estudo das isoterms

As isoterms de adsorção foram avaliadas em diferentes concentrações iniciais de corantes, ou seja, 0,100; 0,300; 0,600; 0,800. 1, 200 e 3,00 x 10<sup>-4</sup> mg L<sup>-1</sup>, em pH 4,5 para ALM e 10,0 para AZM, sob agitação constante durante 3h de reação. Os modelos isotérmicos foram avaliados de acordo com as Equações 1.8 e 1.9. O melhor modelo foi selecionado com base nos parâmetros encontrados para cada um dos modelos linearizados.

### 3.2.8. Reuso do nZVI/BC

Para os ensaios de reutilização, 1,00 g de nZVI/BC foi adicionado a 100,00 mL de soluções de ALM e AZM, na concentração selecionada (1,0 x 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>), em pH 4,5 para ALZ e 10,0 para AZM, sob agitação orbital constante (100 rpm) e temperatura controlada (25°C) por 90 minutos. Em seguida, o sistema foi filtrado e colocado sob agitação em 20,00 mL de solução de NaOH (0,1 mol L<sup>-1</sup>) por 1 hora, para dessorção do corante adsorvido. O sistema foi novamente filtrado e o nZVI/BC recuperado foi utilizado em novos ciclos de adsorção dos corantes.

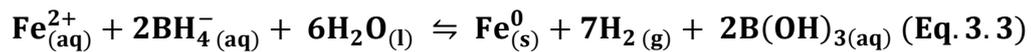
### 3.2.9. Tratamento dos dados

Todos os dados foram tratados em planilha eletrônica Microsoft Excel e OriginPro® 19.0 (LabOrigin).

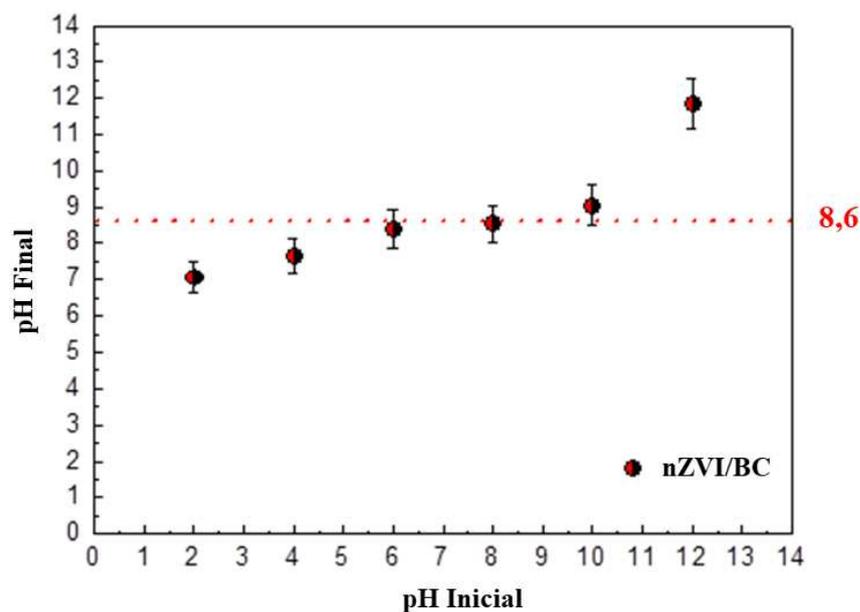
### 3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.3.1. Caracterização do nZVI/BC

O nZVI/BC foi preparado via redução química com borohidreto de acordo com a metodologia adaptada de Shi et al., (2010). Assim, o Fe(II) adsorvido na superfície do biochar foi reduzido, formando o compósito nZVI/BC, conforme descrito nas Equações 3.1-3.3. O nZVI/BC precipita com uma cor preta intensa, sendo possível notar também a formação de gás hidrogênio (H<sub>2</sub>) conforme a Eq. 3.3 [30].



O ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>) foi determinado para nZVI/BC produzido e os resultados são mostrados na Figura 3.2.

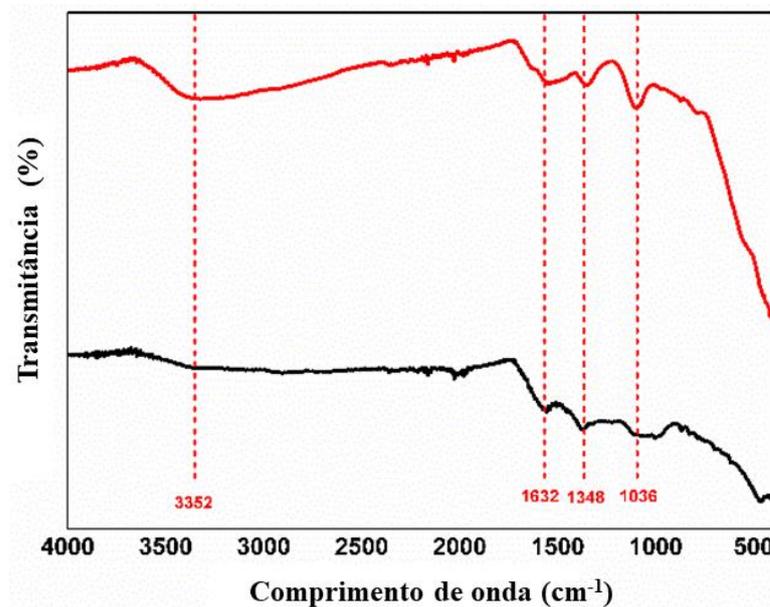


**Figura 3.2.** pH<sub>PCZ</sub> de nZVI/BC. Condições experimentais: 50,00 mL de NaCl (0,10 mol L<sup>-1</sup>); 24 horas de agitação; dosagem de nZVI/BC: 1,00 g L<sup>-1</sup>; temperatura ambiente (25°C).

Conforme observado, o pH<sub>PCZ</sub> de nZVI/BC ocorre em pH 8,6. O pH<sub>PCZ</sub> corresponde à faixa em que o pH final permanece constante, independente do pH inicial, ou seja, a superfície

se comporta como um tampão. Portanto, se a solução tiver um pH abaixo de  $pH_{PCZ}$ , o nZVI/BC apresenta carga superficial positiva e, preferencialmente, adsorverá compostos aniônicos. Por outro lado, se o pH estiver acima de  $pH_{PCZ}$ , a carga superficial será negativa e, preferencialmente, ocorrerá adsorção de compostos catiônicos [31]. O valor de  $pH_{PCZ}$  encontrado neste trabalho foi superior aos encontrados para outros biochars produzidos a partir de uma variedade de matérias-primas; por exemplo, 5,2 para biomassa de pinha [32], 4,8 para bucha [33] e 3,6 a 5,2 para palhas de arroz e milho, respectivamente [34].

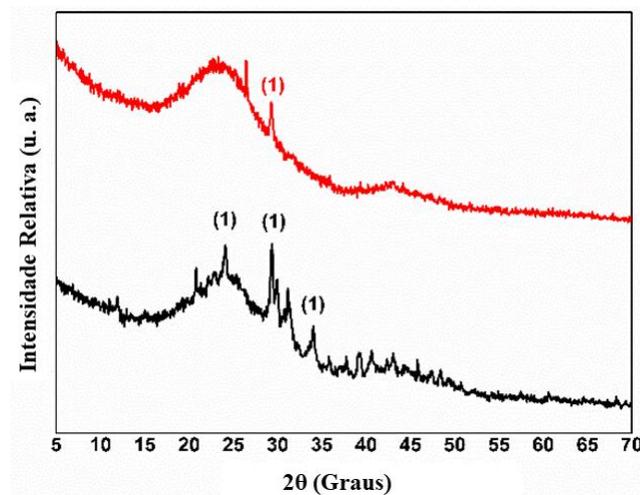
O biochar (antes da adsorção do ferro) e o nZVI/BC foram analisados por espectroscopia no infravermelho e os espectros de FTIR são mostrados na Figura 3.3. Pode-se observar, para ambos os materiais, uma banda em  $1036\text{ cm}^{-1}$  que pode ser atribuída a vibrações de estiramento assimétrico da ligação  $SO_2$  [35]. Também são observadas bandas em  $1348\text{ cm}^{-1}$  que pode ser atribuída à ligação  $C=C$ , uma banda em  $1632\text{ cm}^{-1}$  que pode ser atribuída à ligação  $C-O$  de grupos  $COOH$ , que apresenta um deslocamento para o nZVI/BC que pode estar relacionado a interação biochar-ferro [36] e uma banda em  $3352\text{ cm}^{-1}$  que pode ser atribuída à vibração de alongamento de ligação de grupos hidroxila ( $-OH$ ). Esta última banda ( $3352\text{ cm}^{-1}$ ) é mais pronunciada no biochar e refere-se ao teor de água neste material [37].



**Figura 3.3.** Espectros de FTIR de (-) biochar produzido a partir da pirólise da palha de café ( $350\text{ }^{\circ}C$  por 3 h) e (-) nZVI/BC produzido por redução química do ferro adsorvido, com borohidreto.

Os difratogramas obtidos de ambos os materiais, biochar e nZVI/BC (Figura 3.4), indicam que foram formados materiais amorfos. Como observado, ambos os materiais têm uma

faixa de difração estendida ( $2\theta = 15-35^\circ$ ), correspondendo à difração da fase de carbono (002) [38], indicando a presença de carbono amorfo. Os picos em  $2\theta = 23, 30$  e  $33^\circ$  podem ser atribuídos à sílica cristalizada no processo de pirólise [39]. Esses resultados são semelhantes aos obtidos na literatura, como por Kwoczynski et al. (2021) quando caracterizaram o biochar de resíduos agrícolas, que consistiam principalmente em componentes amorfos [40]. Veiga et al. (2020) usaram difração de raios-X para caracterizar um biochar de capim-elefante, em que observaram picos em valores de  $2\theta$  entre  $10$  e  $35^\circ$ , que foram atribuídos ao carbono amorfo [41].

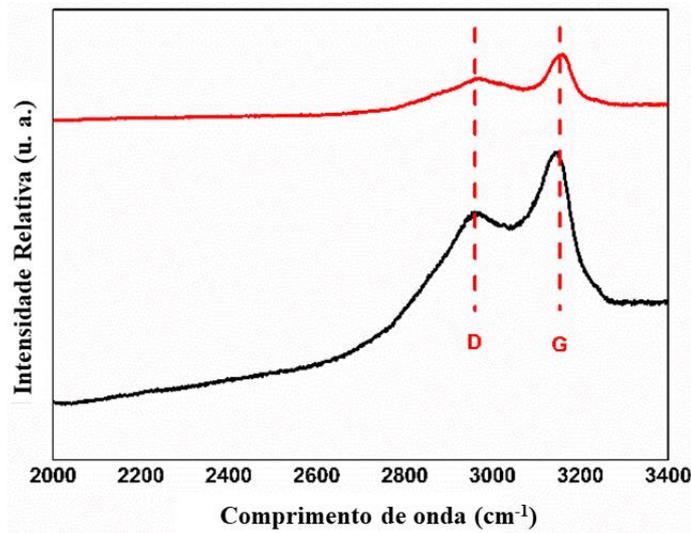


**Figura 3.4.** Difratogramas de raios X de (-) biochar da pirólise da palha de café ( $350^\circ\text{C}$  por 3 h) e (-) nZVI/BC produzidos por redução química do ferro adsorvido, com borohidreto. Subtítulo: (1) sílica.

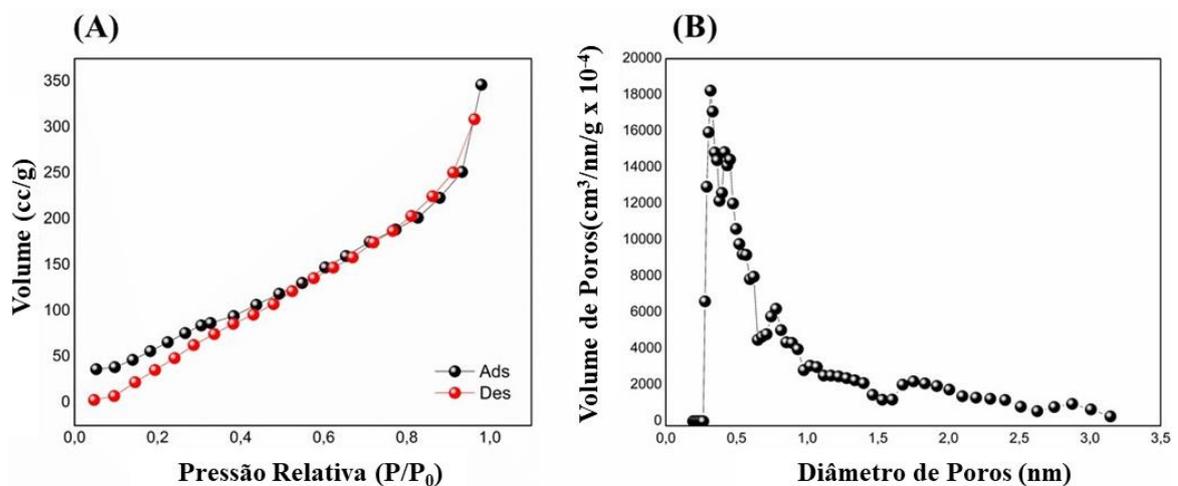
Em relação ao nZVI/BC, houve redução na intensidade dos picos de sílica. Ressalta-se que não foi observado pico referente à fase de ferro. Resultados semelhantes foram obtidos por Feng et al. 2020, que não observou  $\text{Fe}^0$  nos dados de DRX. Os autores concluíram que algumas fases de ferro eram amorfas ou a ausência dos picos se deve à baixa concentração de ferro presente neste material [42].

Por espectroscopia Raman (Figura 3.5), as bandas, para ambos os materiais, foram identificadas em  $1359\text{ cm}^{-1}$ , referente à banda D, atribuída a desorganização ou defeitos nas estruturas de carbono, e em  $1580\text{ cm}^{-1}$ , referente à banda G, atribuída a estruturas de carbono gráfitico [36], [43]. A razão da intensidade desses dois picos ( $I_D/I_G$ ) representa o grau de desordem dos materiais, sendo que para ambos os materiais, o valor encontrado foi de 0,86, o que indica que não houve mudanças significativas em relação a estrutura do biochar para o nZVI/BC [36].

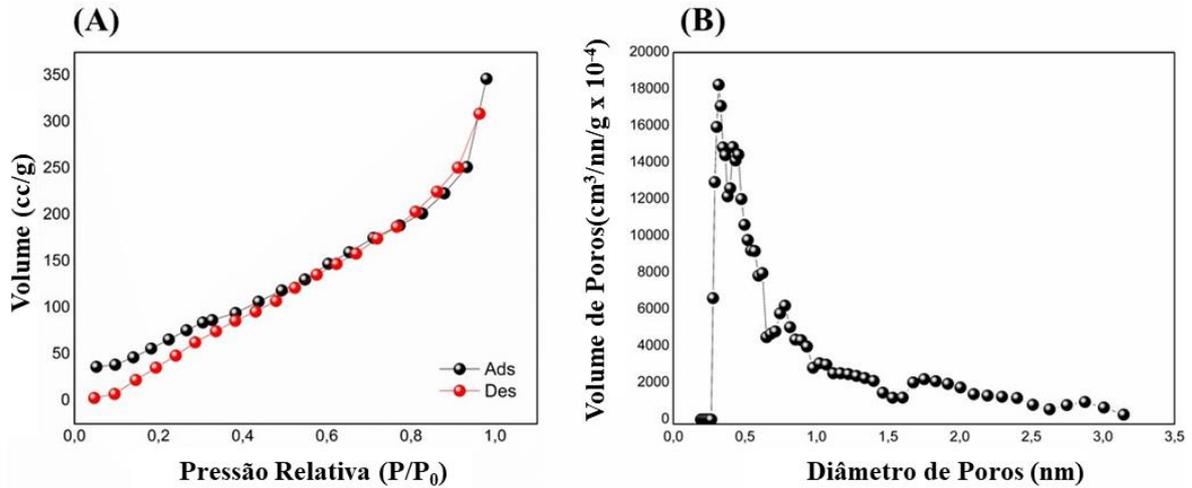
As isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  foram realizadas para o biochar e o nZVI/BC, e os resultados são mostrados nas figuras 3.6 e 3.7, com área superficial específica de 1,2 e 1,5  $m^2 g^{-1}$ , respectivamente. As isotermas, para ambos os materiais podem ser classificadas, de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), como isotermas do Tipo II, que ocorrem em sistemas com mesoporos e macroporos [44]. A área de superficial específica é muito pequena para ambos os materiais, mas esses resultados são característicos de biochar sem algum processo de ativação [45]. A morfologia da superfície do biochar e do nZVI/BC foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), e os resultados são mostrados na Figura 3.8.



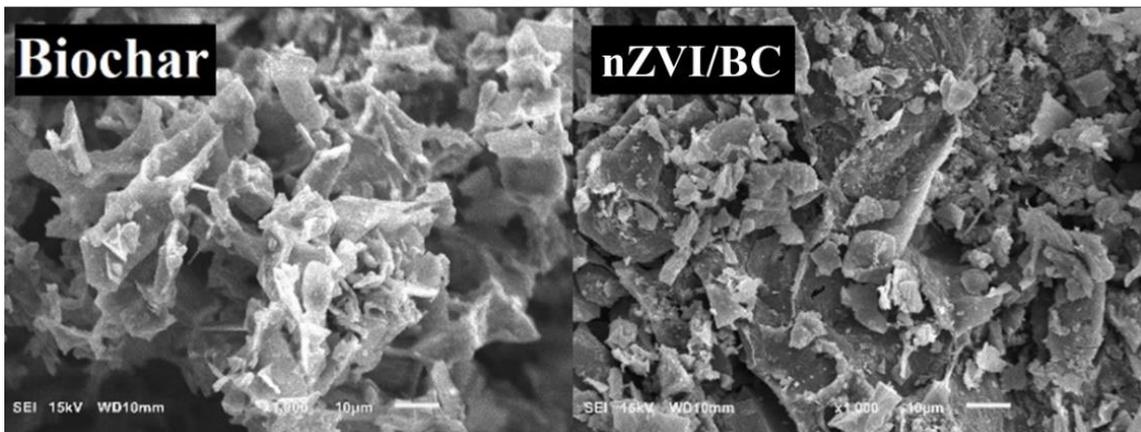
**Figura 3.5.** Espectros Raman de (-) biochar da pirólise da palha de café (350 °C por 3 h) e (-) nZVI/BC produzidos por redução química do ferro adsorvido por borohidreto.



**Figura 3.6.** (A) Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e (B) distribuição de poro para o biochar.

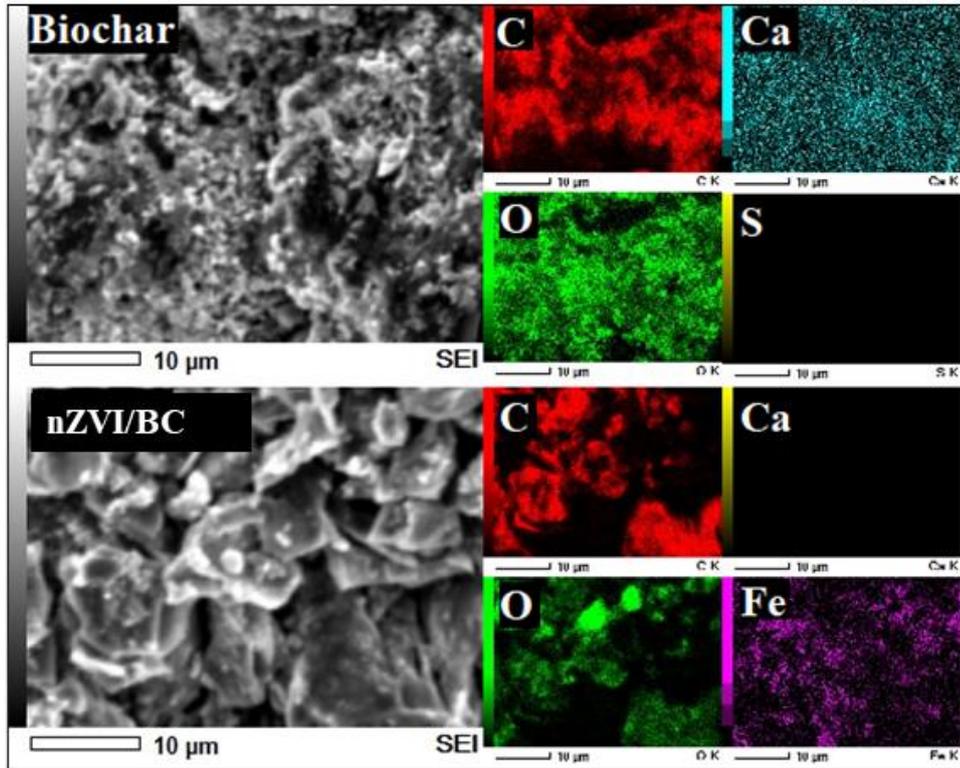


**Figura 3.7.** (A) Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e (B) distribuição de poro para o nZVI/BC.

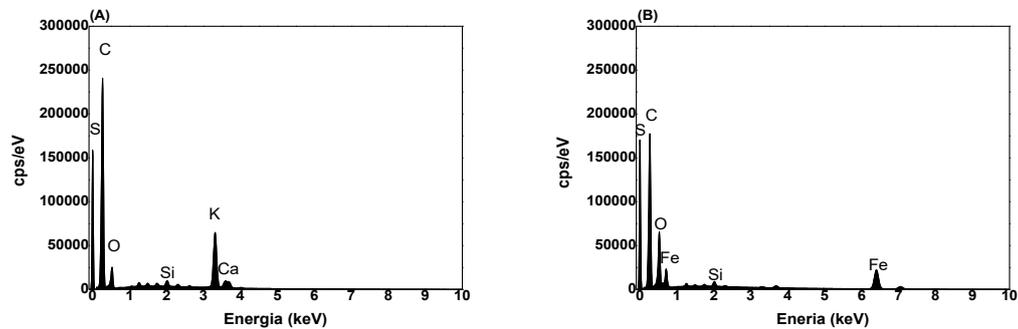


**Figura 3.8.** MEV do biochar produzido a partir da pirólise da palha de café (350 °C por 3 h) e do nZVI/BC produzido por redução química do ferro adsorvido por borohidreto.

Ambos os materiais apresentaram superfície heterogênea, com fissuras, poros e fendas em formas irregulares, mas essas características foram menos acentuadas para nZVI/BC. O mapeamento dos elementos químicos foi realizado por EDS para o biochar e o nZVI/BC (Figura 3.9 e 3.10). Os principais elementos constituintes foram identificados como carbono (C), oxigênio (O), sódio (Na), cálcio (Ca), silício (Si), e potássio (K) para ambos os materiais, bem como ferro (Fe) para nZVI/BC. É possível observar que as partículas de ferro estão muito dispersas na superfície do nZVI/BC.



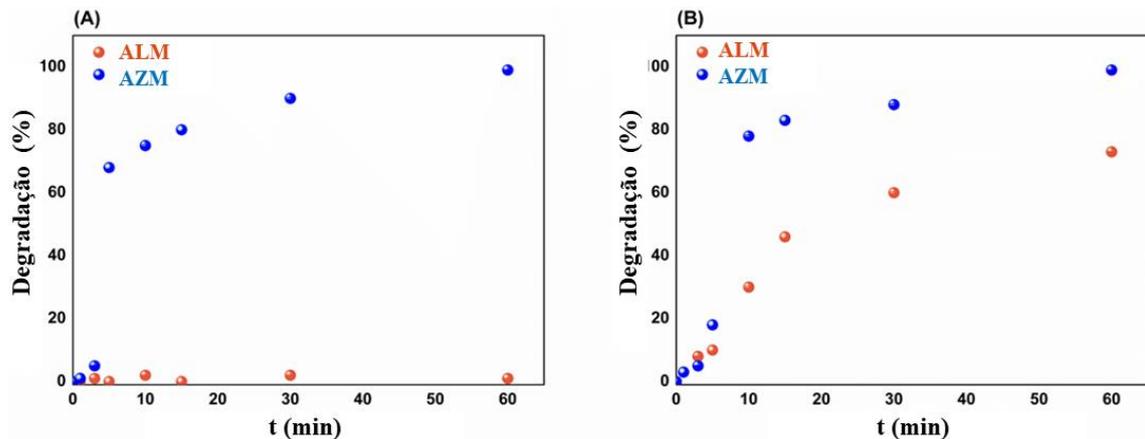
**Figura 3.9.** Mapeamento dos elementos químicos por EDS do biochar da pirólise da palha de café (350 °C por 3 h) e do nZVI/BC.



**Figura 3.10.** Análises de EDS para (A) biochar e (B) nZVI/BC.

### 3.3.2. Estudo de remoção dos corantes

Como o objetivo deste trabalho consiste na remoção do corante aniônico (ALM) e catiônico (AZM) por nZVI/BC, foram avaliadas duas condições experimentais de pH, uma acima e outra abaixo do  $pH_{PZC}$ , em valores de pH de 10,0 e 4,5, respectivamente. Os resultados são mostrados na Figura 3.11.

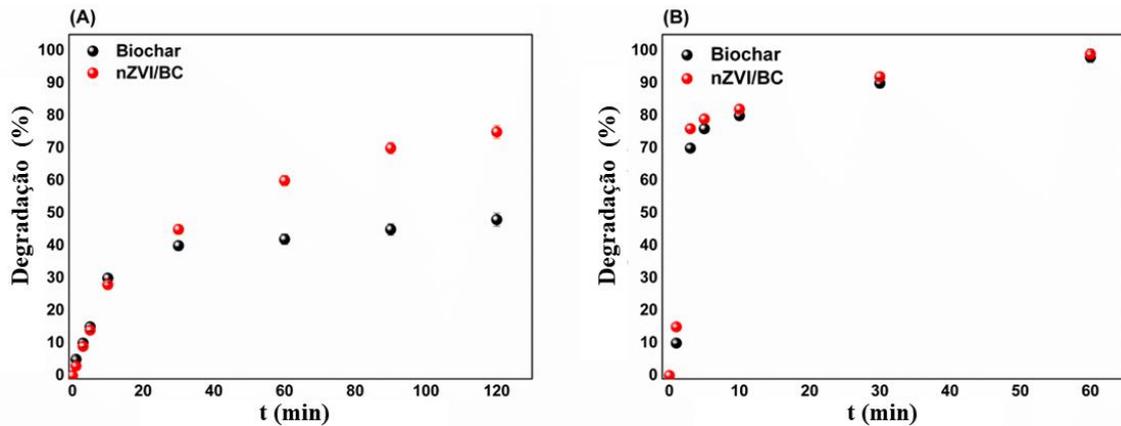


**Figura 3.11.** Remoção do alaranjado de metila (ALM) e do azul de metileno (AZM) por nZVI/BC em (A) pH 10,00 e (B) pH 4,50.

Conforme mostrado na Figura 3.11(A), a remoção do corante aniônico (ALM) foi insatisfatória em pH 10,0. Neste pH, a carga superficial de nZVI/BC é negativa ( $pH_{PZC}$  é 8,6), repelindo as moléculas do corante. No entanto, em pH 4,5, como pode ser visto na Figura 3.10(B), a remoção de ALM se torna efetiva (~70%). Esse resultado ocorre porque a carga superficial do nZVI/BC é positiva, atraindo as moléculas do corante e, portanto, favorecendo a degradação. Ressalta-se que ALM apresenta coloração vermelha em pH ácido e amarela em pH alcalino. Os experimentos foram realizados em pH 4,5 e, portanto, não foi esse o motivo da perda de cor.

Por outro lado, para o AZM, a remoção foi satisfatória em ambas as condições de pH avaliadas, como pode ser visto nas Figuras 3.11A-B, indicando que sua remoção não é de natureza eletrostática. Portanto, a remoção de AZM é independente da carga efetiva dos materiais. Assim, para os demais experimentos, o sistema de pH foi fixado em 4,5 para o corante ALM enquanto, para o corante AZM, não houve necessidade de ajuste inicial de pH.

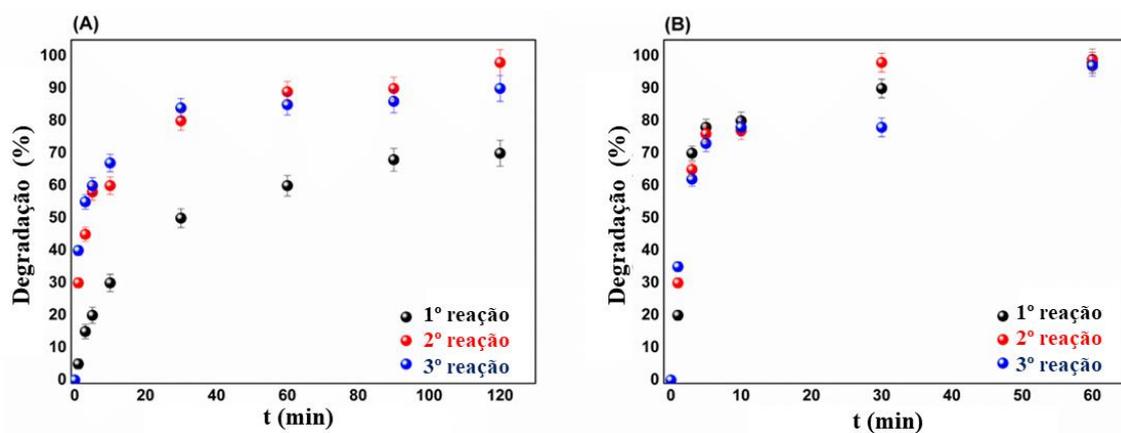
Experimentos controle foram realizados usando nZVI/BC e biochar sem nZVI para comparação. Os resultados são apresentados na Figura 3.12. Conforme observado na Figura 3.12(A), o nZVI/BC tem uma capacidade de remoção superior ao biochar para ALM. Isso ocorre porque o nZVI pode atuar como agente de degradação de moléculas do ALM. Por esta razão, a remoção do ALM é maior, porque, além da adsorção, também pode estar ocorrendo um processo de degradação [46]. No entanto, conforme mostrado na Figura 3.12(B), o mesmo comportamento não pôde ser observado para a remoção de AZM. Este fenômeno pode estar associado ao fato de que o processo de adsorção ocorre em uma taxa superior ao processo de degradação.



**Figura 3.12.** Remoção de (A) alaranjado de metila e (B) azul de metileno por biochar e nZVI/BC. Condições experimentais:  $C_i(\text{corante}) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; Dosagem de biochars =  $1,000 \text{ g L}^{-1}$ ; Volume de solução =  $100,00 \text{ mL}$ ; Temperatura ambiente =  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; pH = 4,50 e 10,00 para ALM e AZM, respectivamente.

### 3.3.3. Reuso do nZVI/BC

A principal vantagem dos sistemas heterogêneos para remoção de corante está relacionada à possibilidade de reutilização do adsorvente, o que diminui o custo operacional do processo [18]. Os resultados de reutilização do nZVI/BC são mostrados na Figura 3.13. Como pode ser observado na Figura 3.13(A), o primeiro ciclo de remoção para ALM foi de aproximadamente  $70 \pm 6\%$ . No segundo e terceiro ciclos, os percentuais de remoção foram maiores e muito próximos,  $95 \pm 7\%$  e  $93 \pm 8\%$ , respectivamente. No entanto, para AZM, não houve alterações significativas nos três ciclos, conforme mostrado na Figura 3.13(B). A remoção no primeiro ciclo foi de  $95 \pm 4\%$ , enquanto no segundo e terceiro ciclos foram de  $95 \pm 7\%$  e  $93 \pm 8\%$ , respectivamente.

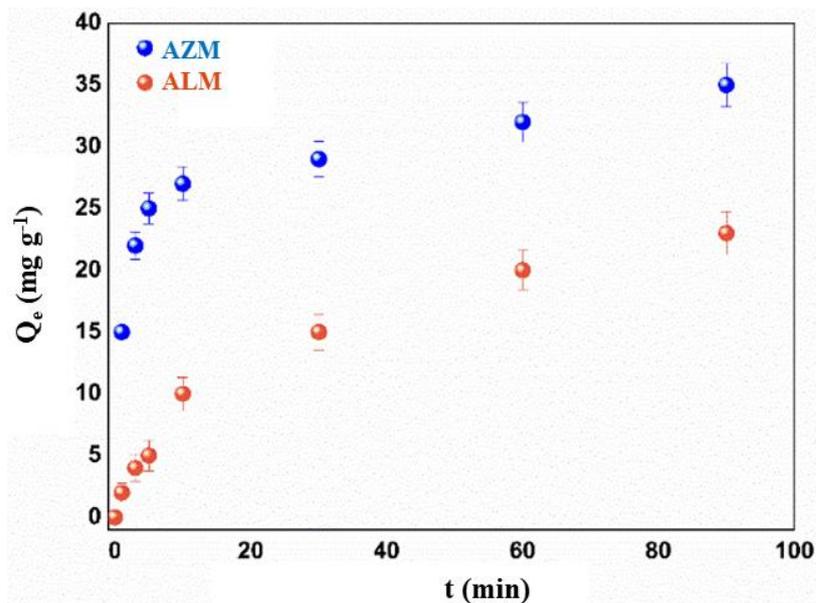


**Figura 3.13.** Reutilização do nZVI/BC para degradação de (A) alaranjado de metila e (B) azul de metileno em três ciclos de reação. Condições experimentais:  $C_0(\text{corante}) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; dosagem de nZVI/BC = 1,00 g; Volume da solução = 100,00 mL; Temperatura ambiente = 25 °C; pH = 4,50 e 10,00 para ALM e AZM, respectivamente.

Para o ALM, há um aumento na porcentagem de remoção de 70 para 100%, bem como um aumento na velocidade de remoção. Este aumento de eficiência não era esperado, porque durante o processo de recuperação do nZVI/BC, poderia haver perda de sítios ativos e/ou alteração na superfície de nZVI/BC devido à formação de óxidos/hidróxidos [47]. No entanto, para a recuperação do nZVI/BC foi utilizada uma solução de NaOH entre as etapas, e com base nesses resultados, assumiu-se que, ao usar essa solução, ocorreu a ativação do nZVI/BC. Compostos como NaOH,  $\text{ZnCl}_2$  ou  $\text{H}_3\text{PO}_4$  podem atuar como ativadores de materiais de carbono antes ou após o processo de pirólise, promovendo, entre outros, um aumento da área superficial [48], [49].

#### 3.3.4. Estudo cinético

Os estudos cinéticos são de grande importância no tratamento de efluentes aquosos, pois fornecem informações sobre o comportamento das reações adsorvato-adsorvente. A quantidade de corante removido ( $Q_e$ ) em função do tempo de reação é mostrada na Figura 3.14.



**Figura 3.14.** Quantidade de alaranjado de metila (ALM) e azul de metileno (AZM) adsorvidos. Condições experimentais:  $C_0(\text{corante}) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; dosagem de nZVI/BC = 1,000 g;

Volume da solução = 100,00 mL; Temperatura ambiente = 25 °C; pH = 4,50 e 10,00 para ALM e AZM, respectivamente.

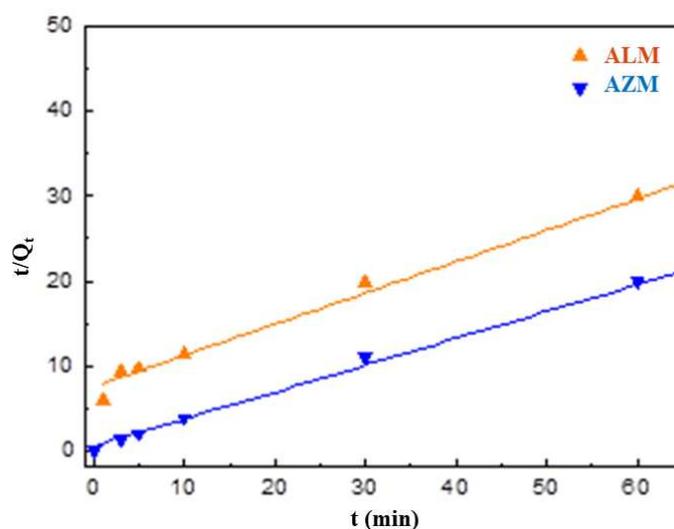
Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram ajustados aos dados da Figura 3.14, acordo com as Equações 1.5-1.6 (Capítulo 1). Os resultados são mostrados na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1.** Parâmetros cinéticos para adsorção de alaranjado de metila e azul de metileno por nZVI/BC.

Corante	Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem		
	$Q_{\max}$ (teo <sup>a</sup> ) (mg g <sup>-1</sup> )	$Q_{\max}$ (exp <sup>b</sup> ) (mg g <sup>-1</sup> )	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$Q_{\max}$ (exp <sup>b</sup> ) (mg g <sup>-1</sup> )	$k_2$ <sup>c</sup>	$R^2$
ALM	35,00	20,80	34,56	0,986	27,10	0,049	0,991
AZM	35,00	12,80	35,92	0,947	32,10	0,543	0,997

<sup>a</sup> Teórico, <sup>b</sup> Experimental, <sup>c</sup> (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>)

O processo foi melhor descrito pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem, pois apresentou o melhor coeficiente de determinação. Além disso, a capacidade máxima de adsorção foi mais próxima do valor teórico. De acordo com este modelo, o processo de remoção ocorre devido à ligação covalente existente entre os corantes (ALM e AZM) e o material adsorvente (nZVI/BC) [5]. O ajuste de pseudo-segunda ordem para ambas as moléculas é mostrado na Figura 3.15.

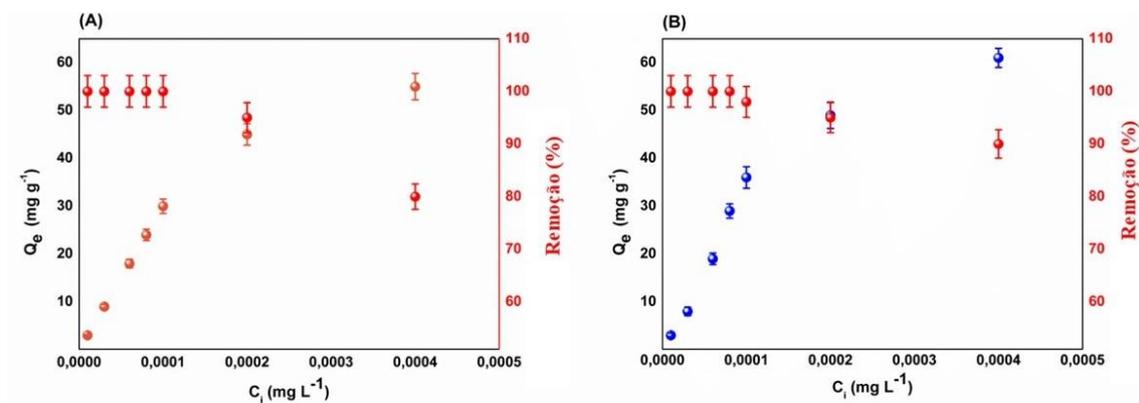


**Figura 3.15.** Ajuste linear do modelo cinético de pseudo-segunda ordem para remoção de alaranjado de metila (ALM) e azul de metileno (AZM) usando nZVI/BC.

De acordo com a Figura 3.14, o tempo de equilíbrio foi de 90 minutos e, de acordo com a Tabela 3.1, a capacidade máxima de remoção de ALM e AZM por nZVI/BC foi de 27,1 e 32,1 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente.

### 3.3.5. Estudo das isotermas

A porcentagem de remoção e a capacidade máxima adsorvida em função da concentração inicial do corante são mostradas na Figura 3.16. Como pode ser observado, a porcentagem de remoção diminui com o aumento da concentração inicial do corante, para ambos os corantes, devido à saturação do material.

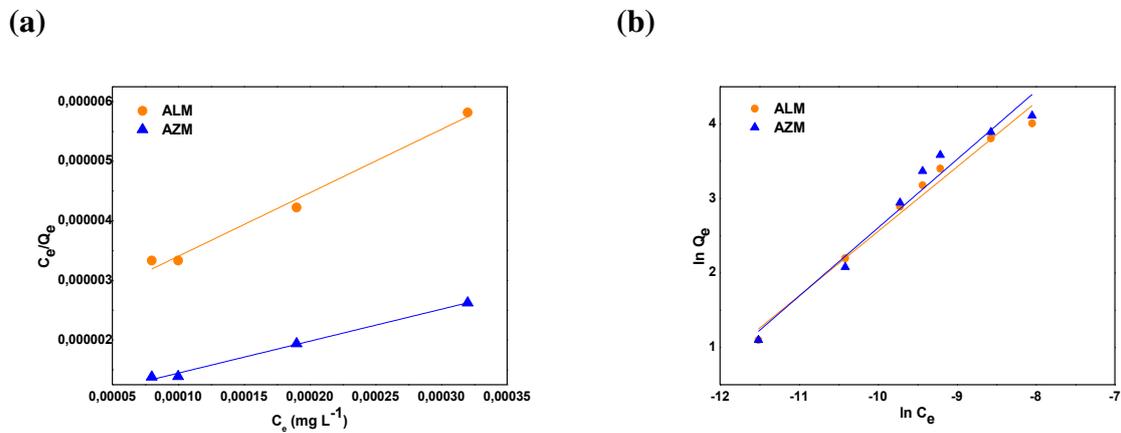


**Figura 3.16.** Quantidade de alaranjado de metila (A) e azul de metileno (B) adsorvido por nZVI/BC. Condições experimentais: dosagem de nZVI/BC = 1,0 g; Volume da solução = 100 mL; Temperatura ambiente = 25 °C; pH = 4,5 e 10,0 para ALM e AZM, respectivamente.

Por outro lado, a capacidade máxima adsorvida aumenta com o aumento da concentração do corante. Os modelos linearizados de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos dados experimentais e os parâmetros são apresentados na Tabela 3.2 (298 K) assim como os coeficientes de determinação ( $R^2$ ). As isotermas são mostradas nas Figuras 3.17.

**Tabela 3.2.** Parâmetros isotérmicos para adsorção de corantes por nZVI/BC (298 K).

Corantes	Langmuir		$R^2$	Freundlich		
	$Q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	b (L mg <sup>-1</sup> )		$k_F$ (mg g <sup>-1</sup> )	n	$R^2$
Alaranjado de metila	57,1	1,973	0,9917	35,6	2,967	0,9742
Azul de metileno	62,1	2,019	0,9927	39,2	2,726	0,9573



**Figura 3.17.** Isothermas de adsorção para ambos os corantes, alaranjado de metila (ALM) e azul de metileno (AZM) (a) modelo de Langmuir, (b) modelo de Freundlich.

Como pode ser visto na Figura 3.17, o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, pois apresentou o maior coeficiente de determinação ( $R^2$ ). Este modelo prevê que a adsorção não pode exceder um revestimento de monocamada, e todos os sítios de adsorção são equivalentes entre si. Assim, a capacidade da molécula de ser adsorvida em um sítio ativo é independente de sua ocupação em sítios vizinhos [50], [51]. Portanto, com base no modelo de adsorção proposto por Langmuir, os valores de  $Q_{\text{máx}}$  foram calculados como sendo de 57,1 e 62,1 mg g<sup>-1</sup> para ALM e AZM, respectivamente. Esses resultados foram comparados com outros materiais adsorventes relatados na literatura (Tabela 3.3).

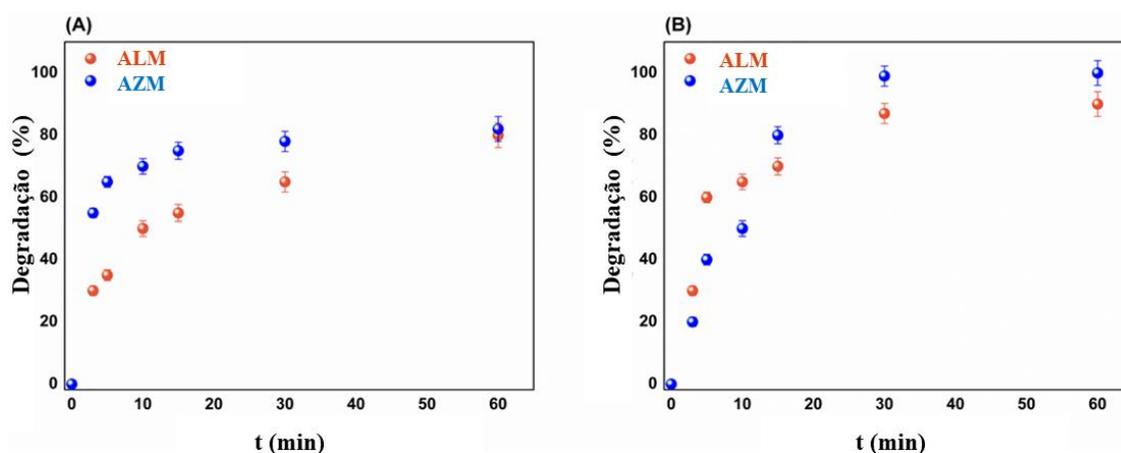
**Tabela 3.3.** Comparação entre a capacidade máxima de remoção de diferentes materiais para os corantes alaranja de metila (ALM) e azul de metileno (AZM).

Corantes	Material adsorvente	$Q_{\text{max}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	Ano/referencia
Alaranjado de metila	Ni-Co-S/CTAB nanocomposito	85,1	[12]
	Argilas egípcias	41,7	[52]
	Argila	56,4	[53]
	nZVI/BC	57,1	Neste trabalho
Azul de metileno	Zeólita	21,7	[54]
	Caulinita	72,1	[55]
	Kaolin	52,7	[56]
	nZVI/BC	62,1	Neste trabalho

### 3.3.6. Processo de remoção dos corantes de forma sequencial

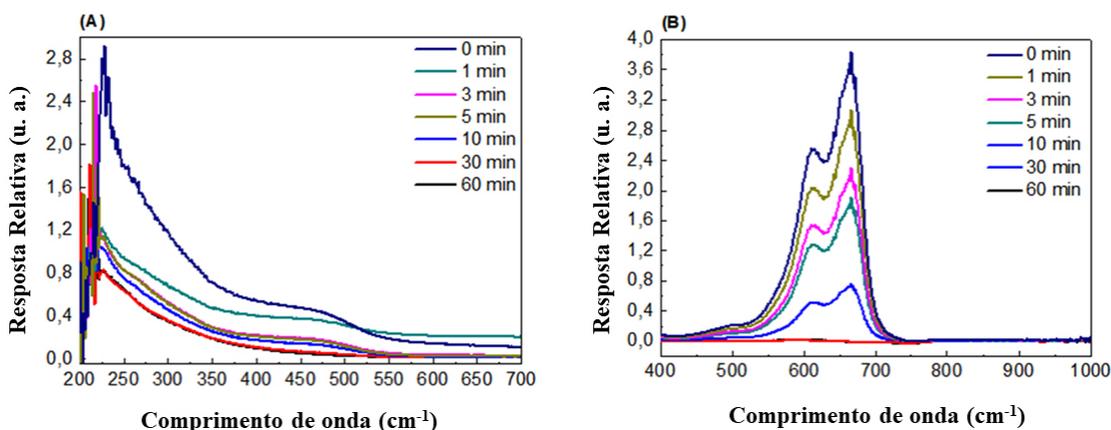
Diante dos resultados obtidos, o processo de remoção do corante, via adsorção, predominou em relação ao processo de degradação. Uma alternativa para melhorar a eficiência da degradação seria realizar este processo após a dessorção. Para tanto, foram realizados ensaios visando avaliar a eficiência de um processo sequencial de degradação de ALM e AZM. Primeiramente, foi realizada a adsorção do corante no biochar sem ferro e os resultados são mostrados na Figura 3.19(A). Em seguida, foram realizados ensaios de dessorção do corante por extração com solução de NaOH e posterior degradação do corante pelo nZVI, conforme pode ser observado na Figura 3.19(B). Os espectros de soluções dessorvidas estão na Figura 3.20.

De acordo com os dados obtidos, o processo de degradação sequencial pode ser estruturado, neste sistema, em três etapas distintas: (1) adsorção do corante no biochar, (2) dessorção do corante (dessorção de  $80 \pm 6\%$  para ambos os biochars), (3) degradação do corante por nZVI. O processo de degradação sequencial é viável para o tratamento de efluentes, pois reduz significativamente o volume a ser tratado pelas nZVI. As vantagens do uso de nZVI em comparação com partículas de tamanho micrométrico para degradação de corantes consistem em uma alta eficiência, reatividade e área de superfície [23]. Além disso, o processo de degradação sequencial tem como principal vantagem a redução do volume de efluente a ser tratado. Isso ocorre porque o corante adsorvido pode ser dessorvido em um volume de solução de extração significativamente menor. Com isso, há uma maximização da eficiência do processo, diminuindo reagentes, insumos, tempo e redução de custos operacionais.



**Figure 3.19.** (A) Remoção de alaranjado de metila (ALM) e azul de metileno (AZM) por biochar. Condições experimentais:  $C_0(\text{corante}) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; Dosagem de biochar = 1,000 g; Volume = 100,00 mL; Temperatura = 25 °C; pH 4,50. (B) Degradação de soluções dos corantes dessorvidas por nZVI. Condições experimentais:  $C_0$  (corante durante a adsorção) =

$1 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>; dosagem de nZVI = 1,000 g; Volume de solução = 100,00 mL; Temperatura ambiente = 25 °C.



**Figura 3.20.** Espectro de absorção molecular na região UV/Vis por tempo de reação de soluções dessorvidas de (A) alaranjado de metila e (B) azul de metileno. Condições experimentais:  $C_i(\text{corante}) = 1 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>; dosagem de nZVI = 1,000 g; Volume de solução = 100,00 mL; Temperatura ambiente = 25 °C; pH 4,50 para ALM e pH 10,00 para AZM.

### 3.4. CONCLUSÃO

Os dados apresentados neste capítulo fornecem evidências de que nanopartículas suportadas em biochar podem ser usadas eficientemente para remover corantes catiônicos (ALM) e aniônicos (AZM) de solução aquosa. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem melhor se ajustou aos dados experimentais. Além disso, o modelo isotérmico de Langmuir também se ajustou melhor aos dados experimentais, indicando que a reação ocorre via quimiossorção e em monocamadas. O nZVI/BC foi utilizado em diferentes ciclos. Para o ALM, a reutilização mostrou-se mais eficiente, uma vez que ocorre um processo de ativação do material no processo de recuperação por NaOH. Assim, o nZVI/BC pode ser considerado como um material adsorvente alternativo para remoção de diferentes corantes em sistemas aquosos, apresentando capacidade máxima de adsorção de 57,1 e 62,1 mg g<sup>-1</sup> para ALM e AZM, respectivamente. No entanto, o processo de adsorção é mais pronunciado do que a degradação. Para favorecer o processo de degradação, sugere-se um processo sequencial, ou seja, uma etapa de adsorção seguida de uma etapa de degradação com nZVI.

### 3.5. REFERÊNCIAS

- [1] C. Zhou *et al.*, “Adsorption of mercury(ii) with an Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic polypyrrole-graphene oxide nanocomposite,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 30, pp. 18466–18479, 2017, doi: 10.1039/c7ra01147d.
- [2] A. Arenas-sánchez, A. Rico, and M. Vighi, “Science of the Total Environment Effects of water scarcity and chemical pollution in aquatic ecosystems : State of the art,” *Sci. Total Environ.*, vol. 572, pp. 390–403, 2016, doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.07.211.
- [3] L. Wang, J. Zhang, and A. Wang, “Removal of methylene blue from aqueous solution using chitosan-g-poly(acrylic acid)/montmorillonite superadsorbent nanocomposite,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 322, no. 1–3, pp. 47–53, 2008, doi: 10.1016/j.colsurfa.2008.02.019.
- [4] C. R. Holkar, A. J. Jadhav, D. V. Pinjari, N. M. Mahamuni, and A. B. Pandit, “A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches,” *J. Environ. Manage.*, vol. 182, pp. 351–366, 2016, doi: 10.1016/j.jenvman.2016.07.090.
- [5] K. S. D. Premarathna *et al.*, “Biochar-based engineered composites for sorptive decontamination of water: A review,” *Chem. Eng. J.*, vol. 372, no. April, pp. 536–550, 2019, doi: 10.1016/j.cej.2019.04.097.
- [6] Y. Hou, G. Huang, J. Li, Q. Yang, S. Huang, and J. Cai, “Hydrothermal conversion of bamboo shoot shell to biochar: Preliminary studies of adsorption equilibrium and kinetics for rhodamine B removal,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 143, no. August, p. 104694, 2019, doi: 10.1016/j.jaap.2019.104694.
- [7] K. Aparecida *et al.*, “Adsorption studies of methylene blue and gentian violet on sugarcane bagasse modified with EDTA dianhydride ( EDTAD ) in aqueous solutions : Kinetic and equilibrium aspects,” *J. Environ. Manage.*, vol. 118, pp. 135–143, 2013, doi: 10.1016/j.jenvman.2013.01.017.
- [8] L. Yao *et al.*, “International Biodeterioration & Biodegradation Degradation of the herbicide dicamba by two sphingomonads via different O -demethylation mechanisms,” *Int. Biodeterior. Biodegradation*, vol. 104, pp. 324–332, 2015, doi: 10.1016/j.ibiod.2015.06.016.
- [9] I. Bibi *et al.*, “Biodegradation of synthetic orange G dye by *Pleurotus sojar-caju* with *Punica granatum* peel as natural mediator,” *Biocatal. Agric. Biotechnol.*, vol. 22, no. November, p. 101420, 2019, doi: 10.1016/j.bcab.2019.101420.
- [10] X. Song *et al.*, “Tetracycline degradation by persulfate activated with magnetic  $\gamma$ -

- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> catalyst: Performance, activation mechanism and degradation pathway,” *Chemosphere*, vol. 9, no. January, p. 118156, 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.125048.
- [11] C. Anushree and J. Philip, “Efficient removal of methylene blue dye using cellulose capped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanofluids prepared using oxidation-precipitation method,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 567, no. January, pp. 193–204, 2019, doi: 10.1016/j.colsurfa.2019.01.057.
- [12] A. Chowdhury, S. Kumari, A. A. Khan, and S. Hussain, “Selective removal of anionic dyes with exceptionally high adsorption capacity and removal of dichromate (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>) anion using Ni-Co-S/CTAB nanocomposites and its adsorption mechanism,” *J. Hazard. Mater.*, no. November, p. 121602, 2019, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2019.121602.
- [13] R. K. Sonwani, G. Swain, B. S. Giri, and R. S. Singh, “Bioresource Technology Biodegradation of Congo red dye in a moving bed bio film reactor : Performance evaluation and kinetic modeling,” vol. 302, no. October 2019, 2020, doi: 10.1016/j.biortech.2020.122811.
- [14] K. Vikrant *et al.*, “Bioresource Technology Recent advancements in bioremediation of dye : Current status and challenges,” *Bioresour. Technol.*, vol. 253, no. January, pp. 355–367, 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2018.01.029.
- [15] Y. Pan *et al.*, “Removal of azo dye in an up-flow membrane-less bioelectrochemical system integrated with bio-contact oxidation reactor,” *Chem. Eng. J.*, vol. 326, pp. 454–461, 2017, doi: 10.1016/j.cej.2017.05.146.
- [16] M. Zhu, L. Lee, H. Wang, and Z. Wang, “Removal of an anionic dye by adsorption / precipitation processes using alkaline white mud,” vol. 149, pp. 735–741, 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.04.037.
- [17] Y. Jin *et al.*, “Characterization of biochars derived from various spent mushroom substrates and evaluation of their adsorption performance of Cu(II) ions from aqueous solution,” *Environ. Res.*, no. October, p. 110323, 2020, doi: 10.1016/j.envres.2020.110323.
- [18] M. Ahmad *et al.*, “Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review,” *Chemosphere*, vol. 99, pp. 19–23, 2014, doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.10.071.
- [19] S. Greenough, M.-J. Dumont, and S. Prasher, “The physicochemical properties of biochar and its applicability as a filler in rubber composites: A review,” *Mater. Today Commun.*, vol. 29, no. July, p. 102912, 2021, doi: 10.1016/j.mtcomm.2021.102912.
- [20] Y. Song *et al.*, “Effects of volatile-char interactions on in situ destruction of nascent tar

- during the pyrolysis and gasification of biomass. Part I. Roles of nascent char,” *Fuel*, vol. 122, pp. 60–66, 2014, doi: 10.1016/j.fuel.2014.01.002.
- [21] A. T. F. Afolabi, P. N. Kechagiopoulos, Y. Liu, and C. Z. Li, “Kinetic features of ethanol steam reforming and decomposition using a biochar-supported Ni catalyst,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 212, no. July 2020, p. 106622, 2021, doi: 10.1016/j.fuproc.2020.106622.
- [22] N. Rezapour, B. Rasekh, S. R. Mofradnia, F. Yazdian, H. Rashedi, and Z. Tavakoli, “Molecular dynamics studies of polysaccharide carrier based on starch in dental cavities,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 121, pp. 616–624, 2019, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.10.027.
- [23] SANTOS, Felipe Sombra; YOKOYAMA, Lidia; FONSECA, Fabiana Valeria. Utilização de nanopartículas de ferro zero na degradação do corante reativo RED 243. Revista Eletrônica TECCEN, v. 9, n. 2, p. 03-12, 2016.
- [24] A. Mittal, A. Malviya, D. Kaur, J. Mittal, and L. Kurup, “Studies on the adsorption kinetics and isotherms for the removal and recovery of Methyl Orange from wastewaters using waste materials,” vol. 148, pp. 229–240, 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.02.028.
- [25] H. M. Abd El-Lateef, M. M. Khalaf Ali, and M. M. Saleh, “Adsorption and removal of cationic and anionic surfactants using zero-valent iron nanoparticles,” *J. Mol. Liq.*, vol. 268, pp. 497–505, 2018, doi: 10.1016/j.molliq.2018.07.093.
- [26] S. T. Neeli, H. Ramsurn, C. Y. Ng, Y. Wang, and J. Lu, “Removal of Cr (VI), As (V), Cu (II), and Pb (II) using cellulose biochar supported iron nanoparticles: A kinetic and mechanistic study,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 5, p. 103886, 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.103886.
- [27] S. T. Neeli and H. Ramsurn, “Synthesis and formation mechanism of iron nanoparticles in graphitized carbon matrix using biochar from biomass model compounds as a support,” *Carbon N. Y.*, vol. 134, pp. 480–490, 2018, doi: 10.1016/j.carbon.2018.03.079.
- [28] Y. Zhang *et al.*, “One-step synthesis of biochar supported nZVI composites for highly efficient activating persulfate to oxidatively degrade atrazine,” *Chem. Eng. J.*, vol. 420, no. P1, p. 129868, 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.129868.
- [29] Y. Li, B. Xing, Y. Ding, X. Han, and S. Wang, “A critical review of the production and advanced utilization of biochar via selective pyrolysis of lignocellulosic biomass,” *Bioresour. Technol.*, vol. 312, no. June, p. 123614, 2020, doi: 10.1016/j.biortech.2020.123614.

- [30] S. Mortazavian, T. Jones-Lepp, J. H. Bae, D. Chun, E. R. Bandala, and J. Moon, "Heat-treated biochar impregnated with zero-valent iron nanoparticles for organic contaminants removal from aqueous phase: Material characterizations and kinetic studies," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 76, pp. 197–214, 2019, doi: 10.1016/j.jiec.2019.03.041.
- [31] M. Tagavifar *et al.*, "Effect of pH on adsorption of anionic surfactants on limestone: Experimental study and surface complexation modeling," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 538, no. October 2017, pp. 549–558, 2018, doi: 10.1016/j.colsurfa.2017.11.050.
- [32] P. C. Bhomick, A. Supong, M. Baruah, C. Pongener, and D. Sinha, "Pine Cone biomass as an efficient precursor for the synthesis of activated biocarbon for adsorption of anionic dye from aqueous solution: Isotherm, kinetic, thermodynamic and regeneration studies," *Sustain. Chem. Pharm.*, vol. 10, no. June, pp. 41–49, 2018, doi: 10.1016/j.scp.2018.09.001.
- [33] A. H. Gedam and R. S. Dongre, "Comparative study of sponge gourd derived biochar and activated carbon for bio-sorption and desorption of Pb(II) ions," *Mater. Today Proc.*, vol. 18, pp. 887–900, 2019, doi: 10.1016/j.matpr.2019.06.521.
- [34] X. jiao CHEN, Q. mei LIN, M. Rizwan, X. rong ZHAO, and G. tong LI, "Steam explosion of crop straws improves the characteristics of biochar as a soil amendment," *J. Integr. Agric.*, vol. 18, no. 7, pp. 1486–1495, 2019, doi: 10.1016/S2095-3119(19)62573-6.
- [35] O. G. Buzykin, S. V. Ivanov, A. A. Ionin, A. A. Kotkov, and A. Y. Kozlov, "Spectroscopic detection of sulfur oxides in the aircraft wake," *J. Russ. Laser Res.*, vol. 26, no. 5, pp. 402–426, 2005, doi: 10.1007/s10946-005-0043-z.
- [36] LOPES, Renata Pereira; ASTRUC, Didier. Biochar as a support for nanocatalysts and other reagents: Recent advances and applications. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 426, p. 213585, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213585>
- [37] M. R. Ribeiro *et al.*, "Synthesis of value-added materials from the sewage sludge of cosmetics industry effluent treatment plant," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 4, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105367.
- [38] M. Kitano *et al.*, "Preparation of a sulfonated porous carbon catalyst with high specific surface area," *Catal. Letters*, vol. 131, no. 1–2, pp. 242–249, 2009, doi: 10.1007/s10562-009-0062-4.
- [39] T. Guimarães, A. F. De Oliveira, R. P. Lopes, and A. P. De Carvalho Teixeira, "Biochars obtained from arabica coffee husks by a pyrolysis process: Characterization and

- application in Fe(ii) removal in aqueous systems,” *New J. Chem.*, vol. 44, no. 8, pp. 3310–3322, 2020, doi: 10.1039/c9nj04144c.
- [40] Z. Kwoczynski, “Characterization of biomass wastes and its possibility of agriculture utilization due to biochar production by torrefaction process,” vol. 280, 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.124302.
- [41] P. A. da S. Veiga *et al.*, “Production of high-performance biochar using a simple and low-cost method: Optimization of pyrolysis parameters and evaluation for water treatment,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 148, no. February, p. 104823, 2020, doi: 10.1016/j.jaap.2020.104823.
- [42] Y. Feng *et al.*, “Distribution and speciation of iron in Fe-modified biochars and its application in removal of As ( V ), As ( III ), Cr ( VI ), and Hg ( II ): An X-ray absorption study,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 384, no. May 2019, p. 121342, 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121342.
- [43] D. A. Renata P. Lopes, Tiago Guimarães, “Short report,” *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 32, no. 8, pp. 1680–1686, 2021, doi: 10.1080/0013188950370108.
- [44] S. S. Brum, M. L. Bianchi, V. Liane, M. Gonçalves, M. César, and C. A. De Oliveira, “Artigo,” vol. 31, no. 5, pp. 1048–1052, 2008.
- [45] Q. Ma, W. Chen, Z. Jin, L. Chen, Q. Zhou, and X. Jiang, “One-step synthesis of microporous nitrogen-doped biochar for efficient removal of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S,” *Fuel*, vol. 289, no. November 2020, p. 119932, 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2020.119932.
- [46] I. Ali, O. M. L. Alharbi, Z. A. Alothman, and A. Alwarthan, “Facile and eco-friendly synthesis of functionalized iron nanoparticles for cyanazine removal in water,” *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 171, no. July, pp. 606–613, 2018, doi: 10.1016/j.colsurfb.2018.07.071.
- [47] W. J. Liu, T. T. Qian, and H. Jiang, “Bimetallic Fe nanoparticles: Recent advances in synthesis and application in catalytic elimination of environmental pollutants,” *Chem. Eng. J.*, vol. 236, pp. 448–463, 2014, doi: 10.1016/j.cej.2013.10.062.
- [48] MARSH, Harry *et al.* Formation of active carbons from cokes using potassium hydroxide. *Carbon*, v. 22, n. 6, p. 603-611, 1984. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(84\)90096-4](https://doi.org/10.1016/0008-6223(84)90096-4)
- [49] F. A. Dawodu, O. Ayodele, J. Xin, S. Zhang, and D. Yan, “Effective conversion of non-edible oil with high free fatty acid into biodiesel by sulphonated carbon catalyst,” *Appl. Energy*, vol. 114, pp. 819–826, 2014, doi: 10.1016/j.apenergy.2013.10.004.
- [50] A. Gupta and C. Balomajumder, “Simultaneous adsorption of Cr(VI) and phenol onto

- tea waste biomass from binary mixture: Multicomponent adsorption, thermodynamic and kinetic study,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 2, pp. 785–796, 2015, doi: 10.1016/j.jece.2015.03.003.
- [51] N. Gupta and R. Sen, “Kinetic and equilibrium modelling of Cu (II) adsorption from aqueous solution by chemically modified Groundnut husk (*Arachis hypogaea*),” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 5, pp. 4274–4281, 2017, doi: 10.1016/j.jece.2017.07.048.
- [52] A. M. Zayed, M. S. M. Abdel, E. A. Mohamed, and M. Sillanpää, “Applied Clay Science Insights on the role of organic matters of some Egyptian clays in methyl orange adsorption : Isotherm and kinetic studies,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 166, no. July, pp. 49–60, 2018, doi: 10.1016/j.clay.2018.09.013.
- [53] D. Neto, João Fernandes et al. Processo de adsorção dos corantes alaranjado de metila e rodamina B por argilas esmectíticas da Paraíba, in natura e modificadas. 2015.
- [54] S. Wang and Z. H. Zhu, “Characterisation and environmental application of an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution,” vol. 136, pp. 946–952, 2006, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.01.038.
- [55] O. Silze Pires; S. Weber Lara Lima da; V. Rúbia Ribeiro. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. *Cerâmica*, v. 59, n. 350, p. 338-344, 2013.
- [56] L. Belkhiri, J. Bollinger, A. Bouzaza, and A. Assadi, “Applied Clay Science Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin : Kinetic and equilibrium studies,” vol. 153, no. December 2017, pp. 38–45, 2018, doi: 10.1016/j.clay.2017.11.034.

**CAPÍTULO 4: Degradação do dicamba por processo Fenton-*like* empregando  
compósito de ferro suportado em biochar**

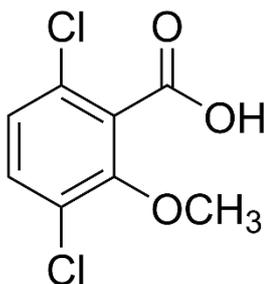
## RESUMO

Neste capítulo, um compósito ferro/biochar foi avaliado como catalisador para a degradação do herbicida dicamba por processo heterogêneo tipo Fenton-*like*. O biochar foi produzido a partir da pirólise da palha do café arábica (*Coffea arabica*). Após adsorção de Fe(II) pelo biochar, o material foi submetido à redução química, via borohidreto, produzindo um compósito de nanopartículas de ferro de valência zero e biochar (BIO-Fe). O material foi caracterizado por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Raios X, Espectroscopia de Espalhamento Raman, Análise de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio, entre outras técnicas. O BIOFe é um material heterogêneo, e os principais elementos constituintes são carbono (C), oxigênio (O), silício (Si), enxofre (S) e ferro (Fe). A degradação da dicamba foi monitorada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) e ensaios biológicos utilizando feijão (*Phaseolus vulgaris*) como espécie indicadora foram realizados. Os percentuais de degradação (na concentração inicial de 250 mg L<sup>-1</sup>) foram de 85 e 95% na dosagem de 3,0 e 5,0 g de BIOFe, respectivamente, em um sistema estabilizado com sal de alumínio. As soluções degradadas pelo processo Fenton-*like* foram submetidas a ensaios biológicos e os níveis de intoxicação foram avaliados aos 7 e 14 dias após a aplicação (DAA), mostrando que o BIO-Fe tem potencial para ser utilizado na degradação da dicamba por processos Fenton-*like* em sistemas aquosos de forma rápida e eficiente.

**Palavras chave:** Biomassa, Processos Oxidativos Avançados, ensaio biológico (*Phaseolus vulgaris*), herbicidas, água residual, adsorção/degradação.

#### 4.1. INTRODUÇÃO

O dicamba ou ácido 3,6-dicloro-2-metoxibenzoico, é um herbicida clorobenzoico, amplamente utilizado em todo o mundo para o controle de plantas daninhas em lavouras de grãos, pastagens e áreas não cultivadas [1]. Esta aplicação significativa é devido à sua alta eficiência e baixo custo. Recentemente, a Monsanto Company desenvolveu soja e algodão geneticamente modificados (GM) resistentes ao dicamba. Como essas culturas GM são plantadas em grande escala, espera-se que o uso de dicamba aumente significativamente [2]. O dicamba ( $C_8H_6Cl_2O_3$ ) (Figura 4.1) tem massa molar de 221,04 g/mol, pKa 1,87 e é um produto químico de grande preocupação ambiental devido à sua alta solubilidade em água, estabilidade e mobilidade em sistemas aquáticos [3]. Portanto, nos últimos anos, tem havido um crescente desenvolvimento de processos que garantem sua completa degradação em sistemas aquosos [4].



**Figura 4.1.** Estrutura molecular do dicamba.

Durante a aplicação, o volume de calda contendo agrotóxicos deve ser devidamente calculado para evitar grandes excedentes ao final do processo. O residual no tanque do pulverizador deve ser diluído em água e aplicado nas bordas das áreas tratadas ou nas vias [5]. No entanto, no caso do herbicida, a sua dispersão sobre áreas tratadas pode causar sérios problemas ambientais. O dicamba é altamente tóxico para culturas de folhas largas sensíveis, como feijão, por exemplo [6]. O uso de doses de herbicidas além das recomendadas pode estar associado ao aparecimento de plantas daninhas resistentes. Portanto, o desenvolvimento de processos de degradação de dicamba diretamente no tanque de pulverização pode ser uma importante ferramenta para evitar tais problemas.

Os processos que governam o destino da maioria dos contaminantes orgânicos na matriz do solo incluem adsorção-dessorção, degradação química e biológica, volatilização e transporte [7]. A infiltração de compostos halogenados em águas subterrâneas tem gerado considerável interesse nos últimos anos, uma vez que muitos desses contaminantes podem ser degradados por reações de descloração [2]. Nesse sentido, uma tecnologia que vem se destacando é a

utilização de metais de valência zero para remediar águas superficiais e subterrâneas contaminadas com diferentes compostos orgânicos [8]. No entanto, uma desvantagem do uso desses materiais em sistemas aquosos consiste na lixiviação dos metais. Assim, o uso do biochar como suporte pode prevenir essa lixiviação, além de permitir uma melhor dispersão das nanopartículas e reaproveitamento desses materiais. Além disso, metais de valência zero podem ser usados na oxidação do contaminante, por processos oxidativos avançados, como a reação de Fenton [9], e os processos baseados em radicais sulfato ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) [10].

Os processos Fenton (Eq. 4.1) são caracterizados pela produção de radicais hidroxil ( $\text{HO}^{\cdot}$ ) a partir da reação do catalisador de ferro (II) e peróxido de hidrogênio. Tais processos são muito eficientes na degradação de diferentes contaminantes como, por exemplo, compostos farmacêuticos [11] e herbicidas [12]. Entretanto, os processos do tipo Fenton-like consistem na geração de ( $\text{HO}^{\cdot}$ ) por outras espécies de ferro ( $\text{Fe}^0$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ ) [13], ou mesmo outro metal, como o cobre e zinco [16], por exemplo. Entre as principais vantagens do processo Fenton (Eq. 4.1-4.2) está sua alta eficiência de degradação [17], que pode ser ainda melhorada pela incorporação de radiação (ultravioleta ou visível) [18].



Processos do tipo Fenton-like são capazes de oxidar e mineralizar um grande número de moléculas orgânicas, produzindo principalmente  $\text{CO}_2$  e íons inorgânicos [9]. O mecanismo de oxidação de hidrocarbonetos catalisado por radicais hidroxila é descrito nas Eqs. 4.3-4.6 [19]. Como pode ser visto, a oxidação dos compostos orgânicos é iniciada pelo radical hidroxil ( $\text{HO}^{\cdot}$ ), formando radicais  $\text{R}^{\cdot}$  que são altamente reativos e, também, podem ser oxidados [20].



Diante do exposto, o objetivo deste capítulo foi avaliar a degradação do dicamba (produto comercial) por nanopartículas de ferro suportadas em biochar derivado da palha de

café (BIO-Fe) via processo Fenton-*like*, visando desenvolver uma tecnologia capaz de degradar o herbicida residual dos tanques de pulverização.

## 4.2. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.2.1. Reagentes e soluções

Todos os padrões e reagentes utilizados são de grau analítico. O borohidreto de sódio (98,0%) (CAS 16940-66-2) foi adquirido da Sigma-Aldrich. O sulfato ferroso heptahidratado (CAS 7782-63-0), o hidróxido de sódio (NaOH) (CAS 1310-73-2), o ácido clorídrico (HCl) (CAS 7647-01-10), o peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (CAS 7722-84 -1), o persulfato de sódio (CAS 7775-27-1) e o sulfato de alumínio (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.16H<sub>2</sub>O (CAS10043-01-3) foram adquiridos da Vetec. Todas as soluções foram preparadas com água purificada tipo 1, que foi obtida pelo sistema Milli-Q® (Millipore, Bedford, MA, EUA).

### 4.2.2. Preparo do BIO-Fe

O biochar utilizado como suporte para nanopartículas de ferro foi produzido a partir de palha de café arábica (*Coffea arabica*), cuja metodologia e resultados de caracterização foram descritos no Capítulo 3. Em geral, a palha de café foi pirolisada sob atmosfera inerte a 350 °C, com rampa de 10 °C min<sup>-1</sup> e tempo de residência de 3h. Este biochar (BIO350) foi caracterizado e utilizado como adsorvente de Fe(II).

50,0 mL de etanol:água (4:1, v/v) foram adicionados a 10 g de BIO350, e o sistema foi agitado por 30 min em uma mesa agitadora a 3000 rpm. Em seguida, 100,00 mL de solução de borohidreto de sódio (1,08 mol L<sup>-1</sup>) foi adicionado ao sistema a ~0,1 mL s<sup>-1</sup> sob agitação constante. O sistema contendo o material sólido (BIO-Fe) foi filtrado a vácuo e, em seguida, submetido a quatro etapas de lavagem, a primeira com 50 mL de água Milli-Q e as demais com 50 mL de etanol cada. O BIO-Fe foi seco em rota evaporadora por 3 h e armazenado sob refrigeração a -20 °C.

### 4.2.3. Caracterização do BIO-Fe

Os grupos funcionais do BIO-Fe foram analisados por espectroscopia no infravermelho (FTIR) em um instrumento Bruker VERTEX 70 usando o método Attenuated Total Reflectance (ATR) na faixa de 350-4000 cm<sup>-1</sup>. A difração de raios-X foi realizada em um sistema de difração D8-Discover, sendo que a fase cristalina foi identificada comparando o ângulo de Bragg,

espaçamento entre camadas, intensidade relativa dos picos de difração e posição do pico de Bragg com arquivos padrão JCPDS.

A morfologia da superfície e a análise elementar do BIO-Fe foram realizadas em Microscópio Eletrônico de Varredura (marca JEOL, modelo JSM-6010LA). Este microscópio tem resolução de 4 nm (com feixe de 20 kV), ampliação de 8X a 300.000X e voltagem de aceleração de 500 V a 20 kV. Pistola de elétrons com filamento de tungstênio pré-centrado. Detector Everhart-Thornley para geração de imagens de elétrons secundários e detector de estado sólido para elétrons retroespalhados com topografia, composição e contraste de sombreamento variáveis.

A espectroscopia Raman foi realizada em um espectrômetro micro-Raman (Renishaw InVia) equipado com um Nd-YAG Ia ( $\lambda_0 = 514$  nm) e uma lente objetiva de 50x (Olympus B x 41), e o tempo de aquisição do espectro Raman para cada amostra foi definido como 10s. A área superficial e a estrutura porosa do BIO-Fe foram determinadas por isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> utilizando um Quantachrome Instruments, modelo Nova 1200e.

#### 4.2.4. Processos de degradação do Dicamba

Os processos de degradação da dicamba foram realizados em três etapas distintas, sob agitação constante e temperatura ambiente (25 °C).

1. Na primeira etapa, foram utilizados 100,00 mL de solução padrão de dicamba ou produto comercial (25 mg L<sup>-1</sup>, pH inicial de 3,20 e BIO350/BIO-Fe = 1,000 g).
2. Na segunda etapa, foram utilizados 100,00 mL do produto comercial (25 ou 250 mg L<sup>-1</sup>, pH inicial de 3,20 e BIO-Fe = 1,000 g).
3. Na terceira etapa foi utilizado o produto comercial (volume de 500,00 mL, 250 mg L<sup>-1</sup>, pH inicial de 3,20) e além do compósito (BIO-Fe), 0,50 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30% v/v) e 0,500 g de sulfato de alumínio (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) foram adicionados ao sistema, para duas quantidades de BIO-Fe, 3,000 g (BIO-Fe3g) e 5g (BIO-Fe5g).

O ajuste do pH do sistema para 3,20 foi realizado com soluções de HCl ou NaOH (ambos a 0,100 mol L<sup>-1</sup>). Os frascos foram selados com parafilme e agitados em agitador orbital a 25 ± 2°C. O pH da solução foi monitorado durante a reação. Após 24 h de reação, uma alíquota de 2 mL foi filtrada em membrana de acetato de celulose (0,45 µm de poro e 13 mm de diâmetro) e analisada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC). Os ensaios foram realizados em triplicada.

O sistema HPLC utilizado foi um controlador de sistema Shimadzu modelo SCL-10A VP (Kyoto, Japão), equipado com bomba LC-10AD VP, detector UV SPD-10A VP, centro de controle SCL-10A VP e injetor Rheodyne (volume de injeção 30  $\mu\text{L}$ ). As condições de operação de HPLC foram: coluna C18, Keystone NA (Keystone Scientific, Bellefonte, PA); temperatura do forno 35 °C, fase móvel de acetonitrila: H<sub>2</sub>O (3:7 v/v) com 0,01% CH<sub>3</sub>COOH em modo isocrático; vazão de 1,0 mL min<sup>-1</sup> e quantificação em 275 nm usando um detector de matriz de fotodiodos.

#### 4.2.5. Avaliação das espécies responsáveis pela degradação do dicamba

Para avaliar as espécies responsáveis pela degradação da dicamba, foram realizados ensaios utilizando 100,00 mL de solução comercial de dicamba (50 mg L<sup>-1</sup>), 1,00 mL de peróxido de hidrogênio (1,00 mol L<sup>-1</sup>) e 0,500 g de BIO-Fe, sob agitação constante, e temperatura ambiente (25 °C).

Os inibidores utilizados foram álcool terc-butílico (TBA, 10 mM), *p*-benzoquinona (*p*-BQ, 10 mM) ou álcool furfúrico (FFA, 10 mM), para capturar radicais hidroxil ( $\cdot\text{OH}$ ), radicais superóxido ( $\cdot\text{O}_2^-$ ) e oxigênio singlete ( $^1\text{O}_2$ ), respectivamente. As soluções dos inibidores foram preparadas no momento do ensaio. Assim, 1,00 mL de cada solução de inibidor (10 mmol/L) foi adicionado à solução de dicamba imediatamente antes do início da reação.

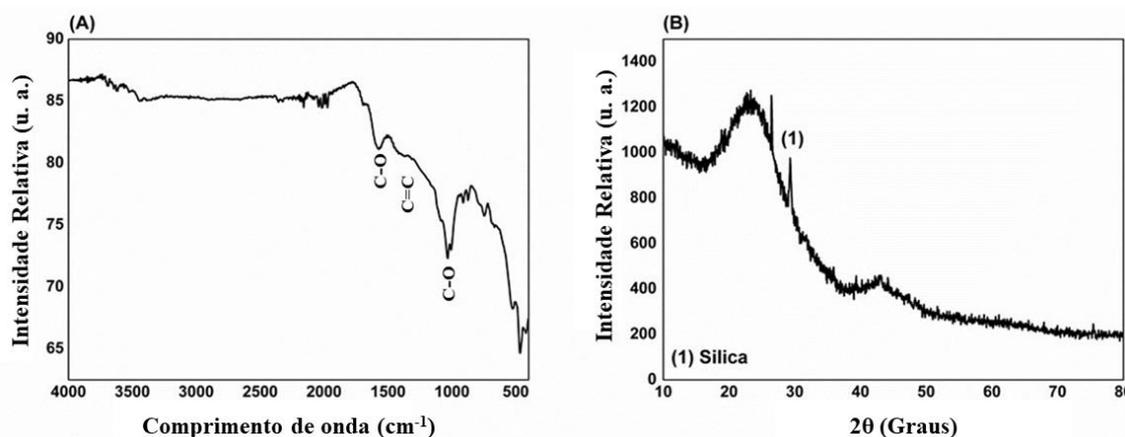
#### 4.2.6. Ensaio biológico

No ensaio biológico com a espécie indicadora de feijão (*Phaseolus vulgaris*), três sementes foram semeadas em vasos plásticos de 0,33 dm<sup>3</sup> preenchidos com Latossolo Amarelo. Após a emergência das plantas, as plantas foram desbastadas, deixando-se duas plantas por vaso. Quando as plantas de feijão atingiram o estágio fisiológico V3, 500 mL de: (1) dicamba comercial a 250 mg L<sup>-1</sup>; (2) soluções degradadas pelo processo Fenton-like, cuja concentração inicial do dicamba comercial era de 250 mg L<sup>-1</sup> e as doses do BIO-Fe foram de 3,00 e 5,00 g; (3) água potável (controle) foram aplicadas nos diferentes vasos. A aplicação foi feita com o auxílio de um pulverizador pressurizado de CO<sub>2</sub>, equipado com duas pontas TT 11002, espaçadas de 0,50 m, mantidas a pressão de 25 lb pol<sup>-2</sup> e volume de calda de 200 L ha<sup>-1</sup>. Aos 7 e 14 dias após a aplicação (DAA), notas de intoxicação foram atribuídos às plantas de feijão, sendo zero para ausência de sintomas e 100 para morte das plantas.

### 4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.3.1. Caracterização do BIO-Fe

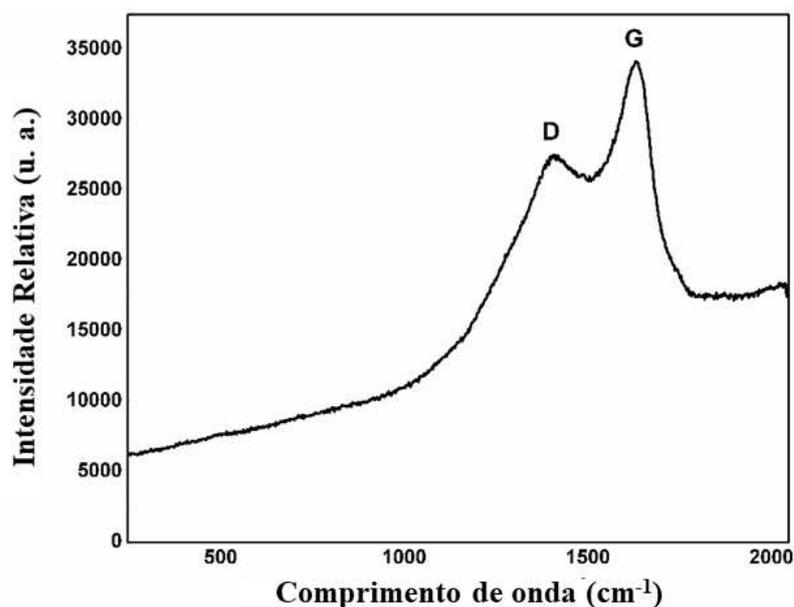
A caracterização do BIO-Fe fornece informações sobre a composição química do material, sendo bastante útil no entendimento dos processos que ocorrem durante a produção do material. Os resultados de FTIR obtidos são mostrados na Figura 4.2(A). É possível observar os principais grupos funcionais presentes na superfície do BIO-Fe. A banda em  $1036\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída a vibrações de alongamento CO de grupos aromáticos, enquanto a banda em  $1348\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída estiramentos de ligação C=C [26] e a banda em  $1632\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuídas ao estiramento de CO dos grupos COOH [27]. Essas bandas são comuns em materiais carbonáceos provenientes de biomassa [28].



**Figura 4.2.** (A) Espectros de FTIR e (B) difratograma de raios X para BIO-Fe.

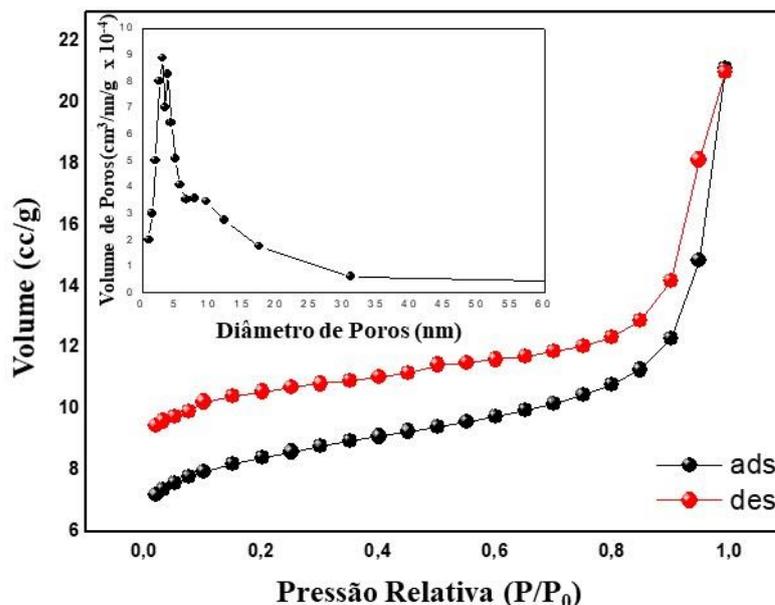
O difratograma obtido para BIO-Fe, Figura 4.2(B), indicou uma estrutura de carbono amorfo ( $2\theta = 15\text{-}35^\circ$ ) [26], [28] com um pico referente à sílica cristalizada ( $2\theta = 30^\circ$ ) [29]. Esses resultados são semelhantes a outros trabalhos descritos na literatura, que utilizaram o biochar como suporte e/ou como remediador ambiental. Liu et al. (2017) usaram biochar derivado de cascas de amendoim para adsorção de cloridrato de doxiciclina. Segundo os autores, a caracterização por raios X mostrou um pico prolongado em  $2\theta=15\text{-}35^\circ$  [30]. Yin et. al. (2018) também observaram um pico em  $2\theta = 30^\circ$  que foi atribuído à sílica cristalizada. Segundo os autores, o biochar foi produzido a partir da casca do álamo e utilizado para adsorção de nitrato e fosfatos [31]. A presença de ferro não pôde ser observada por FTIR e/ou XRD (Figuras 2A-B). De acordo com Chen et al. (2017), esse resultado pode ser atribuído à baixa concentração de ferro na amostra de BIO-Fe [32].

Por espectroscopia Raman (Figura 4.3) é possível observar a banda **D** em  $1359\text{ cm}^{-1}$ , referente ao carbono amorfo, e uma banda **G** em  $1580\text{ cm}^{-1}$ , atribuído a estruturas de carbono grafítico [24]. As bandas **D** e **G** são atribuídas a modos vibracionais de carbono  $\text{sp}^2$ . A razão de intensidade das bandas **D** e **G**, ou seja,  $I_D/I_G$ , indica o grau de desordem estrutural dos materiais grafíticos, e o BIO-Fe apresentou  $I_D/I_G$  de 0,93, típico para materiais com algum grau de desordem [33]. Resultados semelhantes foram encontrados por Zhou et al. (2020) que encontraram  $I_D/I_G$  de 0,928 para biochar de osso (bonecar). Segundo os autores, o material pode carregar bordas defeituosas contendo oxigênio ou hidrogênio na superfície [34].



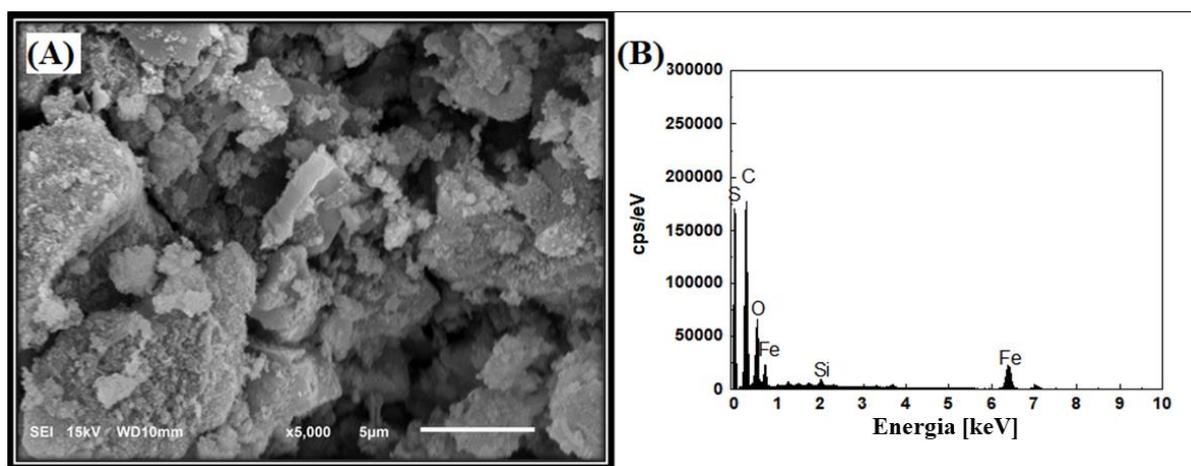
**Figura 4.3.** Espectro Raman do BIOFe.

A isoterma de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  foi realizada para BIO-Fe, e o resultado é mostrado nas Figuras 4.4. Conforme mostrado na Figura 4.4, a distribuição do tamanho dos mesoporos é predominantemente na faixa de 1-5 nm e, de acordo com a classificação IUPAC, o BIO-Fe exibe uma isoterma intermediária do tipo I e II da International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), associada a uma combinação de estruturas microporosas-mesoporosas [35]. A área de superfície específica do BIO-Fe é de aproximadamente  $1,5\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ . Irfan et al. (2016) encontraram áreas superficiais específicas de 2,1, 7,03 e  $5,2\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  para biomassa de halófito (*Achnatherum splendens L.*), biochar produzido a 300 e 700 °C, respectivamente, mostrando que a temperatura de pirólise também influencia as características do biochar produzido [36].



**Figura 4.4.** Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> e (Insert) Distribuição de poros do BIO-Fe.

A imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura do BIO-Fe é mostrada na Figura 4.5(A), na qual pode ser observada uma superfície heterogênea. Resultados semelhantes são descritos na literatura [37], [38]. Pelo mapeamento químico, Figura 4.5(B), é possível observar que os principais elementos presentes no BIO-Fe são carbono (C), oxigênio (O), silício (Si), enxofre (S) e ferro (Fe). A presença de ferro corrobora a hipótese de que a incorporação das nanopartículas no biochar foi efetiva. A presença do silício pode ser explicada porque estava presente na composição da palha do café, e foi cristalizado durante o processo de pirólise, como relatado no Capítulo 2.

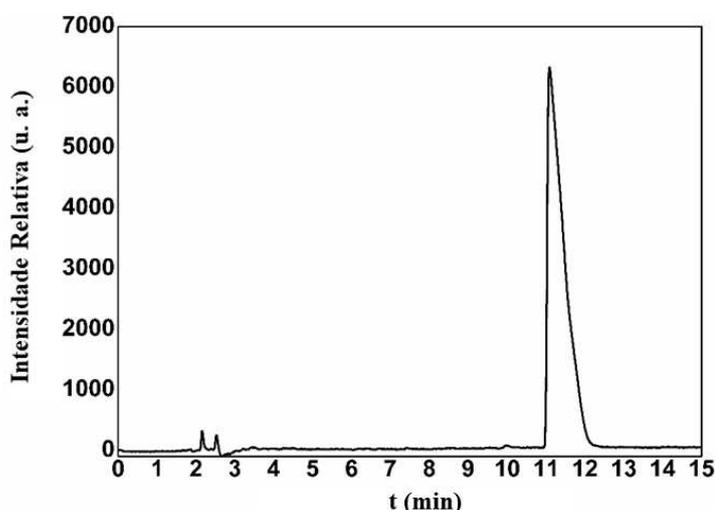


**Figura 4.5.** (A) Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e (B) mapeamento químico (EDS) de BIO-Fe.

O BIO-Fe produzido foi utilizado para os ensaios de degradação de dicamba, principalmente, por apresentar características desejáveis para a realização de uma degradação do tipo *Fenton-like*, como a presença de nanopartículas de ferro [39]. Além disso, o BIO-Fe pode ser utilizado como catalisador heterogêneo [40], permitindo seu reaproveitamento [41] e evitando a lixiviação do ferro à solução [42].

#### 4.3.2. Processo de degradação do Dicamba

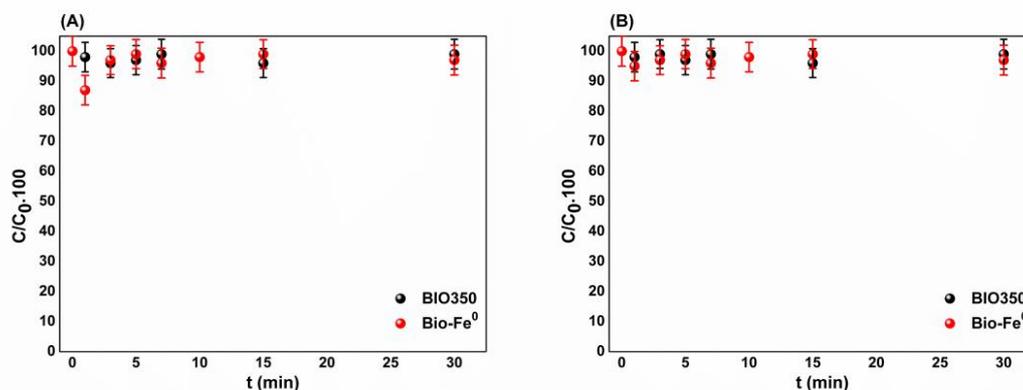
Primeiramente, as condições cromatográficas foram selecionadas e o cromatograma da solução padrão de dicamba é mostrado na Figura 4.6, cujo tempo de retenção foi próximo a 11 min.



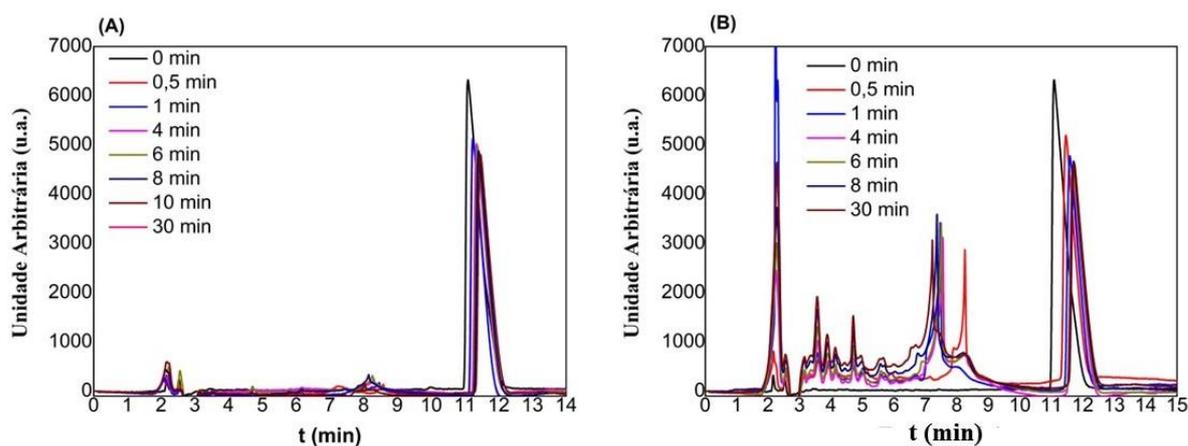
**Figura 4.6.** Cromatograma de dicamba padrão (50 mg/L). Condições de análise: coluna C18, Keystone NA (Keystone Scientific, Bellefonte, PA), fase móvel de (v/v) 30% acetonitrila/70% H<sub>2</sub>O com 0,01% CH<sub>3</sub>COOH e vazão de 1,0 ml/min, com quantificação em 275 nm.

Logo em seguida, foram realizados ensaios controle, nos quais o biochar da palha de café (BIO350) e o BIO-Fe foram usados e os resultados são mostrados na Figura 4.7(A) e Figura 4.7(B). Os cromatogramas das amostras coletadas no ensaio de degradação são mostrados na Figura 4.8. Como pode ser visto na Figura 4.7(A), a diminuição na concentração de dicamba não foi significativa para ambos os materiais, sendo inferior a 10%. O uso de ferro para degradação de dicamba foi relatado por Yahia et al. (2017), mas, segundo os autores, a reação é muito lenta e com baixa eficiência de degradação [43]. Como pode ser visto na Figura 4.7(B), a eficiência de degradação também permaneceu baixa (<10%) para o produto comercial. Como os resultados foram semelhantes para o padrão analítico e o produto comercial, os experimentos

a seguir foram realizados com o produto comercial, visando simular uma situação real de campo, e porque o padrão analítico é relativamente mais caro que o produto comercial.



**Figura 4.7.** Remoção de padrão analítico (A) e produto comercial (B) do dicamba por BIO350 e BIO-Fe. Condições: 100,00 mL;  $C_i = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ; BIO350/BIO-Fe = 1,000 g; pH = 3,20.

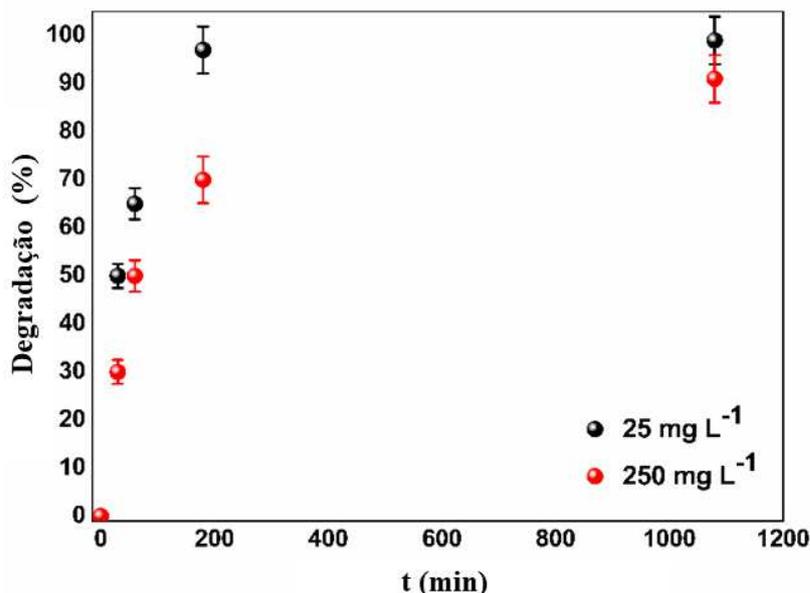


**Figura 4.8.** Cromatograma de degradação de (A) padrão analítico e (B) dicamba comercial por BIO350 e BIOFe. Condições: 100,00 mL;  $C_i = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ; BIO350/BIO-Fe = 1,000 g; pH = 3,20.

Assim, na segunda etapa, novos ensaios foram realizados utilizando o produto comercial na concentração inicial de dicamba de 25 e 250  $\text{mg L}^{-1}$ , no qual foram adicionados peróxido de hidrogênio e sal de alumínio à reação. Os resultados são mostrados na Figura 4.9, e os cromatogramas são mostrados na Figura 4.10. Foram realizados ensaio sem a presença do sal de alumínio, porém a degradação não foi efetiva (<5%).

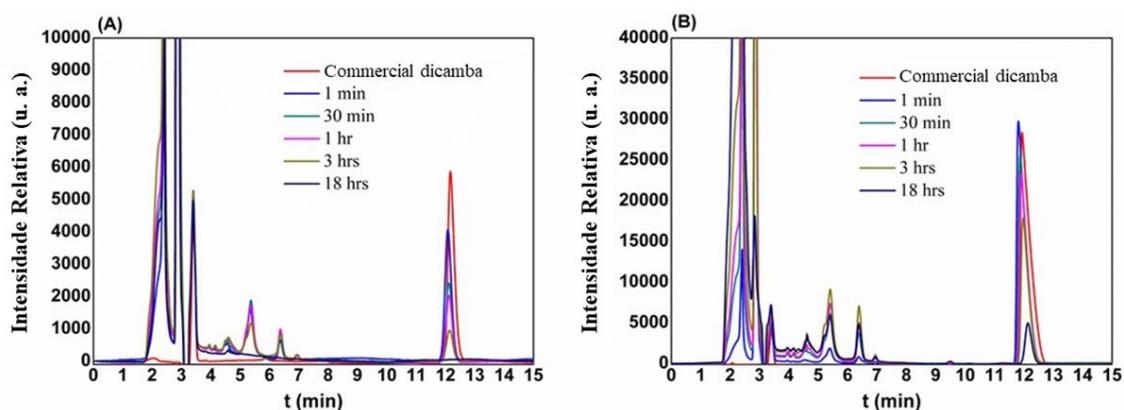
Como pode ser visto na Figura 4.9, a degradação da dicamba pela reação do tipo Fenton-like na presença de sal de alumínio foi efetiva. A degradação atingiu cerca de 100% para ambas as concentrações, ou seja, 25 e 250  $\text{mg/L}$ . O radical hidroxil é um forte agente oxidante não seletivo que reage com orgânicos, originando derivados desidrogenados ou hidroxilados, até sua mineralização. Por exemplo, Pignatello (1992) relatou a degradação completa de uma

solução de 2,4-D (0,1 mM) em pH 3,0 através de ácido oxálico usando  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}/\text{UV}$  [44].

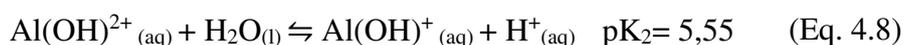
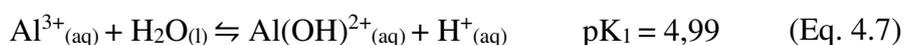


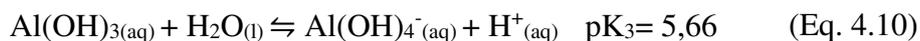
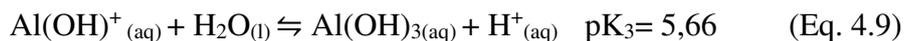
**Figura 4.9.** Remoção de dicamba comercial. Condições experimentais: BIO-Fe=1,000 g; 1,00 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  1,000 mmol  $\text{L}^{-1}$ ; 1,00 mL de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  1,000 mol  $\text{L}^{-1}$  V de 100,00 mL.

Segundo Machado (2004), espécies de alumínio podem favorecer a reação, contribuindo para que o pH da solução permaneça ácido, conforme mostrado na Eq. 4.7-4.10, evitando a precipitação de ferro [1]. Outro ponto a ser destacado é a possível melhora na eficiência da reação, atuando na descloração do dicamba e na formação de radicais hidroxil [45].

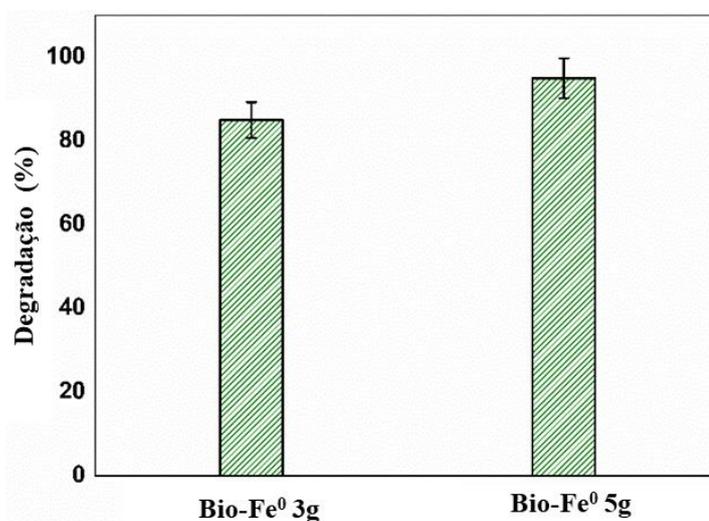


**Figura 4.10.** Cromatograma das condições de degradação de dicamba (A): 100,00 mL;  $C_i = 25$  mg/L; Bio-Fe=1,000 g;  $\text{H}_2\text{O}_2$  1,00 mmol  $\text{L}^{-1}$ ;  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 0,100$  g e (B) condições: 100,00 mL;  $C_i = 250$  mg/L; Bio-Fe=3,00 g;  $\text{H}_2\text{O}_2$  3 mmol  $\text{L}^{-1}$ ;  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 0,500$  g.

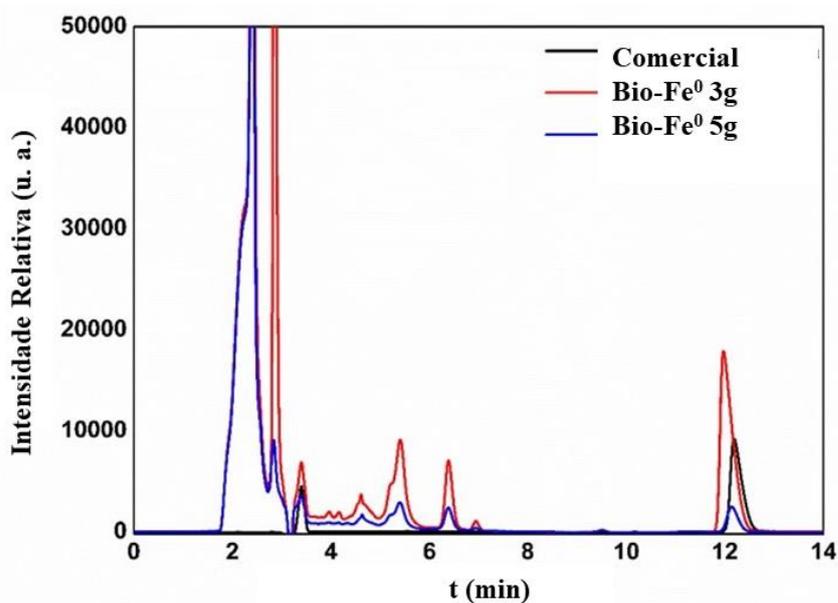




Visando aproximar as condições de campo, na terceira etapa, novos estudos foram realizados, empregando 500 mL do produto comercial dicamba ( $250 \text{ mg L}^{-1}$ ) e duas doses de BIO-Fe. Essa concentração foi escolhida por ser próxima à encontrada em tanques de pulverização, enquanto o volume (500 mL) foi selecionado devido à demanda de um pouco mais de volume para aplicação nas plantas indicadoras com o pulverizador. Os resultados são mostrados na Figura 4.11, com os cromatogramas de degradação mostrados na Figura 4.12.



**Figura 4.11.** Remoção de dicamba comercial. Condições; 500,00 ml;  $C_i = 250 \text{ mg/L}$ ; BIO-Fe=3,000 e 5,000 g; 1,00 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$   $3 \text{ mmol L}^{-1}$ ; 1,00 mL  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $25^\circ \text{C}$  e 5 horas de reação.

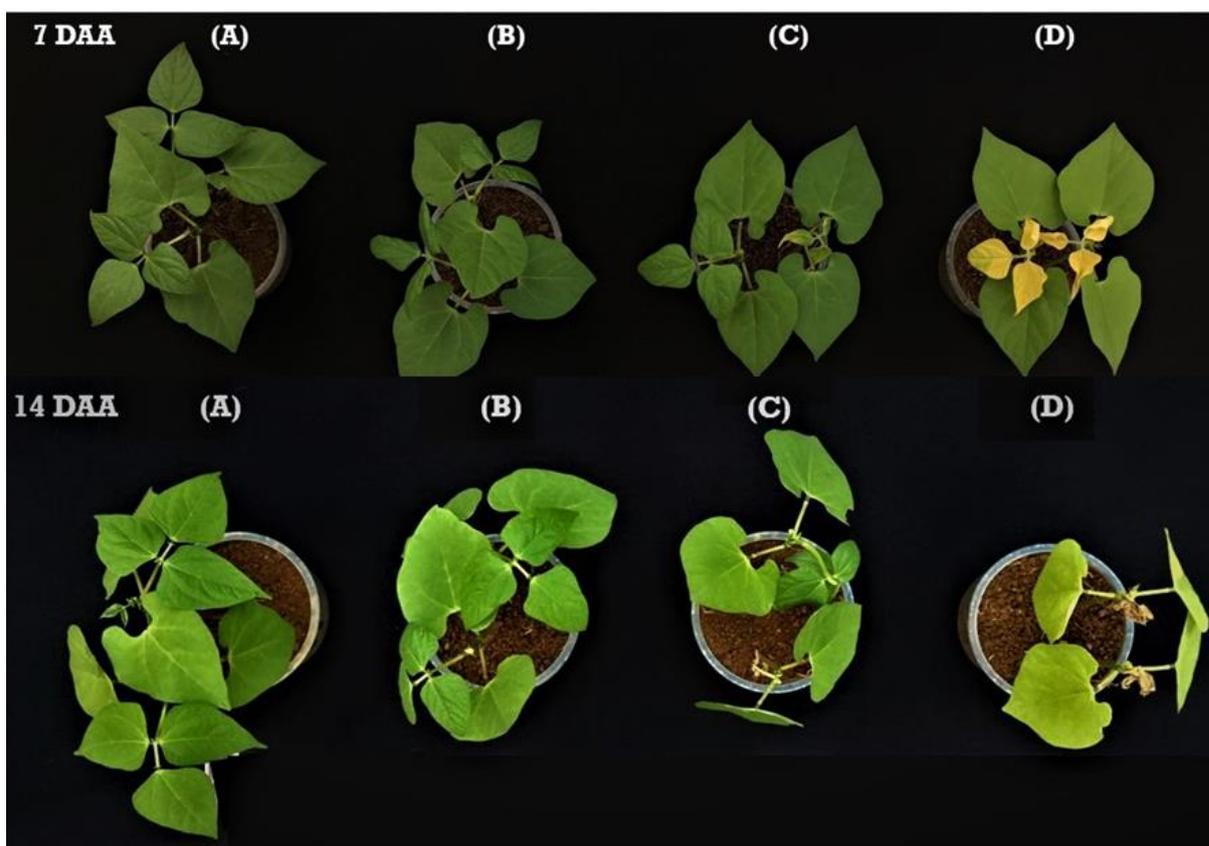


**Figura 4.12.** Cromatograma de degradação de dicamba. Condições; 500,00 ml;  $C_i = 250 \text{ mg/L}$ ; BIO-Fe=3,000 e 5,000 g;  $\text{H}_2\text{O}_2$   $3 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 0,500 \text{ g}$ .

Como pode ser visto na Figura 4.11, a degradação do produto comercial pelo processo tipo Fenton-*like* por BIO-Fe foi de  $85 \pm 3\%$  e  $95 \pm 3\%$  para 3,000 e 5,000 g, respectivamente. Isso pode ser explicado pela quantidade de catalisador (ferro) presente no biochar, que é responsável pela formação de radicais hidroxil, ou seja, quanto mais ferro disponível no sistema, maior a formação de radicais, favorecendo a degradação de dicamba, que de acordo com a literatura, acontece por uma reação catalítica em um ciclo em que Fe(II) é regenerado [46].

#### 4.3.3. Ensaio biológico empregando feijão (*Phaseolus vulgaris*)

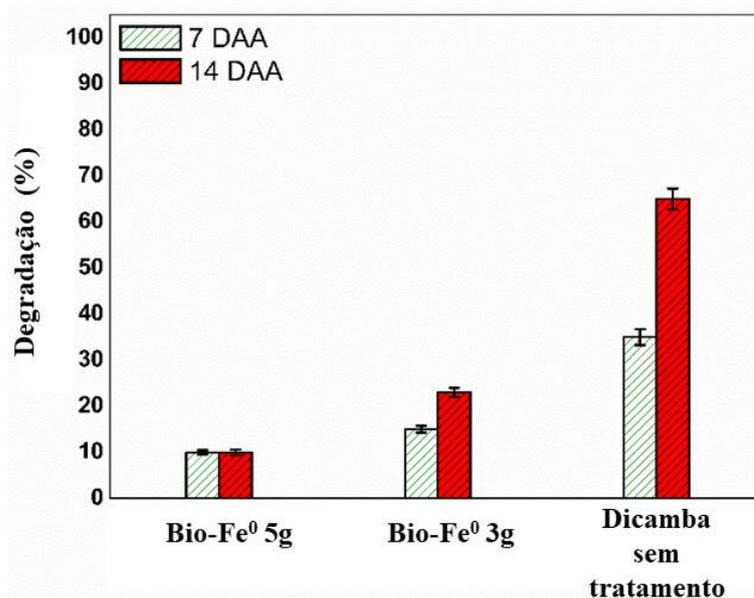
Após as reações de degradação, as soluções foram aplicadas em plantas de feijão (*Phaseolus vulgaris*) e os resultados para 7 e 14 dias após a aplicação (DAA) são apresentados nas Figuras 4.13.



**Figura 4.13.** Níveis de injúrias dos produtos de degradação de dicamba por processos do tipo Fenton-*like* aos 7 e 14 dias após a aplicação (DAA.) (A) Controle, (B) 95% de degradação (BIO-Fe5g) (C), 85% de degradação (BIO-Fe3g) (D) e dicamba comercial 250 mg L<sup>-1</sup>.

A escolha do feijão (*Phaseolus vulgaris*) como planta bioindicadora se deve ao fato desta espécie ser sensível à presença de dicamba [47]. O dicamba comercial, quando aplicado em plantas, interfere na ação da enzima RNA-polimerase e, conseqüentemente, na síntese de

ácidos nucléicos e proteínas. Este herbicida induz intensa proliferação celular, e como resultado, há um crescimento desordenado dos tecidos, o que leva a planta a sofrer epinastia das folhas, torção do caule, espessamento das gemas terminais e morte da planta. Esses sintomas foram mais pronunciados quando o produto comercial ( $250 \text{ mg L}^{-1}$  de dicamba) foi aplicado nas plantas de feijão. Em contraste, quando o produto comercial foi tratado com 5,000 g (Figura 4.13(B)) e 3,000 g (Figura 4.13(C)) do BIO-Fe em um processo do tipo Fenton-like, as intoxicações foram menos pronunciadas. As notas de intoxicação foram atribuídas às plantas e os resultados são apresentados na Figura 4.14.



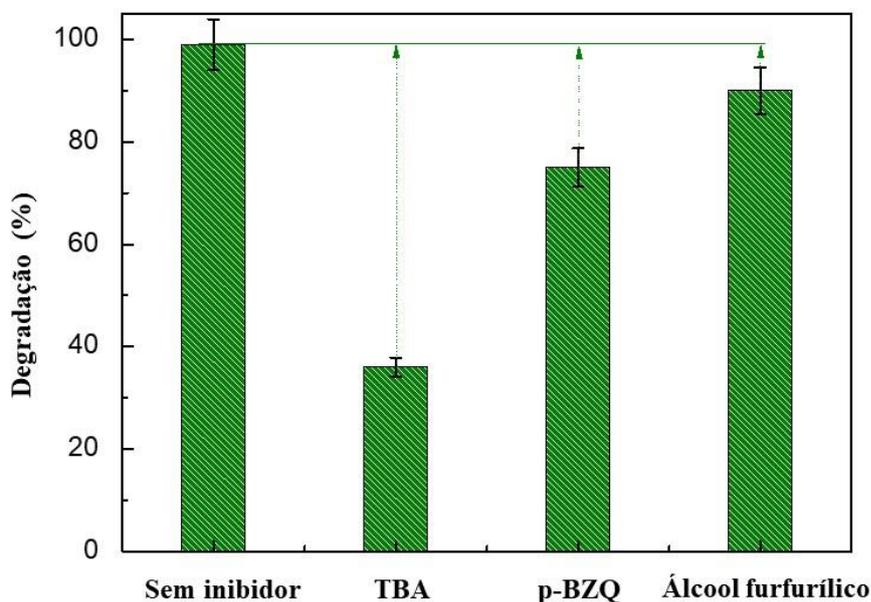
**Figura 4.14.** Notas de intoxicação aos 7 e 14 DAA para as soluções de dicamba aplicadas ao feijão.

O dicamba é um produto extremamente tóxico para plantas sensíveis, nas quais mesmo em concentrações muito baixas apresentam sinais visíveis de intoxicação, devido ao desenvolvimento comprometido dessas plantas. Quando as soluções aplicadas foram tratadas por processo tipo Fenton-like, utilizando 5,000 g de BIO-Fe, os sintomas não chegaram a 10%. Nessa condição, uma planta provavelmente seria capaz de se recuperar. Em contrapartida, a aplicação de dicamba sem tratamento ( $250 \text{ mg L}^{-1}$ ) ultrapassou 60% de intoxicação das plantas, dano que levaria à morte da planta.

#### 4.3.4. Avaliação dos inibidores

A fim de entender melhor a via de degradação de dicamba por BIO-Fe, foram realizados ensaios usando inibidores de radicais e os resultados são mostrados na Figura 4.15. Para avaliar a contribuição de diferentes espécies reativas de oxigênio, álcool terc-butílico, *p*-benzoquinona

(*p*-BQ) e álcool furfurílico (FFA) foram escolhidos como inibidores químicos de  $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{O}_2^-$  e  $^1\text{O}_2$ , respectivamente [49].



**Figura 4.15.** Efeito de diferentes inibidores químicos na degradação de dicamba. Condições; 100,00 ml;  $C_i = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ; BIO-Fe= 0,500 g; 1,00 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$   $1,000 \text{ mmol L}^{-1}$ ; 1,00 mL de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$   $1,000 \text{ mol L}^{-1}$ ; 1,00 mL dos inibidores a 10,00 mM.

O álcool furfurílico, responsável por inibir os radicais  $^1\text{O}_2$ , inibiu 9% da degradação do dicamba em 300 minutos de reação. Por outro lado, o *p*-BQ inibe quase 25% do dicamba, indicando que o radical  $\cdot\text{O}_2^-$  desempenha um papel importante na degradação, conforme relatado por outros autores [49]. O supressor que apresentou maior efeito de inibição, entretanto, é o álcool terc-butílico, inibindo 65% da degradação. Tal resultado indica que o radical  $\cdot\text{OH}$  desempenha o papel mais importante entre as espécies responsáveis pela degradação da dicamba, corroborando com resultados descritos na literatura para sistemas similares [50].

#### 4.4. CONCLUSÃO

O compósito ferro/biochar produzido neste trabalho, derivado da palha de café, foi utilizado de forma eficiente na degradação de dicamba em sistemas aquosos, em um processo heterogêneo do tipo Fenton-like. A produção do compósito pode ser considerada uma etapa simples e rápida, e seu uso na degradação do dicamba foi eficaz, pois as plantas nos ensaios biológicos apresentaram níveis de danos dos quais seria possível se recuperarem. Portanto, o

compósito BIO-Fe tem potencial para ser implantado como tecnologia de degradação de resíduos de dicamba, sendo uma alternativa viável, de baixo custo e ambientalmente segura.

#### 4.5. REFERÊNCIAS

- [1] E. Brillas, A. Miguel, and A. Garrido, “Mineralization of herbicide 3, 6-dichloro-2-methoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation, electro-Fenton and,” vol. 48, pp. 1697–1705, 2003, doi: 10.1016/S0013-4686(03)00142-7.
- [2] L. Yao *et al.*, “International Biodeterioration & Biodegradation Degradation of the herbicide dicamba by two sphingomonads via different O -demethylation mechanisms,” *Int. Biodeterior. Biodegradation*, vol. 104, pp. 324–332, 2015, doi: 10.1016/j.ibiod.2015.06.016.
- [3] C. Gibb, T. Satapanajaru, S. D. Comfort, and P. J. Shea, “Remediating dicamba-contaminated water with zerovalent iron,” vol. 54, pp. 841–848, 2004, doi: 10.1016/j.chemosphere.2003.09.032.
- [4] W. Chu and C. C. Wong, “The photocatalytic degradation of dicamba in TiO<sub>2</sub> suspensions with the help of hydrogen peroxide by different near UV irradiations,” vol. 38, pp. 1037–1043, 2004, doi: 10.1016/j.watres.2003.10.037.
- [5] M. José Otávio Machado *et al.* Legislação ambiental e uso de defensivos agrícolas. *Citrus Research & Technology*, v. 32, n. 2, p. 109-120, 2017.
- [6] E. Dalla, S. Adalin, and C. Moraes, “Drift of 2, 4-D and dicamba applied to soybean at vegetative and reproductive growth stage,” pp. 1–7, 2018. <https://doi.org/10.1590/0103-8478cr20180179>
- [7] P. Edelgard W. *et al.* Anaerobic degradation of dicamba and metribuzin in riparian wetland soils. *Water Research*, v. 33, n. 1, p. 87-94, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00181-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00181-X)
- [8] S. Xiang *et al.*, “Zero-valent iron-aluminum for the fast and effective U(VI) removal,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 85, pp. 186–192, 2018, doi: 10.1016/j.jtice.2018.01.039.
- [9] A. T. Shawaqfeh and F. A. Al Momani, “Photocatalytic treatment of water soluble pesticide by advanced oxidation technologies using UV light and solar energy,” *Sol. Energy*, vol. 84, no. 7, pp. 1157–1165, 2010, doi: 10.1016/j.solener.2010.03.020.
- [10] T. Guo *et al.*, “Efficient persulfate activation by hematite nanocrystals for degradation of organic pollutants under visible light irradiation: Facet-dependent catalytic performance and degradation mechanism,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 286, no. January, p. 119883, 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2021.119883.
- [11] Y. Wu, Y. Yang, Y. Liu, L. Zhang, and L. Feng, “Modelling study on the effects of chloride on the degradation of bezafibrate and carbamazepine in sulfate radical-based

- advanced oxidation processes: Conversion of reactive radicals,” *Chem. Eng. J.*, vol. 358, no. October 2018, pp. 1332–1341, 2019, doi: 10.1016/j.cej.2018.10.125.
- [12] J. Gu, Y. Fan, and J. Gu, “Biodegradability of Atrazine, Cyanazine and Dicamba under methanogenic condition in three soils of China,” vol. 52, pp. 1515–1521, 2003, doi: 10.1016/S0045-6535(03)00490-9.
- [13] Y. Feng *et al.*, “Distribution and speciation of iron in Fe-modified biochars and its application in removal of As ( V ), As ( III ), Cr ( VI ), and Hg ( II ): An X-ray absorption study,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 384, no. May 2019, p. 121342, 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121342.
- [14] P. V. F. de Sousa, A. F. de Oliveira, A. A. da Silva, and R. P. Lopes, “Environmental remediation processes by zero valence copper: reaction mechanisms,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 26, no. 15, pp. 14883–14903, 2019, doi: 10.1007/s11356-019-04989-3.
- [15] T. Guimarães, L. D. Paquini, B. R. Lyrio Ferraz, L. P. Roberto Profeti, and D. Profeti, “Efficient removal of Cu(II) and Cr(III) contaminants from aqueous solutions using marble waste powder,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 4, p. 103972, 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.103972.
- [16] P. J. Tamayao *et al.*, “Effects of post-pyrolysis treated biochars on methane production, ruminal fermentation, and rumen microbiota of a silage-based diet in an artificial rumen system (RUSITEC),” *Anim. Feed Sci. Technol.*, vol. 273, no. December 2020, p. 114802, 2021, doi: 10.1016/j.anifeedsci.2020.114802.
- [17] A. Khataee *et al.*, “Cu<sub>2</sub>O-CuO@biochar composite: Synthesis, characterization and its efficient photocatalytic performance,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 498, no. August, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.143846.
- [18] P. Gholami, L. Dinpazhoh, A. Khataee, and Y. Orooji, “Ultrasonics - Sonochemistry Sonocatalytic activity of biochar-supported ZnO nanorods in degradation of gemifloxacin: Synergy study, effect of parameters and phytotoxicity evaluation,” *Ultrason. - Sonochemistry*, vol. 55, no. February, pp. 44–56, 2019, doi: 10.1016/j.ultsonch.2019.03.001.
- [19] A. Gabet, H. Métivier, C. de Brauer, G. Mailhot, and M. Brigante, “Hydrogen peroxide and persulfate activation using UVA-UVB radiation: Degradation of estrogenic compounds and application in sewage treatment plant waters,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 405, no. November 2020, 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124693.
- [20] J. R. Kim and E. Kan, “Heterogeneous photocatalytic degradation of sulfamethoxazole

- in water using a biochar-supported TiO<sub>2</sub> photocatalyst,” *J. Environ. Manage.*, vol. 180, pp. 94–101, 2016, doi: 10.1016/j.jenvman.2016.05.016.
- [21] T. Guimarães, A. F. De Oliveira, R. P. Lopes, and A. P. De Carvalho Teixeira, “Biochars obtained from arabica coffee husks by a pyrolysis process: Characterization and application in Fe(ii) removal in aqueous systems,” *New J. Chem.*, vol. 44, no. 8, pp. 3310–3322, 2020, doi: 10.1039/c9nj04144c.
- [22] L. Shi, X. Zhang, and Z. Chen, “Removal of Chromium ( VI ) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron,” *Water Res.*, vol. 45, no. 2, pp. 886–892, 2010, doi: 10.1016/j.watres.2010.09.025.
- [23] T. Guimarães, V. Andrade Luciano, M. Stefani Ventura Silva, A. Paula de Carvalho Teixeira, M. Moreira da Costa, and R. Pereira Lopes, “Biochar-iron composites: an efficient material for dyes removal,” *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.*, vol. 17, no. September 2021, p. 100645, 2022, doi: 10.1016/j.enmm.2022.100645.
- [24] L. Renata Pereira; A, Didier. Biochar as a support for nanocatalysts and other reagents: Recent advances and applications. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 426, p. 213585, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213585>
- [25] D. Özçimen and A. Ersoy-Meriçboyu, “Characterization of biochar and bio-oil samples obtained from carbonization of various biomass materials,” *Renew. Energy*, vol. 35, no. 6, pp. 1319–1324, 2010, doi: 10.1016/j.renene.2009.11.042.
- [26] M. R. Ribeiro *et al.*, “Synthesis of value-added materials from the sewage sludge of cosmetics industry effluent treatment plant,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 4, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105367.
- [27] Y. Wang *et al.*, “Enhanced PCBs sorption on biochars as affected by environmental factors: Humic acid and metal cations,” *Environ. Pollut.*, vol. 172, pp. 86–93, 2013, doi: 10.1016/j.envpol.2012.08.007.
- [28] L. Meili *et al.*, “MgAl-LDH/Biochar composites for methylene blue removal by adsorption,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 168, no. October 2018, pp. 11–20, 2019, doi: 10.1016/j.clay.2018.10.012.
- [29] L. Renata P.; G. Tiago; A. Didier. Magnetized Biochar as a Gold Nanocatalyst Support for p-Nitrophenol Reduction. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 32, p. 1680-1686, 2021. <https://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20210056>
- [30] S. Liu *et al.*, “Facile synthesis of Cu(II) impregnated biochar with enhanced adsorption activity for the removal of doxycycline hydrochloride from water,” *Sci. Total Environ.*, vol. 592, pp. 546–553, 2017, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.03.087.

- [31] Q. Yin, H. Ren, R. Wang, and Z. Zhao, "Science of the Total Environment Evaluation of nitrate and phosphate adsorption on Al-modified biochar: Influence of Al content," vol. 632, pp. 895–903, 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.03.091.
- [32] J. Chen, J. Qiu, B. Wang, H. Feng, K. Ito, and E. Sakai, "Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/biocarbon composites with superior performance in supercapacitors," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 804, no. September, pp. 232–239, 2017, doi: 10.1016/j.jelechem.2017.09.028.
- [33] D. G. Kim and S. O. Ko, "Effects of thermal modification of a biochar on persulfate activation and mechanisms of catalytic degradation of a pharmaceutical," *Chem. Eng. J.*, vol. 399, no. May, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.125377.
- [34] X. Zhou *et al.*, "Persulfate activation by swine bone char-derived hierarchical porous carbon: Multiple mechanism system for organic pollutant degradation in aqueous media," *Chem. Eng. J.*, vol. 383, no. October 2019, p. 123091, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.123091.
- [35] M. Kitano *et al.*, "Preparation of a sulfonated porous carbon catalyst with high specific surface area," *Catal. Letters*, vol. 131, no. 1–2, pp. 242–249, 2009, doi: 10.1007/s10562-009-0062-4.
- [36] M. Irfan *et al.*, "Co-production of biochar, bio-oil and syngas from halophyte grass (*Achnatherum splendens* L.) under three different pyrolysis temperatures," *Bioresour. Technol.*, vol. 211, pp. 457–463, 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2016.03.077.
- [37] K. Qian, A. Kumar, H. Zhang, D. Bellmer, and R. Huhnke, "Recent advances in utilization of biochar," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 42, pp. 1055–1064, 2015, doi: 10.1016/j.rser.2014.10.074.
- [38] W. A. W. A. K. Ghani *et al.*, "Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: Chemical and physical characterization," *Ind. Crops Prod.*, vol. 44, pp. 18–24, 2013, doi: 10.1016/j.indcrop.2012.10.017.
- [39] A. Shan *et al.*, "Synthesis of nZVI-Ni@BC composite as a stable catalyst to activate persulfate: Trichloroethylene degradation and insight mechanism," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 1, p. 104808, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2020.104808.
- [40] T. Zhang, T. Zhou, L. He, D. Xu, and L. Bai, "Oxidative degradation of Rhodamine B by Ag@CuO nanocomposite activated persulfate," *Synth. Met.*, vol. 267, no. June, 2020, doi: 10.1016/j.synthmet.2020.116479.
- [41] T. T. S. Matos *et al.*, "Low temperature production of biochars from different biomasses: Effect of static and rotary lab reactors and application as soil conditioners," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 4, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105472.

- [42] X. Wu, T. Li, R. Wang, Y. Zhang, W. Liu, and L. Yuan, "One-pot green synthesis of Zero-Valent iron particles supported on N-Doped porous carbon for efficient removal of organic pollutants via Persulfate Activation: Low iron leaching and degradation mechanism," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 279, no. June, p. 119768, 2021, doi: 10.1016/j.seppur.2021.119768.
- [43] M. Ben Yahia, S. Knani, L. B. H. Hsan, M. Ben Yahia, H. Nasri, and A. Ben Lamine, "Statistical studies of adsorption isotherms of iron nitrate and iron chloride on a thin layer of porphyrin," *J. Mol. Liq.*, vol. 248, pp. 235–245, 2017, doi: 10.1016/j.molliq.2017.10.073.
- [44] J. J. Plgnatello, "Dark and Photoassisted Fe<sup>3+</sup>-Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 26, no. 5, pp. 944–951, 1992, doi: 10.1021/es00029a012.
- [45] S. K. Das, G. K. Ghosh, R. K. Avasthe, and K. Sinha, "Compositional heterogeneity of different biochar: Effect of pyrolysis temperature and feedstocks," *J. Environ. Manage.*, vol. 278, no. P2, p. 111501, 2021, doi: 10.1016/j.jenvman.2020.111501.
- [46] W. Xiang *et al.*, "Accelerated photocatalytic degradation of iohexol over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> of p-n/n-n dual heterojunction under simulated sunlight by persulfate," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 285, no. November 2020, p. 119847, 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2020.119847.
- [47] A. C. A. Orrico, M. A. P. Orrico Junior, J. De Lucas Junior, R. A. M. Fernandes, S. Sunada, and J. P. Rodrigues, "Revista Agrarian," *Rev. Agrar.*, vol. 4, no. 2010, pp. 222–227, 2011.
- [48] A. Alberto, F. Affonso, and L. Roberto, "Capítulo 3," pp. 58–117.
- [49] H. A. Bicalho *et al.*, "Efficient activation of peroxy monosulfate by composites containing iron mining waste and graphitic carbon nitride for the degradation of acetaminophen," *J. Hazard. Mater.*, vol. 400, no. March, p. 123310, 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123310.
- [50] X. Ma *et al.*, "Ultrasound-enhanced nanosized zero-valent copper activation of hydrogen peroxide for the degradation of norfloxacin," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 40, no. May 2017, pp. 763–772, 2018, doi: 10.1016/j.ultsonch.2017.08.025.

**CAPÍTULO 5: Degradação do dicamba por processo Fenton-*like* empregando compósito de ferro suportado em hydrochar produzido via síntese hidrotérmica**

## RESUMO

O dicamba é altamente móvel no solo devido à sua baixa capacidade de sorção. Portanto, apresenta um grande risco de contaminação das águas superficiais e subterrâneas quando o descarte de efluentes dos tanques de pulverização é feito de forma incorreta. Neste trabalho, o efluente de dicamba foi tratado pelo processo Fenton-like usando um hydrochar magnético (Hy-Fe) produzido via síntese hidrotérmica (HTC) a partir de palha de café. O Hy-Fe apresentou área superficial específica de  $9,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , contendo carbono (52,30), hidrogênio (5,21) e nitrogênio (1,49). A fase  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  foi identificada por DRX. O Ponto de Carga Zero foi de 7,3 e as características da banda D e G foram identificadas por Raman, com grau de desordem de 0,85. A degradação do dicamba pelo processo Fenton-like apresentou cerca de 100% de degradação em 5 h. O efluente tratado foi avaliado por ensaios biológicos empregando *Phaseolus vulgaris*. Nenhuma intoxicação foi observada nas plantas, o que confirmam os ótimos resultados de degradação obtidos. Outros fatores também foram avaliados, como a influência da concentração inicial do herbicida, a agitação do sistema e a dose de Hy-Fe, simulando condições de campo, ou seja, visando a remoção *in situ*. O Hy-Fe pode ser reaproveitado em 3 ciclos diferentes, apresentando 100, 70 e 60% de degradação, respectivamente. Portanto, pode-se concluir que o Hy-Fe tem um grande potencial para ser utilizado em um processo do tipo Fenton para promover a degradação da dicamba do tanque de pulverização de forma simples, rápida e sustentável.

**Palavras chave:** Herbicida, calda residual, degradação, conversão termoquímica, processos oxidativos avançados.

## 5.1. INTRODUÇÃO

Dentre os agroquímicos, os herbicidas são os mais utilizados na agricultura mundial. No Brasil, seu consumo corresponde a mais de 50% do total de agrotóxicos comercializados [1]. Isso ocorre porque os herbicidas têm sido uma das principais formas de controle de plantas daninhas para a maioria das culturas agrícolas [2]. No entanto, o uso indiscriminado desses compostos representa um alto risco de contaminação ambiental [3]. A aplicação de herbicidas sem o conhecimento de seu comportamento e interações com o solo pode resultar em perda de eficiência, intoxicação de culturas sensíveis e contaminação de águas superficiais e subterrâneas [4].

Vários herbicidas têm alto potencial de contaminação do meio ambiente, como o dicamba, ácido 3,6-dicloro-2-metoxibenzóico. Este composto pertence ao grupo químico do ácido benzóico e atua como mimético da auxina [5]. É amplamente utilizado no controle de plantas daninhas em milho, soja, trigo, pastagens, bem como em áreas não cultivadas, como cercas e estradas [6]. É muito solúvel em água, com solubilidade de 6,5 g L<sup>-1</sup> a 25 °C. Outras propriedades importantes são o Kow de 0,477 e o pKa de 1,87. Devido ao seu baixo pKa, o dicamba permanece na forma aniônica na maioria das condições de pH do solo e consequentemente, tem um baixo coeficiente de sorção e alta mobilidade no solo [3].

Devido a essas características, o dicamba tem um alto potencial para ser carregado pela água da chuva, e seu uso inadequado tem levado à contaminação de águas superficiais e subterrâneas [7]. Além disso, o descarte incorreto de efluentes de tanques de pulverização contendo dicamba pode levar à subsequente intoxicação das culturas e até mesmo ao surgimento de plantas daninhas resistentes [8]. A contaminação da água potável e de hortaliças são as maiores causas de exposição humana aos agroquímicos [9]. O dicamba pode estar associada a defeitos congênitos, câncer, distúrbios neurológicos, intoxicação renal, fígado e sistema reprodutivo [10].

Outro ponto que merece destaque consiste no descarte incorreto de caldas residuais nos tanques de pulverização, que pode acarretar na intoxicação das culturas subsequentes e até ao surgimento de plantas daninhas resistentes [11]. Uma alternativa viável, seria a degradação da calda restante nos tanques de pulverização antes do seu descarte no meio ambiente [12].

Diversos autores têm investigado a degradação de poluentes orgânicos por Processos Oxidativos Avançados (POAs) para produzir espécies altamente reativas de oxigênio (ROS) a partir de ozônio (O<sub>3</sub>) [13], peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) [14], luz UV [15] e TiO<sub>2</sub> [16], etc. Entre os radicais que são gerados, o radical hidroxil ( $\cdot$ OH) tem a maior capacidade de oxidação,

com potencial de oxidação ( $E_0$ ) de 2,80 V [17]. O  $\cdot\text{OH}$  pode ser gerado pela reação clássica de Fenton a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio na presença de íons ferrosos. Outros estados de oxidação do ferro,  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^0$ , assim como outros metais como cobre e zinco configuram a reação do tipo Fenton-like. O processo de reação de Fenton-like pode ocorrer por processo homogêneo ou heterogêneo [18]. Uma das vantagens do sistema heterogêneo consiste na possibilidade de separação do catalisador e a sua reutilização em diferentes ciclos de reação [19]. Este processo é muito eficaz na remoção de poluentes orgânicos de águas residuárias, podendo levar à mineralização completa desses compostos [20].

Portanto, este trabalho tem como objetivo produzir compósito hidrochar/ferro (Hy-Fe) via processo hidrotérmico *one-pot* a partir de palha de café e utilizá-lo na degradação de dicamba do tanque de pulverização por reação heterogênea do tipo Fenton-like. Foram avaliadas as características físico-químicas do material, bem como os diferentes parâmetros de reação, incluindo ensaios biológicos utilizando feijão (*Phaseolus vulgaris*) como planta indicadora sensível.

## 5.2. MATERIAL E MÉTODOS

### 5.2.1. Padrões e reagentes

Todos os padrões e reagentes utilizados são de grau analítico. O sulfato ferroso heptahidratado (CAS 7782-63-0), hidróxido de sódio (NaOH) (CAS 1310-73-2), ácido clorídrico (HCl) (CAS 7647-01-10), o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (CAS 7722-84-1) e o sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ) (CAS10043-01-3) foram adquiridos da Vetec. Todas as soluções foram preparadas com água purificada tipo 1, que foi obtida por sistema Milli-Q® (Millipore, Bedford, MA, EUA).

### 5.2.2. Obtenção da biomassa

A palha de café arábica (*Coffea arabica*) foi coletada na Cidade de Alegre, Espírito Santo, Latitude 201 450 4900 S, Longitude: 411 310 5900 W, durante o período de colheita de 2020. As palhas foram lavadas com água destilada e secas à temperatura de 80 °C em estufa por 48 horas. Em seguida, o material foi moído em moinho de facas e posteriormente submetido a um processo de pirólise a 600 °C em atmosfera livre de oxigênio, com tempo de residência de 3 h. O hidrochar produzido foi peneirado e separado em partículas de 20 a 200 mesh.

### 5.2.3. Hidrochar magnético produzido via síntese hidrotérmica

Para a produção de um hidrochar magnético, inicialmente, 5,00 g de palha de café foram adicionadas em autoclave, juntamente com 50,00 mL de solução de ferro  $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ , e aquecido a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas, com rampa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . O sistema contendo o material sólido (Hy-Fe) foi levado à centrífuga, por 30 minutos a 3000 rpm, e, posteriormente, submetido a quatro etapas de lavagem, sendo a primeira delas com 50,00 mL de água de Milli-Q e as demais com 50,00 mL de etanol cada. O Hy-Fe foi seco em estufa por 24 h e armazenado sob refrigeração a  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 5.2.4. Caracterização do Hy-Fe

A determinação do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) de Hy-Fe foi realizada de acordo com a metodologia adaptada de Wang et. al. (2008) [21]. Para isso, 100,00 mg de Hy-Fe foram transferidos para 100,00 mL de solução de NaCl ( $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ) sob diferentes condições de pH (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12), ajustado com soluções de HCl ou NaOH, ambos a  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ . Após 24 horas, sob agitação de 100 rpm, a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , as soluções foram filtradas e o pH final da solução foi medido. Todos os ensaios foram realizados em triplicado.

A análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) presentes nos Hy-Fe foi realizada usando um analisador elementar (Vario MACRO) equipado com um detector de condutividade. O tubo de combustão foi montado a  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$  e o tubo de redução a  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ . A sulfanilamida foi usada como padrão CHN (C = 41,81%, N = 16,26%, H = 4,65%, S = 18,62%, massa %). A análise semiquantitativa por espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) foi realizada para determinação dos constituintes inorgânicos do Hy-Fe.

As análises por termogravimetria (TG/DTG) foram realizadas em instrumento Shimadzu, modelo DTG – 60H, com taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , em cadinho de alumina, até  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , e utilizando um sintético.

As alterações nos grupos funcionais Hy-Fe foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho, em um instrumento Bruker VERTEX 70, usando o método Refletância Total Atenuada (ATR) na faixa de  $350\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ . A estrutura cristalina Hy-Fe foi determinada por difração de raios X, em um Difratometro D8-Discover. A fase cristalina foi identificada comparando o ângulo de Bragg, espaço interlayer, intensidade relativa dos picos de difração e posição do pico de Bragg com os arquivos padrão JCPDS.

A espectroscopia Raman foi realizada em um espectrômetro micro-Raman (Renishaw InVia) equipado com um Nd-YAG la ( $\lambda = 514 \text{ nm}$ ) e uma lente objetiva de 50x (Olympus B x 41), e o tempo de aquisição do espectro Raman para cada amostra foi definido como 10 s. A área superficial e a estrutura porosa do Hy-Fe foram determinadas por isotermas de adsorção de  $\text{N}_2$ , utilizando Quantachrome Instruments, modelo Nova 1200e. As amostras foram pesadas com aproximadamente 150 mg e previamente desgaseificadas a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  por 5 h, após o que foram feitas as análises.

Os espectros de Mössbauer foram obtidos a partir de análise em espectrômetro (CMTE Modelo MA250) do Laboratório de Física Aplicada do CDTN (Nuclear Technology Development Center), com aceleração constante e fonte de  $^{57}\text{Co}$  e matriz de Ródio (Rh). As análises foram realizadas sem aplicação em campo e à temperatura ambiente (298 K).

Os materiais foram analisados por TEM usando um microscópio JEOL JEM 1400 (120 kV) (Tóquio, Japão). A morfologia da superfície e a análise elementar do Hy-Fe foram realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada a um Espectrômetro Dispersivo de Energia de Raios-X (EDS), em um Microscópio Eletrônico de Varredura, marca JEOL, modelo JSM-6010LA. Este microscópio tem resolução de 4 nm (com feixe de 20 kV), ampliação de 8X a 300.000X e tensão de aceleração de 500 V a 20 kV. Pistola de elétrons com filamento de tungstênio pré-centrado. Detector Everhart-Thornley para imagens de elétrons secundários e detector de estado sólido para elétrons retrodispersos com contraste de topografia, composição e sombreamento variável. Detector de desvio de silício para análise EDS com resolução de 133 eV.

#### 5.2.5. Estudo de degradação do dicamba

Os estudos de remoção do dicamba pelo Hy-Fe foram realizados em batelada. De modo geral, uma determinada quantidade do material foi adicionada à um volume de 100,00 mL da solução padrão de dicamba, ou produto comercial, na concentração desejada para cada etapa de estudo (1,00, 10,00 ou 50,00  $\text{mg L}^{-1}$ ). Esses estudos foram conduzidos para determinar a influência do tempo de reação, concentrações iniciais de dicamba, dose de Hy-Fe e a influência da agitação do sistema na degradação do dicamba. Os estudos foram realizados em triplicata. E num primeiro momento os resultados foram comparados aos encontrados para o biochar produzido via pirólise (Capítulo 4), neste Capítulo denominado de Py-Fe.

### 5.2.6. Otimização do processo de degradação

Para determinar a influência do tempo de reação na degradação do dicamba, 100,00 mL de solução de dicamba ( $50,00 \text{ mg L}^{-1}$ ) foram colocados sob agitação constante com 0,200 g de Hy-Fe, 1,00 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e 1,00 mL de solução de sulfato de alumínio ( $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ ) a uma temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Em tempos pré-estabelecidos, alíquotas de 1,00 mL foram retiradas do sistema, as quais foram filtradas através de membrana de acetato de celulose ( $0,45 \text{ }\mu\text{m}$  de porosidade e 13 mm de diâmetro) e analisadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC).

Para determinar a influência da concentração inicial de dicamba na reação de degradação, 100,00 mL de solução de dicamba em diferentes concentrações (1,00, 10,00 e  $50,00 \text{ mg L}^{-1}$ ) foram colocados sob agitação constante com 0,200 g de Hy-Fe, 1,00 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e 1,00 mL de solução de sulfato de alumínio ( $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ ) a uma temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Em tempos pré-estabelecidos, alíquotas de 1,00 mL foram retiradas do sistema, filtradas em membrana de acetato de celulose ( $0,45 \text{ }\mu\text{m}$  de porosidade e 13 mm de diâmetro) e analisadas por HPLC.

Para determinar a influência da dose de Hy-Fe na reação de degradação de dicamba, 100,00 mL de solução de dicamba ( $50,00 \text{ mg L}^{-1}$ ) foram colocados sob agitação constante com diferentes doses de Hy-Fe (1,00, 6,00 e  $10,00 \text{ mg L}^{-1}$ ). Os demais parâmetros permaneceram constantes: 1,00 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e 1,00 mL de solução de sulfato de alumínio ( $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ ) à temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Em tempos pré-estabelecidos, alíquotas de 1,00 mL foram retiradas do sistema, filtradas em membrana de acetato de celulose ( $0,45 \text{ }\mu\text{m}$  de porosidade e 13 mm de diâmetro) e analisadas por HPLC.

Para determinar a influência da agitação do sistema na reação de degradação da dicamba, 100,00 mL de solução de dicamba ( $50,00 \text{ mg L}^{-1}$ ) foram colocados sob agitação em mesa orbital a 3000 rpm em período constante, agitação esporádica (agitação de 1 minuto a 3000 rpm a cada 30 minutos de reação) ou em repouso completo. Os demais parâmetros permaneceram constantes: 0,200 g de Hy-Fe, 1,00 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e 1,00 mL de solução de sulfato de alumínio ( $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ ) à temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Em tempos pré-estabelecidos, alíquotas de 1,00 mL foram retiradas do sistema, filtradas em membrana de acetato de celulose ( $0,45 \text{ }\mu\text{m}$  de porosidade e 13 mm de diâmetro) e analisadas por HPLC.

O sistema de HPLC utilizado para identificação e quantificação foi um controlador de sistema Shimadzu SCL-10A VP (Kyoto, Japão), equipado com uma bomba LC-10AD VP, detector UV SPD-10A VP, centro de controle SCL-10A VP e injetor Rheodyne (injeção volume

30  $\mu\text{L}$ ). As condições de operação da HPLC foram: coluna C18, Keystone NA (Keystone Scientific, Bellefonte, PA); temperatura do forno 35 °C; fase móvel constituída por solução de acetonitrila:ácido fosfórico 0,01 mol L<sup>-1</sup> (1:1 v/v); vazão de 1,00 mL min<sup>-1</sup> e a quantificação foi feita em 275 nm usando um detector de arranjo de fotodiodos.

#### 5.2.7. Estudo com espécie vegetal sensível

No estudo biológico fui usado como espécie indicadora de feijão (*Phaseolus vulgaris*), em que foram semeadas três sementes em vasos plásticos de 0,33 dm<sup>3</sup>, preenchidos com Latossolo Amarelo. Após a emergência das plantas foi realizado um desbaste permanecendo duas plantas por vaso. Quando as plantas de feijão atingiram o estágio fisiológico V3, foram aplicadas, em diferentes vasos, soluções de dicamba, simulando uma aplicação no campo, de soluções comercial, controle e soluções de diferentes sistemas de degradação, que estão apresentados na Tabela 5.1.

A aplicação foi realizada com auxílio de um pulverizador pressurizado a CO<sub>2</sub>, equipado com duas pontas TT 11002, espaçados de 0,50 m, mantidos à pressão de 25 lb pol<sup>-2</sup> e volume de calda de 200 L ha<sup>-1</sup>. Aos 21 dias após a aplicação (DAA), foram atribuídas notas intoxicação às plantas de feijão, sendo zero para ausência de sintomas e 100 para morte da planta. Também foi realizada a coleta da parte aérea das plantas, o material foi acondicionado em sacos de papel devidamente identificado e depositado em estufa com temperatura de 70 °C, até que fosse atingida a massa seca constante.

**Tabela 5.1.** Tratamentos realizados para aplicação biológica.

Tratamento	Aplicação
T1	H <sub>2</sub> O
T2	[dicamba] <sub>0</sub> 1,00 mg L <sup>-1</sup>
T3	[dicamba] <sub>0</sub> 5,00 mg L <sup>-1</sup>
T4	[dicamba] <sub>0</sub> 10,00 mg L <sup>-1</sup>
T5	[dicamba] <sub>0</sub> 50,00 mg L <sup>-1</sup>
T6	Solução de [dicamba] <sub>0</sub> 1,00 mg L <sup>-1</sup> degradada* para 0,20 g de Hy-Fe
T7	Solução de [dicamba] <sub>0</sub> 5,00 mg L <sup>-1</sup> degradada* para 0,20 g de Hy-Fe
T8	Solução de [dicamba] <sub>0</sub> 10,00 mg L <sup>-1</sup> degradada* para 0,20 g de Hy-Fe
T9	Solução de [dicamba] <sub>0</sub> 50,00 mg L <sup>-1</sup> degradada* para 0,20 g de Hy-Fe
T10	Solução de [dicamba] <sub>0</sub> 50,00 mg L <sup>-1</sup> degradada*, para 0,20 g de Hy-Fe, submetida à agitação esporádica
T11	Solução de [dicamba] <sub>0</sub> 50,00 mg L <sup>-1</sup> degradada* para 0,20 g de Hy-Fe, para sistema em repouso
T12	Solução de [dicamba] <sub>0</sub> 50,00 mg L <sup>-1</sup> degradada* para 0,60 g de Hy-Fe
T13	Solução de [dicamba] <sub>0</sub> 50,00 mg L <sup>-1</sup> degradada* para 1,00 g de Hy-Fe

\*Condições reacionais: 500,00 mL de solução de dicamba; 1,00 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1,00 mmol L<sup>-1</sup>, 1,00 mL de solução de sulfato de alumínio (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) a 1,00 mol/L; 25 °C.

### 5.2.8. Descontaminação de Equipamentos de Proteção Individual

Foi realizado um experimento simulando a contaminação de equipamentos de proteção individual (EPI) por dicamba (50,00 mg L<sup>-1</sup>). A aplicação ocorreu da mesma forma que para os demais experimentos de planta indicadora sensível. Em seguida, o EPI foi submetido a quatro etapas de lavagem, utilizando 10 L de água em cada uma das lavagens. As águas residuais das diferentes etapas de lavagem foram coletadas, e as amostras filtradas através de membrana de acetato de celulose (0,45 µm de porosidade e 13 mm de diâmetro) e analisadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC). Os ensaios foram realizados em triplicado.

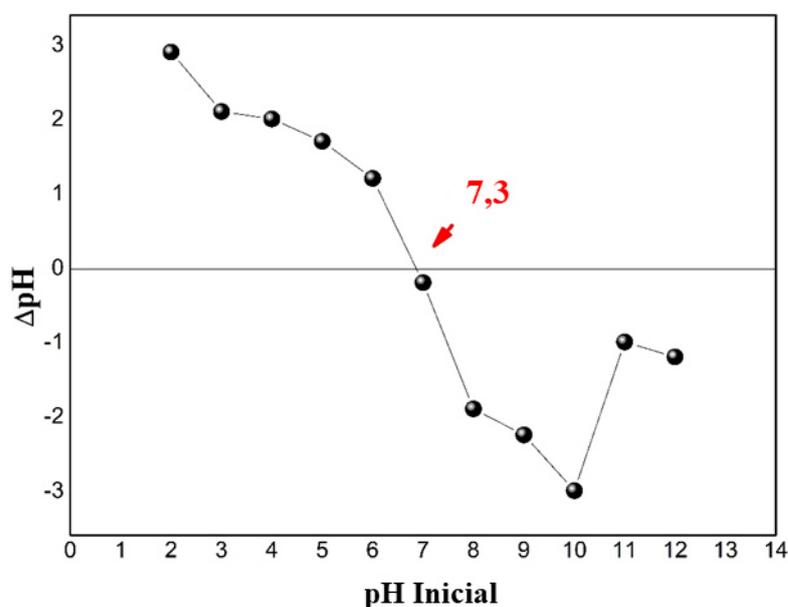
## 5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.3.1. Caracterização Hy-Fe

O ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>) foi determinado para Hy-Fe produzido e o resultado é mostrado na Figura 5.1. Como observado, o pH<sub>PCZ</sub> de Hy-Fe ocorre em pH 7,30. O pH<sub>PCZ</sub> corresponde ao intervalo em que o pH final permanece constante, independentemente do pH inicial, ou seja, a superfície se comporta como um tampão [22]. Os valores referentes ao pH<sub>PCZ</sub>

podem variar de acordo com o processo termoquímico empregado na carbonização, a matéria prima, o conteúdo de cinzas, entre outros fatores.

A composição elementar do Hy-Fe é mostrada na Tabela 5.2. Os teores de carbono, hidrogênio nitrogênio e enxofre foram de 52.30%, 5,21%, 1,49% e 0,24%, respectivamente. Geralmente os materiais carbonáceos apresentam teores de C entre 40-60% [25]. Nesse contexto, o Hy-Fe produzido apresentou valores de C dentro da faixa mencionada. Em relação aos demais elementos, verificou-se que o teor de H, N e S também estão dentro do esperado para materiais carbonáceos [26][27].



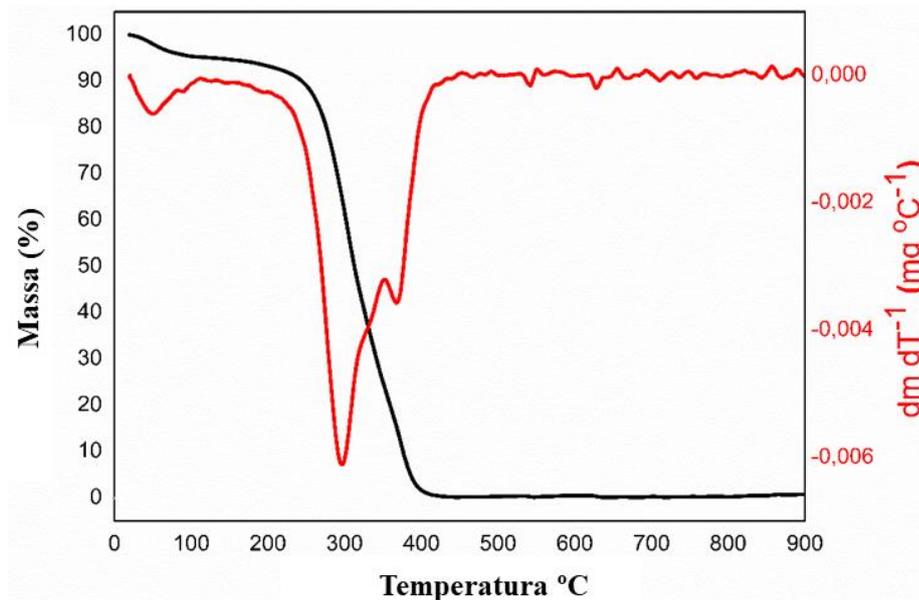
**Figura 5.1.**  $pH_{PZC}$  do Hy-Fe produzido via síntese hidrotérmica.

**Tabela 5.2.** Análise elementar do Hy-Fe produzido via síntese hidrotérmica.

Amostra	Análise Elementar, %			
	C	H	N	S
Hy-Fe	52,3± 0,26	5,21± 0,08	1,49± 0,04	0,239± 0,01

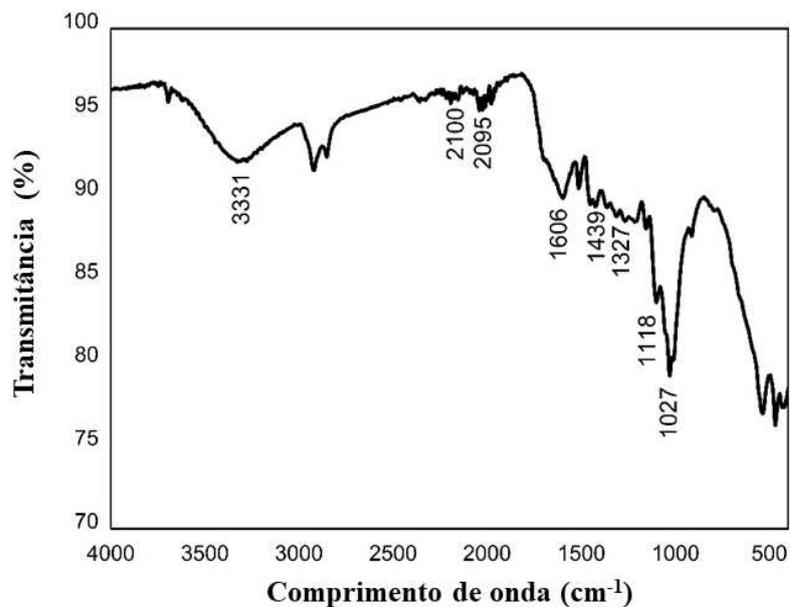
Neste trabalho, o Hy-Fe foi submetido à análise termogravimétrica (TG/DTG), em atmosfera oxidante, e o termograma é mostrado na Figura 5.2. Verifica-se a existência de regiões distintas. O primeiro evento (até 110 °C) pode ser atribuído à desidratação do hidrochar. O segundo evento pode ser atribuído a liberação de matéria orgânica volátil (até 300 °C); e o terceiro evento seria da decomposição térmica da celulose (de 300 °C a 430 °C), responsável pela etapa onde ocorre a maior perda de massa (~90%). Esses resultados estão de acordo com os apresentados na literatura, sendo as variações atribuídas à influência de fatores como taxa de

aquecimento, massa da amostra, equipamentos utilizados e a própria variedade da matéria-prima [28]. Ghani *et al* (2013) observaram regiões de decomposição da celulose bem próximas às encontradas nesse trabalho, quando produziu um biochar a partir da serragem de seringueira [29].



**Figura 5.2.** Curvas TGA e DTG do Hy-Fe produzido via síntese hidrotérmica (HTC).

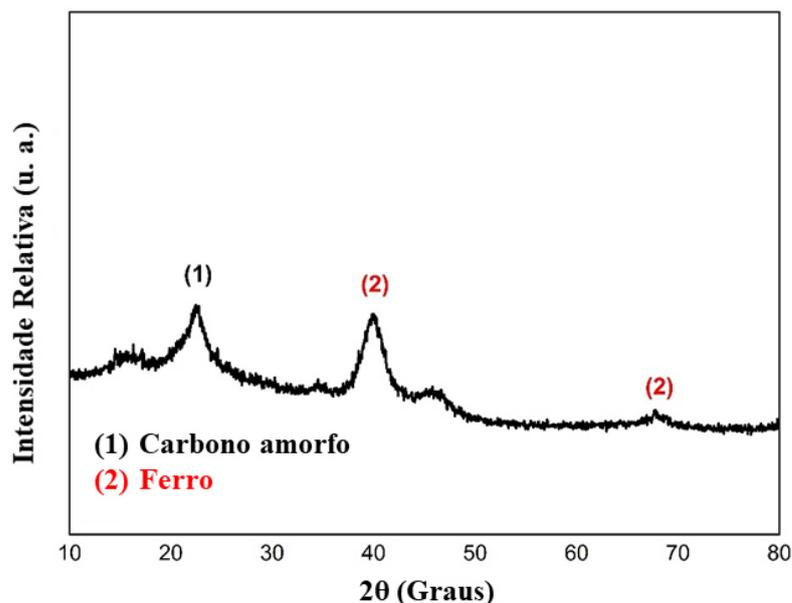
O Hy-Fe também foi analisado por espectroscopia na região do infravermelho, cujo espectro é mostrado na Figura 5.3.



**Figura 5.3.** Espectros FTIR do Hy-Fe produzido via síntese hidrotérmica.

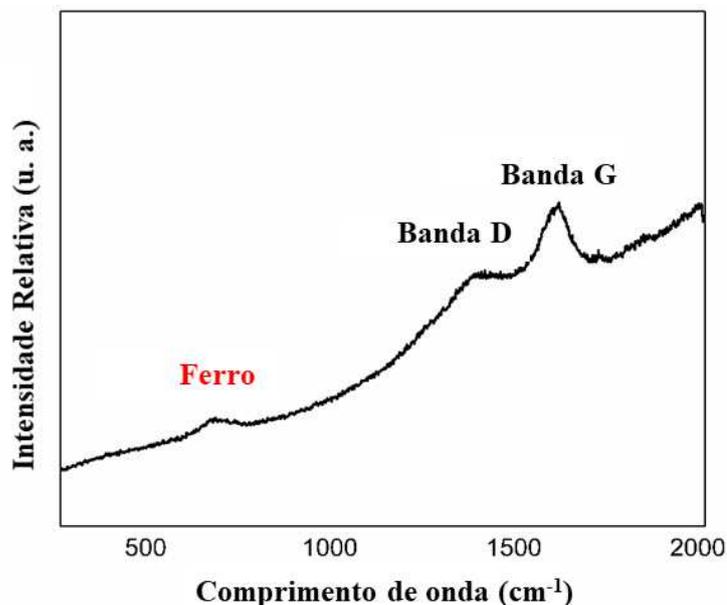
Como pode ser observado no espectro FTIR observa-se banda em 1027 e 1118  $\text{cm}^{-1}$  que pode ser atribuída à vibração do tipo  $\nu\text{C-O}$ , banda em 1327 e 1439  $\text{cm}^{-1}$  que pode ser atribuída à vibração de estiramento da dupla ligação carbono-carbono ( $\nu\text{C=C}$ ), uma banda em 2100  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao alongamento da ligação  $\nu\text{C=C}$ , uma banda em 2095  $\text{cm}^{-1}$  atribuída a trechos assimétricos de  $\nu\text{CH}$  alifático e uma banda em 3331  $\text{cm}^{-1}$  correspondendo à vibração de alongamento de grupos hidroxila ( $\nu\text{OH}$ ). [30].

O difratograma obtido para o Hy-Fe (Figura 5.4), indica uma estrutura de baixa cristalinidade. Como observado, a difração de raios-X mostra picos de difração do BIOFe em  $2\theta$  20,3–25,4° que representam planos de difração de grafite (002) [31] e  $2\theta$  40,0 e 68,7°, que representam a presença de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  no material[32]. Resultados semelhantes também foram observados em outros trabalhos, entre outros, Zhou *et al* (2021) [33], e Chu *et al* (2020) [34] quando estes utilizaram biochar magnético para tratamentos de poluentes.



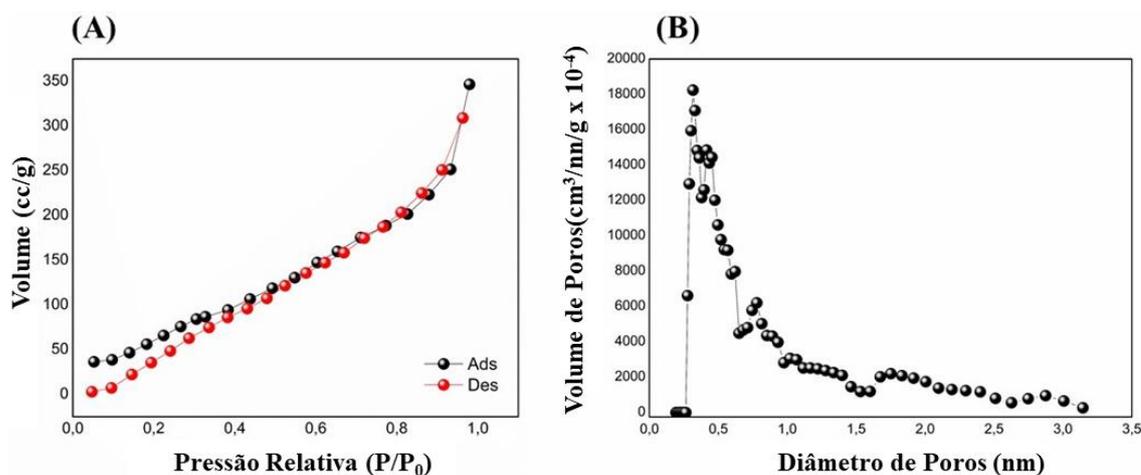
**Figura 5.4.** Difratogramas de raios-X do Hy-Fe produzido via síntese hidrotérmica.

Por espectroscopia Raman (Figura 5.5), foram identificadas bandas em 1380  $\text{cm}^{-1}$ , referente à banda **D**, atribuída a estruturas de carbono desorganizadas ou com defeitos, e a 1595  $\text{cm}^{-1}$ , referente à banda **G**, atribuída a estruturas gráficas de carbono [31]. O grau de desordem do Hy-Fe ( $I_D/I_G$ ) foi de 0,85. Esse valor encontrado foi muito próximo a 0,78, que foi obtido por Debalina *et al* (2020) na produção de um biochar magnético produzido via pirólise, a partir do bagaço da cana de açúcar [35]. Também foi observado em uma banda em 679  $\text{cm}^{-1}$ , que de acordo com Gasparov *et al* (2000), pode ser atribuída ao modo de vibração que envolve as vibrações de alongamento dos átomos de oxigênio ao longo das ligações Fe-O [36].



**Figura 5.5.** Espectro Raman do Hy-Fe produzido via síntese hidrotérmica.

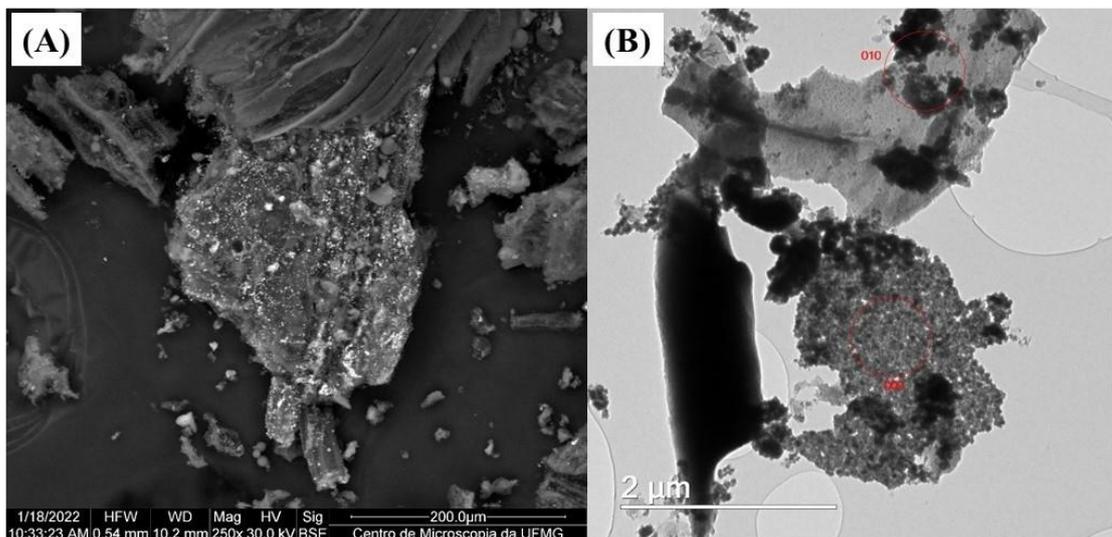
Foram realizadas isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  para o Hy-Fe, e os resultados são mostrados na Figura 5.6, com superfície específica de  $9.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . A área de superfície específica é muito pequena, mas estes resultados são típicos de hydrochar sem algum processo de ativação [37].



**Figura 5.6.** (A) Isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  e (B) Distribuição de poros para o Hy-Fe produzido via síntese hidrotérmica (HTC).

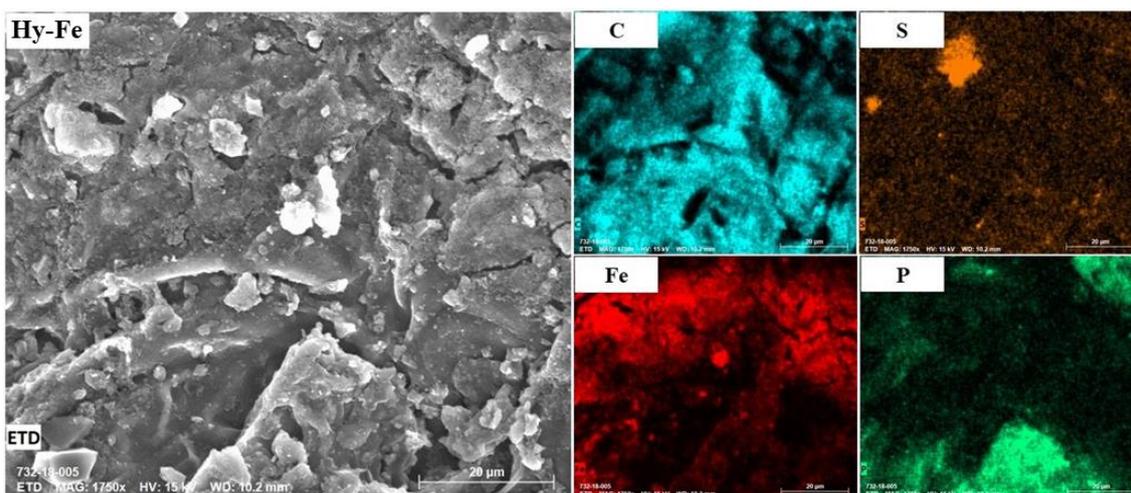
A morfologia da superfície do Hy-Fe foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), e os resultados são mostrados na Figura 5.7(A) e 5.7(B), respectivamente. O Hy-Fe apresentou uma superfície porosa, com macro e micro poros e esses resultados são análogos aos encontrados por Jiang et al (2019) para

biochar suportados com nano partículas de ferro [40]. Pode-se observar nas imagens obtidas por MET a formação de lamelas de carbono, com partículas de ferro de maior intensidade de cor [41].



**Figura 5.7.** Imagem de (A) MEV e (B) MET obtida para o Hy-Fe produzido via síntese hidrotérmica.

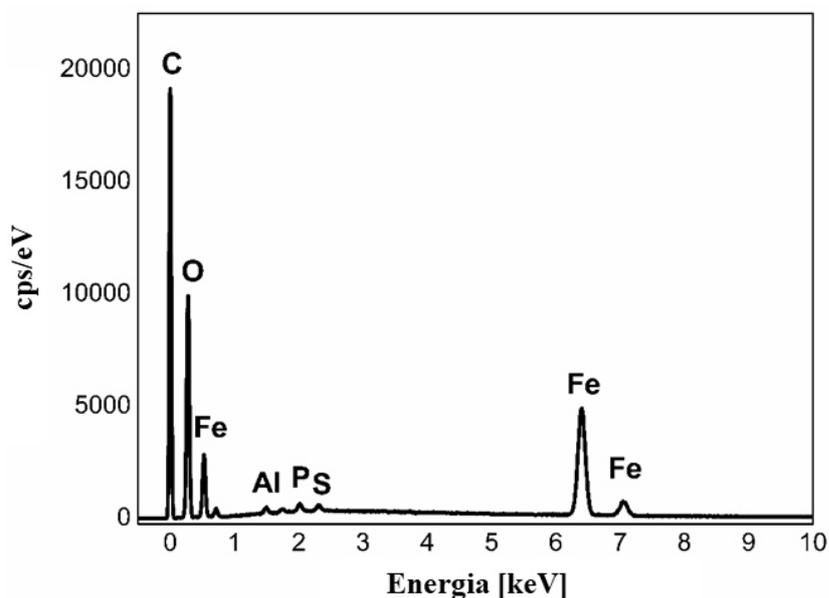
O mapeamento de elementos químicos por EDS do Hy-Fe (Figura 5.8 e 5.9) foi efetuado para investigar os elementos presente na superfície do material.



**Figura 5.8.** Mapeamento de elementos químicos por EDS para o Hy-Fe produzido via síntese hidrotérmica (HTC).

Os principais elementos constituintes foram identificados como carbono (C), oxigênio (O), sódio (Na), cálcio (Ca), silício (Si), potássio (K) e ferro (Fe). Também foi possível observar que as partículas de ferro estão muito homogeneamente distribuídas na superfície do Hy-Fe.

Por meio da fluorescência de raios X (FRX) foi possível investigar os teores dos compostos presentes na fração inorgânica do Hy-Fe, e os resultados são mostrados na Tabela 5.3.

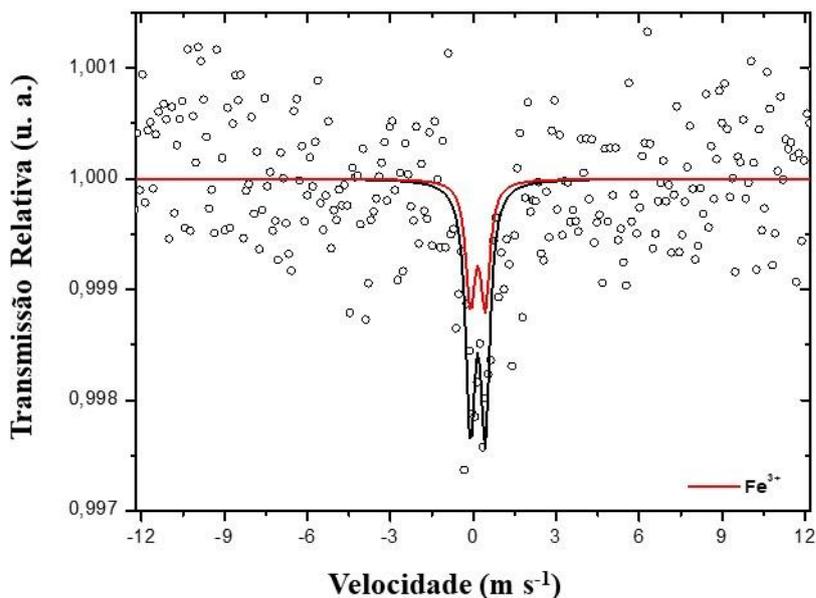


**Figura 5.9.** Análise EDS para o Hy-Fe produzido via síntese hidrotérmica (HTC).

**Tabela 5.3.** Composição química da porção inorgânica do Hy-Fe por FRX.

Amostra	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	massa %	massa %	massa %	massa %	massa %	massa %	massa %	massa %
Hy-Fe	52,4	19,8	14,3	5,81	4,19	0,131	0,1030	0,148
	51,9	19,8	15,1	5,72	4,12	0,120	0,1140	0,133

Observa-se que o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é o composto presente em maior quantidade na fração inorgânica do Hy-Fe. Os teores de Al, Si, S e P também estão relativamente elevados e, em menor grau há a presença de K, Ca e Co. A Figura 5.10 apresenta os parâmetros Mössbauer das amostras à temperatura ambiente e os parâmetros hiperfinos são apresentados na Tabela 5.4.



**Figura 5.10.** Espectros Mössbauer à temperatura ambiente (~298 K) da amostra de Hy-Fe.

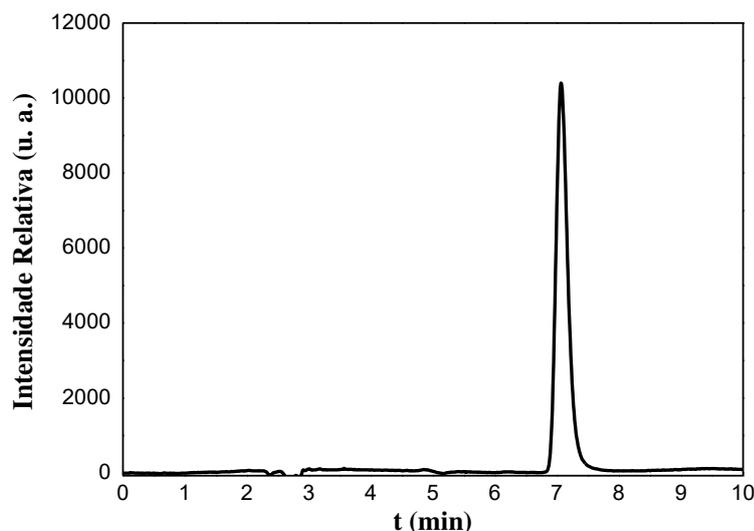
**Tabela 5.4.** Parâmetros hiperfinos a temperatura ambiente do Hy-Fe.

Amostras	Fases	$\delta$ ( $\pm$ 0,05) mm/s	$\Delta/2\xi q$ ( $\pm$ 0,05) mm/s	$B_{HF}$ ( $\pm$ 0,5) Tesla	Area (%)
Hy-Fe	(Fe <sup>3+</sup> )	0,25	0,53	-	100

O espectro Mössbauer a 298 K do Hy-Fe foi ajustado com um modelo independente de distribuição de campo hiperfino, o que indica a presença de hematita. Além da hematita, aparece um duplete, presumivelmente, devido a Fe<sup>3+</sup> paramagnético, como da estrutura de óxidos de ferro sob relaxação superparamagnética, como hematita e/ou goethita com tamanho médio de partículas muito pequeno [42]. Esses resultados corroboram com os encontrados através do mapeamento químico, de que as partículas de ferro estão dispersas na superfície do hydrochar.

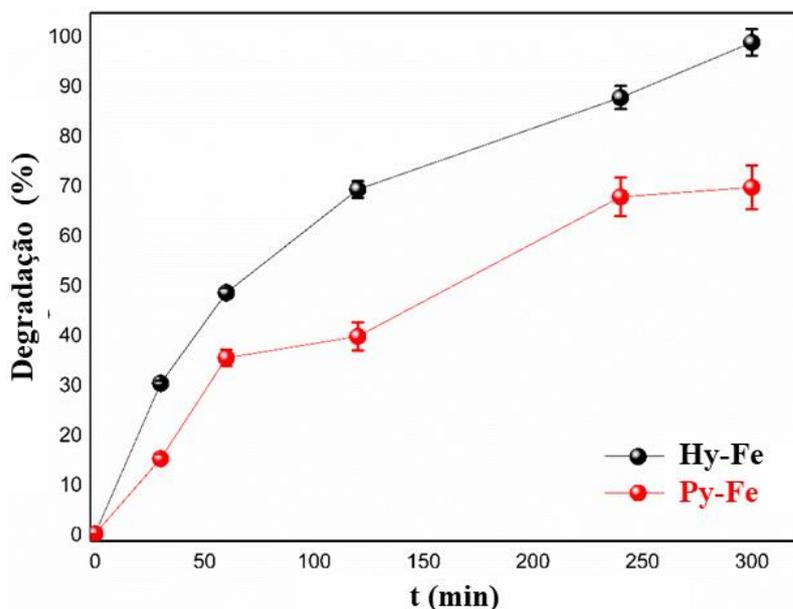
### 5.3.2. Estudos de degradação do dicamba

Primeiramente, o padrão do dicamba foi injetado no cromatógrafo, sendo o cromatograma mostrado na Figura 5.11. Pode-se observar que o padrão tem um tempo de retenção próximo de 7 min. Após determinado o tempo de retenção (TR) do dicamba, os experimentos de degradação foram realizados em etapas.



**Figura 5.11.** Cromatograma dicamba padrão (50 mg/L). Condições de análise: coluna C18, Keystone NA (Keystone Scientific, Bellefonte, PA), fase móvel de (v/v) 50% acetonitrila/ 50% de H<sub>2</sub>O com 0,01 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e fluxo de 1,0 ml min<sup>-1</sup>, com quantificação a 275 nm.

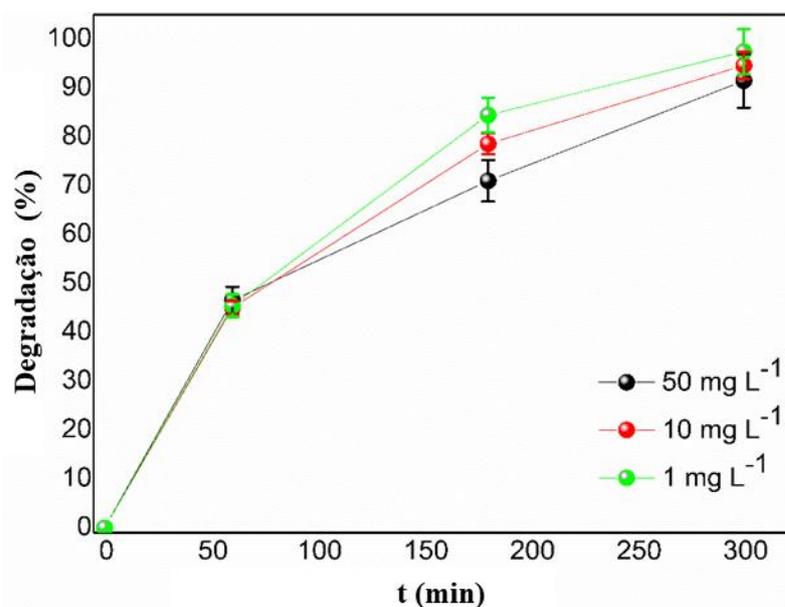
Na primeira etapa, experimentos controles foram realizados, a fim de comparar a eficiência da reação dos biochars produzidos via pirólise e via síntese hidrotérmica, e os resultados estão apresentados na Figura 5.12.



**Figura 5.12.** Comparação de degradação do dicamba por biochar produzidos por pirólise e hydrochar produzido por síntese hidrotérmica. Condições experimentais: 100,00 ml de solução de dicamba 50 mg L<sup>-1</sup>; 0,200 g do char; 1,00 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1,00 mmol L<sup>-1</sup>, 1,00 ml de solução de sulfato de alumínio (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) a 1,00 mol L<sup>-1</sup>; 25 °C; agitação constante.

Como pode ser observado através da Figura 5.12, ambos os materiais, podem ser utilizados no processo de degradação do dicamba, porém o hydrochar produzido via síntese hidrotérmica apresentou melhores resultados de degradação (100%), comparados com o biochar produzido via pirólise (70%). Esse comportamento está de acordo com o descrito por Shan et al (2021), que se observaram que o hydrochar produzido via síntese hidrotérmica apresentaram melhores propriedades, quando comparado com um biochar produzido via pirólise. Segundo os autores, o hydrochar apresentou maior quantidade de sítios ativos, grupos funcionais de oxigênio (OFGs), heteroátomos, carbono  $sp^2$ , radicais livres persistentes (PFRs), sítios defeituosos e vacâncias [43]. Outra vantagem na utilização da síntese hidrotérmica é que todo o processo de preparação do Hy-Fe é realizado em uma única etapa [44].

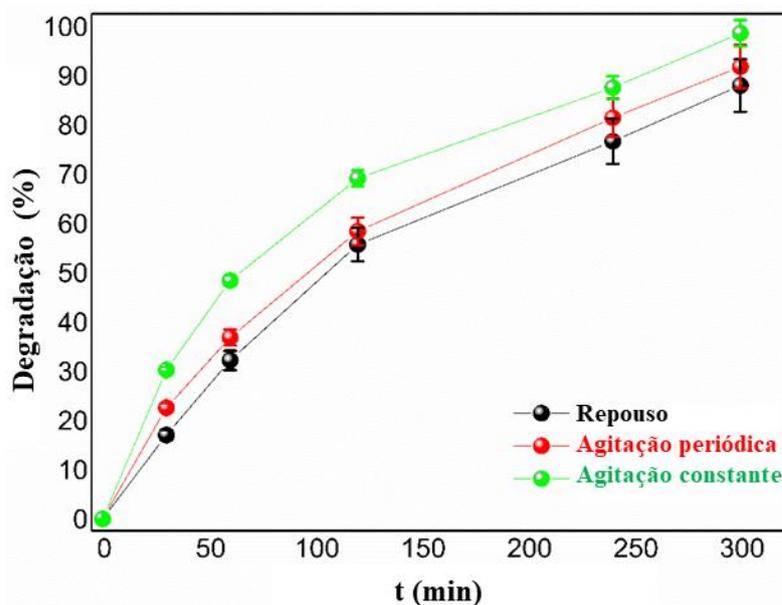
Um dos principais fatores que influenciam nas reações de degradação é a concentração dos reagentes. Assim, na segunda etapa, experimentos foram conduzidos afim de avaliar a influência da concentração inicial do dicamba no sistema de degradação e os resultados são apresentados na Figura 5.13.



**Figura 5.13.** Estudo da variação da concentração inicial do dicamba no processo de degradação. Condições experimentais: 100,00 ml de solução de dicamba; 0,200 g do hydrchar; 1,00 mL de  $H_2O_2$  1,00  $mmol L^{-1}$ , 1,00 ml de solução de sulfato de alumínio ( $Al_2(SO_4)_3$ ) a 1,00  $mol L^{-1}$ ; 25  $^{\circ}C$ ; agitação constante.

Como pode ser observado na Figura 5.13, para as 3 concentrações iniciais de dicamba estudadas, atingiu-se 100% de degradação, em 300 minutos de reação, para as três condições de concentração inicial do dicamba. Essas concentrações foram escolhidas para simular uma condição de campo, com três diferentes etapas de lavagem do tanque de pulverização.

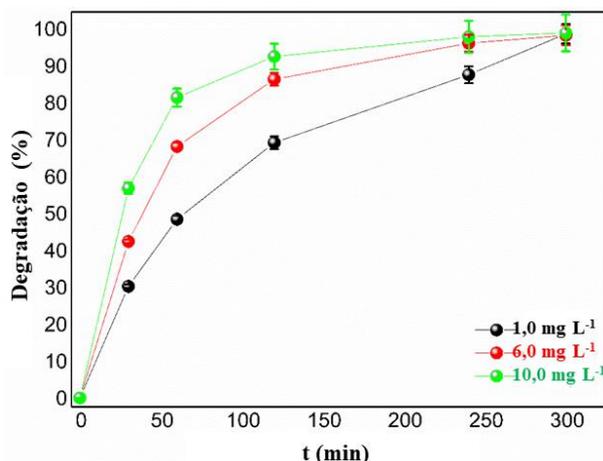
Na terceira etapa experimentos foram conduzidos a fim de avaliar a importância da agitação no sistema de degradação e os resultados são apresentados na Figura 5.14.



**Figura 5.14.** Estudo da variação da condição de agitação do sistema no processo de degradação. Condições experimentais: 100 ml de solução de dicamba  $50,00 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $0,200 \text{ g}$  do Hy-Fe;  $1,00 \text{ mL}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$   $1 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $1,00 \text{ mL}$  de solução de sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) a  $1,00 \text{ mol/L}$ ;  $25^\circ\text{C}$ .

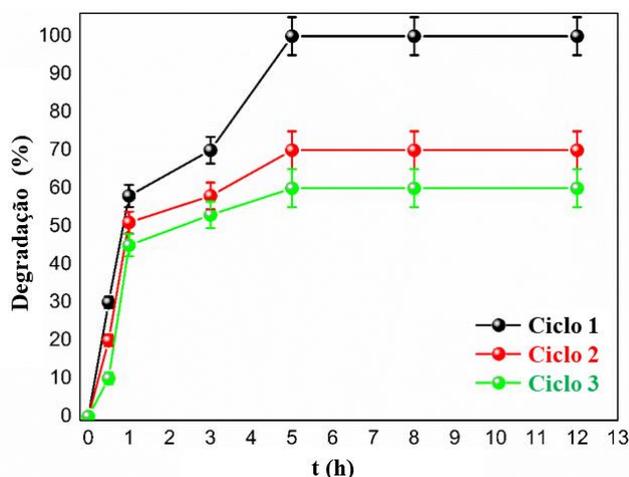
Como pode ser observado na Figura 5.14, o processo de degradação ocorre mesmo com a solução em repouso, atingindo 90% de degradação em 5 horas. Porém, quando a solução é exposta a uma agitação constante, a porcentagem de degradação atinge seu máximo (100%). De acordo com os resultados para o sistema em repouso, agitação esporádica e agitação constante foram muito similares o que facilita as condições para tratamento desses efluentes em condições de campo.

Na quarta etapa, experimentos foram realizados a fim de avaliar a influência da dose de Hy-Fe no sistema de degradação e o resultado é apresentado na Figura 5.15. Como pode ser observado na Figura 5.15, a reação de degradação é influenciada pela dose do Hy-Fe, sendo que para a dose de  $1,00 \text{ g L}^{-1}$  a reação atinge 100% de degradação em 300 minutos. Porém, quando a solução é exposta a uma dose maior de Hy-Fe ( $6,00 \text{ g L}^{-1}$ ), o tempo de degradação diminui para 240 minutos e para a dose de  $10,00 \text{ g L}^{-1}$  mais de 90% é degradado em 120 minutos.



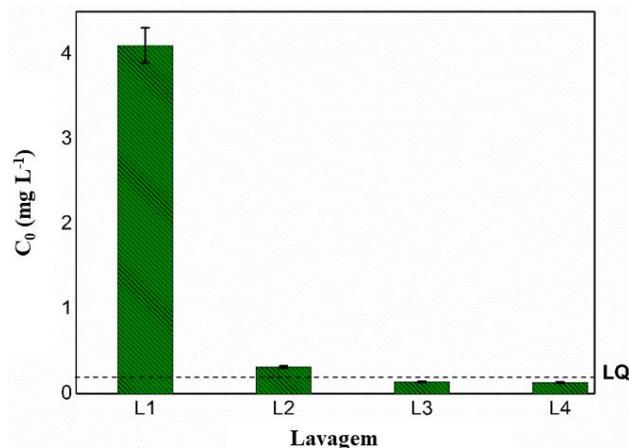
**Figura 5.15.** Estudo da variação da dose de Hy-Fe no processo de degradação. Condições experimentais: 100 ml de solução de dicamba 50 mg L<sup>-1</sup>; 1,00 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1,00 mmol L<sup>-1</sup>, 1,00 ml de solução de sulfato de alumínio (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) a 1,00 mol L<sup>-1</sup>; 25 °C.

Na quinta etapa, experimentos foram conduzidos a fim de avaliar a possível utilização do sistema Hy-Fe em diferentes ciclos de reação, e os resultados são apresentados na Figura 5.16. Pode-se observar que a eficiência do Hy-Fe na degradação do dicamba, tem sua taxa de eficiência diminuída a cada ciclo de degradação, passando de 95% de degradação no primeiro ciclo, para 65 e 60%, no segundo, e terceiro ciclo, respectivamente, devido a saturação dos sítios de degradação.



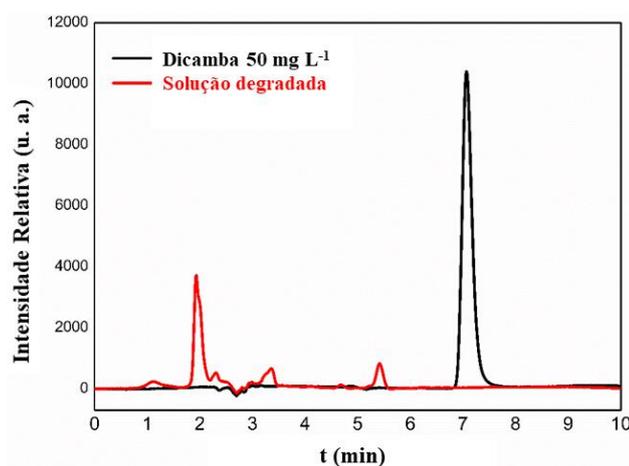
**Figura 5.16.** Estudo da reutilização do Hy-Fe em diferentes ciclos de degradação. Condições experimentais: 100,00 ml de solução de dicamba 50 mg L<sup>-1</sup>; 0,200 g do Hy-Fe; 1,00 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1,00 mmol L<sup>-1</sup>, 1,00 ml de solução de sulfato de alumínio (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) a 1,00 mol L<sup>-1</sup>; 25 °C.

Para os ensaios envolvendo o tratamento de EPI, primeiramente, a concentração residual de dicamba nas águas de lavagem dos EPI contaminado foi quantificada por HPLC, como mostrado na Figura 5.17.



**Figura 5.17.** Concentração de dicamba encontrado nas diferentes lavagens dos EPI's contaminado.

O limite de quantificação foi determinado em trabalhos anteriores realizados no grupo de pesquisa como sendo  $0,21 \pm 0,02 \text{ mg L}^{-1}$ . Nota-se que na primeira lavagem, a concentração de dicamba é  $\sim 4,00 \text{ mg L}^{-1}$ , após a primeira lavagem, a concentração de dicamba é tão baixa, estando abaixo de limite de quantificação do equipamento. Portanto os ensaios de degradação e avaliação de subprodutos de degradação por ensaio biológico foram realizados com a água residual da primeira etapa de lavagem (L1). O cromatograma da solução degrada de dicamba, nas condições em que se atingiu 100 % de degradação na primeira lavagem (Figura 5.18), foi comparado com o padrão comercial do herbicida, em que é possível notar que apenas um subproduto de reação é encontrado após 5 horas de reação.



**Figura 5.18.** Comparação do cromatograma de uma solução de dicamba comercial de 50 mg/L, e da mesma solução após o processo de degradação por 5 horas. Condições de análise: coluna C18, Keystone NA (Keystone Scientific, Bellefonte, PA), fase móvel de (v/v) 50% acetonitrila/ 50% de H<sub>2</sub>O com 0,01 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e fluxo de 1,0 ml/min, com quantificação a 275 nm.

### 5.3.3. Ensaio biológico com as soluções degradadas por processo Fenton-like

No estudo com espécie vegetal sensível, foi escolhido o feijão como espécie indicadora, por ser a espécie que apresenta maior sensibilidade ao dicamba [45]. As soluções foram preparadas de acordo com os tratamentos descritos na Tabela 5.1, e aplicadas as plantas indicadoras, com monitoramento dos resultados em 21 dias após a aplicação. A influência das diferentes concentrações iniciais de dicamba aplicado pode ser observado na Figura 5.19.



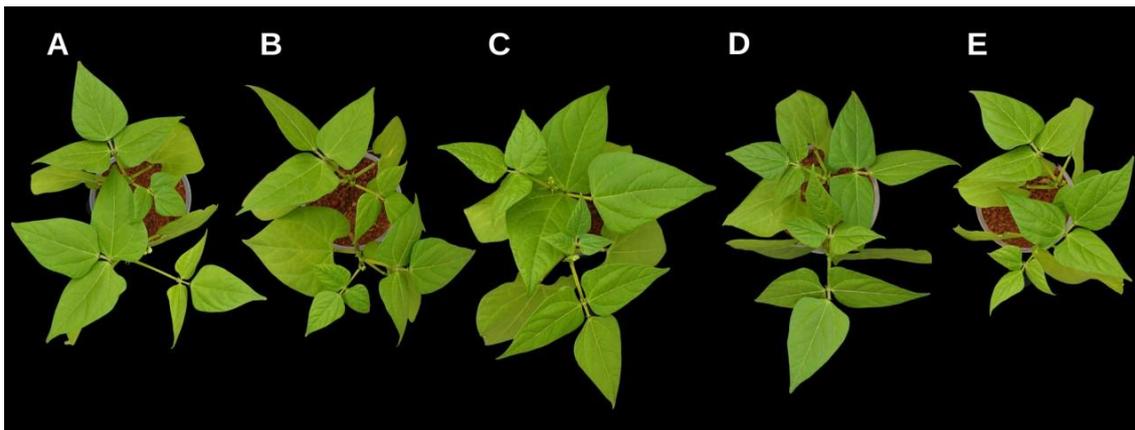
**Figura 5.19.** Intoxicação aparente aos 21 DAA de (A) solução controle (água), (B) dicamba comercial  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , (C) dicamba comercial  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , (D) dicamba comercial  $10 \text{ mg L}^{-1}$  e (E) dicamba comercial  $50 \text{ mg L}^{-1}$ .

Como pode ser observado na Figura 5.19, o dicamba apresentou maiores índices de intoxicação visual à medida que se aumenta a concentração aplicada. Essa intoxicação fica mais evidente, quando comparado a matéria seca da parte aérea (MSPA) das plantas (Tabela 5.5), em que há uma diminuição de 32% de massa em reação a testemunha.

**Tabela 5.5.** Matéria seca da parte aérea (MPSA)

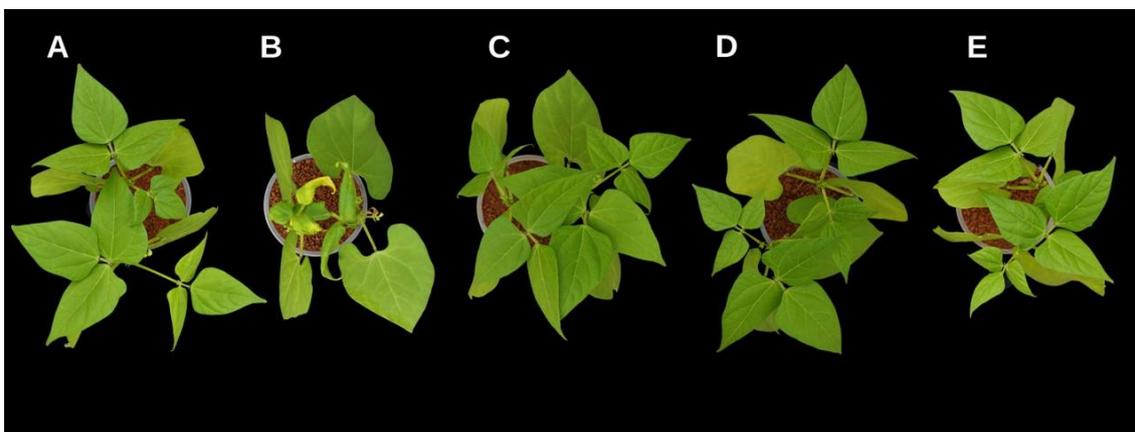
Tratamento	Descrição	MPSA	
T1	H <sub>2</sub> O	2,62	a
T2	[dicamba] <sub>0</sub> 1,00 mg L <sup>-1</sup>	2,47	a
T3	[dicamba] <sub>0</sub> 5,00 mg L <sup>-1</sup>	2,23	b
T4	[dicamba] <sub>0</sub> 10,00 mg L <sup>-1</sup>	2,08	c
T5	[dicamba] <sub>0</sub> 50,00 mg L <sup>-1</sup>	1,79	d
T6	Solução de [dicamba] <sub>0</sub> 1,00 mg L <sup>-1</sup> degradada* para 0,20 g de Hy-Fe	2,53	a
T7	Solução de [dicamba] <sub>0</sub> 5,00 mg L <sup>-1</sup> degradada* para 0,20 g de Hy-Fe	2,53	a
T8	Solução de [dicamba] <sub>0</sub> 10,00 mg L <sup>-1</sup> degradada* para 0,20 g de Hy-Fe	2,59	a
T9	Solução de [dicamba] <sub>0</sub> 50,00 mg L <sup>-1</sup> degradada* para 0,20 g de Hy-Fe	2,59	a
T10	Solução de [dicamba] <sub>0</sub> 50,00 mg L <sup>-1</sup> degradada*, para 0,20 g de Hy-Fe, submetida à agitação esporádica	2,52	a
T11	Solução de [dicamba] <sub>0</sub> 50,00 mg L <sup>-1</sup> degradada* para 0,20 g de Hy-Fe, para sistema em repouso	2,61	a
T12	Solução de [dicamba] <sub>0</sub> 50,00 mg L <sup>-1</sup> degradada* para 0,60 g de Hy-Fe	2,56	a
T13	Solução de [dicamba] <sub>0</sub> 50,00 mg L <sup>-1</sup> degradada* para 1,00 g de Hy-Fe	2,50	a
CV (%)		2,94	
Teste de tukey (5%)			

Por outro lado, na Figura 5.20 é mostrada a intoxicação visual, nas mesmas concentrações iniciais de dicamba, porém essas soluções passaram por um processo de degradação via Fenton, utilizando o Hy-Fe. Pode-se observar que a degradação do dicamba foi efetiva, uma vez que as plantas não apresentaram sintomas aparentes de intoxicação. Além disso, não houve diminuição significativa de MPSA em nenhum dos tratamentos em que se utilizou Hy-Fe em reação via Fenton-like.

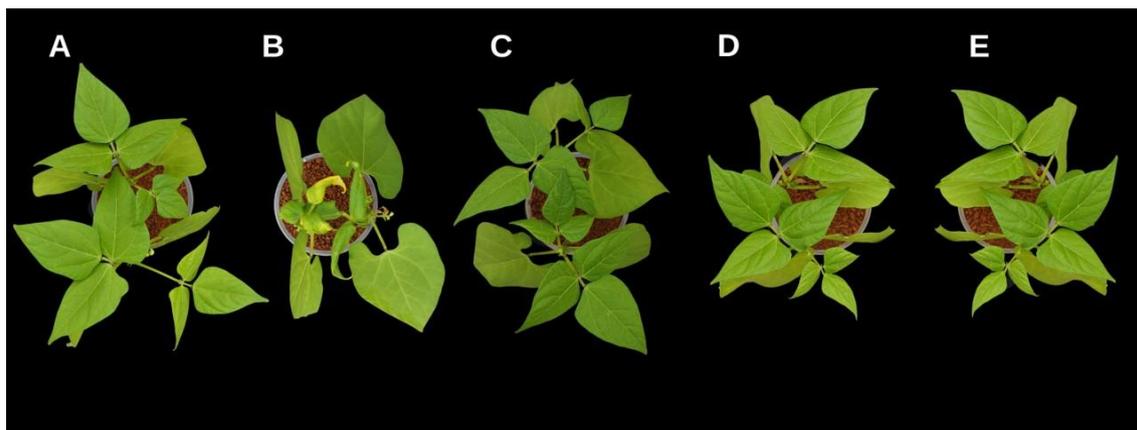


**Figura 5.20.** Intoxicação aparente aos 21 DAA de (A) solução controle (água), (B) dicamba comercial 1 mg L<sup>-1</sup> degradado, (C) dicamba comercial 5 mg L<sup>-1</sup> degradado, (D) dicamba comercial 10 mg L<sup>-1</sup> degradado e (E) dicamba comercial 50 mg L<sup>-1</sup> degradado. Condições experimentais: 100,00 ml de solução de dicamba; 0,200 g do char; 1,00 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1,00 mmol L<sup>-1</sup>, 1,00 ml de solução de sulfato de alumínio (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) a 1,00 mol L<sup>-1</sup>; 25 °C; agitação constante.

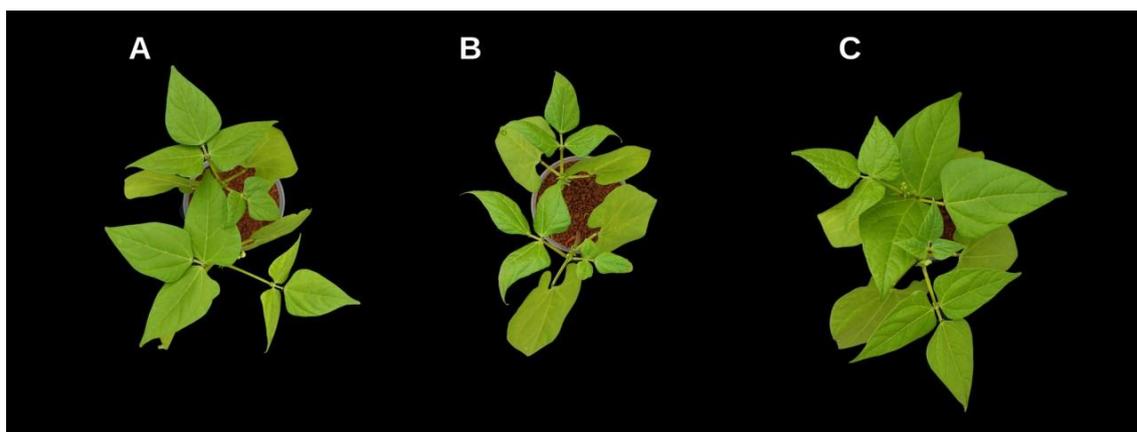
Os resultados para a avaliação da dose do Hy-Fe, da influência da agitação do sistema e das lavagens dos EPI's estão dispostos nas Figuras 5.21-5.23, respectivamente.



**Figura 5.21.** Intoxicação aparente aos 21 DAA d (A) solução controle (água), (B) dicamba comercial 50 mg L<sup>-1</sup>, (C) dicamba comercial 50 mg L<sup>-1</sup> degradado com Hy-Fe 1,0 g L<sup>-1</sup>, (D) dicamba comercial 50 mg L<sup>-1</sup> degradado com Hy-Fe 6,0 g L<sup>-1</sup> e (E) dicamba comercial 50 mg L<sup>-1</sup> degradado com Hy-Fe 10,0 g L<sup>-1</sup>. Condições experimentais: 100,00 ml de solução de dicamba 50 mg L<sup>-1</sup>; 1,00 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1,00 mmol L<sup>-1</sup>, 1,00 ml de solução de sulfato de alumínio (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) a 1,00 mol L<sup>-1</sup>; 25 °C; agitação constante.

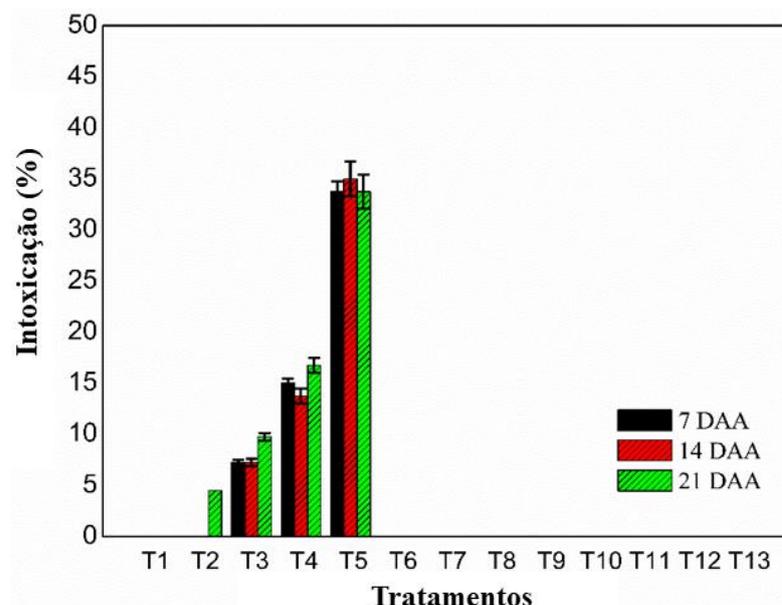


**Figura 5.22.** Intoxicação aparente aos 21 DAA d (A) solução controle (água), (B) dicamba comercial 50 mg L<sup>-1</sup>, (C) dicamba comercial 50 mg L<sup>-1</sup> degradado com agitação constante, (D) dicamba comercial 50 mg L<sup>-1</sup> degradado com agitação periódica e (E) dicamba comercial 50 mg L<sup>-1</sup> degradado em repouso. Condições experimentais: 100,00 ml de solução de dicamba 50 mg L<sup>-1</sup>; 0,200 g do char; 1,00 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1,00 mmol L<sup>-1</sup>, 1,00 ml de solução de sulfato de alumínio (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) a 1,00 mol L<sup>-1</sup>; 25 °C.



**Figura 5.23.** Intoxicação aparente aos 21 DAA d (A) solução controle (água), (B) dicamba comercial 5 mg L<sup>-1</sup>, (C) dicamba comercial 5 mg L<sup>-1</sup> degradado. Condições experimentais: 100,00 ml de solução de dicamba 5 mg L<sup>-1</sup>; 0,200 g do char; 1,00 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1,00 mmol L<sup>-1</sup>, 1,00 ml de solução de sulfato de alumínio (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) a 1,00 mol L<sup>-1</sup>; 25 °C; agitação constante.

A partir da avaliação em 21 DAA foram atribuídas notas de intoxicação das plantas em cada um dos tratamentos, e os resultados são apresentados na Figura 5.24.



**Figura 5.24.** Notas de intoxicação aos 7, 14 e 21 DAA.

Pode-se notar através da Figura 5.24 que não houve diferença significativa entre o experimento controle (T1) e as soluções degradadas (T6-T13), o que corrobora com a ideia de que a degradação do dicamba foi efetiva nesse processo de degradação via Fenton-like, utilizando o Hy-Fe.

#### 5.4. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que o Hy-Fe produzido nesse trabalho pode ser utilizado em um processo Fenton-like heterogêneo na degradação do dicamba em sistemas aquosos de forma simples e eficiente. O compósito produzido via síntese hidrotérmica (Hy-Fe) apresentou melhores resultados que o compósito produzido via pirólise, além de apresentar a vantagem de ser produzido em apenas uma reação (síntese *one pote*). As plantas dos ensaios biológicos não apresentaram sintomas de intoxicação visual para os tratamentos realizados utilizando o Hy-Fe em uma reação via Fenton. Sendo assim, o compósito Hy-Fe tem potencial para ser implementado em uma tecnologia de degradação da calda de resíduo de dicamba em tanque de pulverização, sendo uma alternativa viável, de baixo custo e ambientalmente segura.

## 5.5. REFERÊNCIAS

- [1] IPEA, “Agrotóxicos no Brasil: padrões de uso, política da regulação e prevenção da captura regulatória,” *Ipea*, p. 76, 2019, [Online]. Available: [http://repositorio.ipea.gov.br/bitstream/11058/9371/1/td\\_2506.pdf](http://repositorio.ipea.gov.br/bitstream/11058/9371/1/td_2506.pdf).
- [2] S. O. Procópio *et al.*, “Efeitos de dessecantes no controle de plantas daninhas na cultura da soja,” *Planta Daninha*, vol. 24, no. 1, pp. 193–197, 2006, doi: 10.1590/s0100-83582006000100024.
- [3] A. J. Krzyszowska, R. D. Allen, and G. F. Vance, “Assessment of the Fate of Two Herbicides in a Wyoming Rangeland Soil: Column Studies,” *J. Environ. Qual.*, vol. 23, no. 5, pp. 1051–1058, 1994, doi: 10.2134/jeq1994.00472425002300050029x.
- [4] S. R. B. Andrade *et al.*, “Ametryn leaching on red-yellow latosol and red-yellow ultisol with different pH values,” *Planta Daninha*, vol. 28, no. 3, pp. 655–663, 2010, doi: 10.1590/s0100-83582010000300023.
- [5] G. R. Mobility of dicamba, picloram and 2, 4-D in soil columns. *Weed Science*, v. 25, n. 2, p. 159-162, 1977. <https://doi.org/10.1017/S0043174500033166>
- [6] M. G. Underwood *et al.*, “The Addition of Dicamba to POST Applications of Quizalofop-p-ethyl or Clethodim Antagonizes Volunteer Glyphosate-Resistant Corn Control in Dicamba-Resistant Soybean,” *Weed Technol.*, vol. 30, no. 3, pp. 639–647, 2016, doi: 10.1614/wt-d-16-00016.1.
- [7] T. Beyki and M. J. Asadollahzadeh, “Selective removal of dicamba from aqueous samples using molecularly imprinted polymer nanospheres,” *J. Water Environ. Nanotechnol*, vol. 1, no. 1, pp. 19–25, 2016, doi: 10.7508/jwent.2016.01.003.
- [8] R. D. Furtado and R. B. Hoff, “Removal of Imazethapyr and Imazapic from the Effluent of Aero-Agricultural Operations: Efficiency of a Treatment System Using Ozone,” *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 228, no. 11, 2017, doi: 10.1007/s11270-017-3621-0.
- [9] A. Bahieldin, W. E. Dyer, and R. Qu, “Concentration effects of dicamba on shoot regeneration in wheat,” *Plant Breed.*, vol. 119, no. 5, pp. 437–439, 2000, doi: 10.1046/j.1439-0523.2000.00523.x.
- [10] M. C. R. Alavanja *et al.*, “Pesticides and lung cancer risk in the agricultural health study cohort,” *Am. J. Epidemiol.*, vol. 160, no. 9, pp. 876–885, 2004, doi: 10.1093/aje/kwh290.
- [11] R. A. Vidal and N. C. Fleck, “Análise do risco da ocorrência de biotipos de plantas daninhas resistentes aos herbicidas,” *Planta Daninha*, vol. 15, no. 2, pp. 152–161, 1997, doi: 10.1590/s0100-83581997000200008.

- [12] S. X. de Campos and E. M. Vieira, "Estudo da degradação do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) por meio da radiação gama do cobalto-60 em solução aquosa contendo ácido húmico," *Quim. Nova*, vol. 25, no. 4, pp. 529–532, 2002, doi: 10.1590/s0100-40422002000400003.
- [13] Z. Qiang, C. Liu, B. Dong, and Y. Zhang, "Degradation mechanism of alachlor during direct ozonation and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process," *Chemosphere*, vol. 78, no. 5, pp. 517–526, 2010, doi: 10.1016/j.chemosphere.2009.11.037.
- [14] K. Wantala, P. Khemthong, J. Wittayakun, and N. Grisdanurak, "Visible light-irradiated degradation of alachlor on Fe-TiO<sub>2</sub> with assistance of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 28, no. 11, pp. 2178–2183, 2011, doi: 10.1007/s11814-011-0095-4.
- [15] Y. Yang *et al.*, "Non-specific degradation of chloroacetanilide herbicides by glucose oxidase supported Bio-Fenton reaction," *Chemosphere*, vol. 292, p. 133417, 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.133417.
- [16] Y. Xin, H. Liu, L. Han, and Y. Zhou, "Comparative study of photocatalytic and photoelectrocatalytic properties of alachlor using different morphology TiO<sub>2</sub>/Ti photoelectrodes," *J. Hazard. Mater.*, vol. 192, no. 3, pp. 1812–1818, 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.07.005.
- [17] X. Deng *et al.*, "Construction of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@FeS<sub>2</sub>@C@MoS<sub>2</sub> Z-scheme heterojunction with sandwich-like structure: enhanced catalytic performance in photo-Fenton reaction and mechanism insight," *J. Alloys Compd.*, vol. 901, p. 163437, 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.163437.
- [18] B. Khennaoui, F. Zehani, M. A. Malouki, R. Menacer, and M. C. López, "Chemical and physical characterization of a natural clay and its use as photocatalyst for the degradation of the methabenzthiazuron herbicide in water," *Optik (Stuttg.)*, vol. 219, no. June, 2020, doi: 10.1016/j.ijleo.2020.165024.
- [19] K. Qian, A. Kumar, H. Zhang, D. Bellmer, and R. Huhnke, "Recent advances in utilization of biochar," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 42, pp. 1055–1064, 2015, doi: 10.1016/j.rser.2014.10.074.
- [20] E. Neyens and J. Baeyens, "A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique," *J. Hazard. Mater.*, vol. 98, no. 1–3, pp. 33–50, 2003, doi: 10.1016/S0304-3894(02)00282-0.
- [21] L. Wang, J. Zhang, and A. Wang, "Removal of methylene blue from aqueous solution using chitosan-g-poly(acrylic acid)/montmorillonite superadsorbent nanocomposite," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 322, no. 1–3, pp. 47–53, 2008, doi:

- 10.1016/j.colsurfa.2008.02.019.
- [22] T. Guimarães, L. D. Paquini, B. R. Lyrio Ferraz, L. P. Roberto Profeti, and D. Profeti, “Efficient removal of Cu(II) and Cr(III) contaminants from aqueous solutions using marble waste powder,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 4, p. 103972, 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.103972.
- [23] M. R. Ribeiro *et al.*, “Synthesis of value-added materials from the sewage sludge of cosmetics industry effluent treatment plant,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 4, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105367.
- [24] T. Guimarães, A. F. De Oliveira, R. P. Lopes, and A. P. De Carvalho Teixeira, “Biochars obtained from arabica coffee husks by a pyrolysis process: Characterization and application in Fe(ii) removal in aqueous systems,” *New J. Chem.*, vol. 44, no. 8, pp. 3310–3322, 2020, doi: 10.1039/c9nj04144c.
- [25] P. A. da S. Veiga *et al.*, “Production of high-performance biochar using a simple and low-cost method: Optimization of pyrolysis parameters and evaluation for water treatment,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 148, no. February, p. 104823, 2020, doi: 10.1016/j.jaap.2020.104823.
- [26] A. F. M. Ibrahim, K. P. R. Dandamudi, S. Deng, and Y. S. Lin, “Pyrolysis of hydrothermal liquefaction algal biochar for hydrogen production in a membrane reactor,” *Fuel*, vol. 265, no. December 2019, p. 116935, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116935.
- [27] M. Li, H. Liu, T. Chen, C. Dong, and Y. Sun, “Synthesis of magnetic biochar composites for enhanced uranium(VI) adsorption,” *Sci. Total Environ.*, vol. 651, pp. 1020–1028, 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.09.259.
- [28] Y. Wei, C. Shen, J. Xie, and Q. Bu, “Study on reaction mechanism of superior bamboo biochar catalyst production by molten alkali carbonates pyrolysis and its application for cellulose hydrolysis,” *Sci. Total Environ.*, vol. 712, p. 136435, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.136435.
- [29] W. A. W. A. K. Ghani *et al.*, “Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: Chemical and physical characterization,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 44, pp. 18–24, 2013, doi: 10.1016/j.indcrop.2012.10.017.
- [30] Y. Tang *et al.*, “Influence of pyrolysis temperature on production of digested sludge biochar and its application for ammonium removal from municipal wastewater,” *J. Clean. Prod.*, vol. 209, pp. 927–936, 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.10.268.
- [31] L. Renata Pereira; A, Didier. Biochar as a support for nanocatalysts and other reagents:

- Recent advances and applications. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 426, p. 213585, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213585>
- [32] M. L. Álvarez, G. Gascó, T. Palacios, J. Paz-Ferreiro, and A. Méndez, “Fe oxides-biochar composites produced by hydrothermal carbonization and pyrolysis of biomass waste,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 151, no. May, 2020, doi: 10.1016/j.jaap.2020.104893.
- [33] Y. Zhou, G. Liu, J. Liu, Y. Xiao, T. Wang, and Y. Xue, “Magnetic biochar prepared by electromagnetic induction pyrolysis of cellulose: biochar characterization, mechanism of magnetization and adsorption removal of chromium (VI) from aqueous solution,” *Bioresour. Technol.*, no. Vi, p. 125429, 2021, doi: 10.1016/j.biortech.2021.125429.
- [34] J. H. Chu, J. K. Kang, S. J. Park, and C. G. Lee, “Application of magnetic biochar derived from food waste in heterogeneous sono-Fenton-like process for removal of organic dyes from aqueous solution,” *J. Water Process Eng.*, vol. 37, no. June, p. 101455, 2020, doi: 10.1016/j.jwpe.2020.101455.
- [35] B. Debalina, R. B. Reddy, and R. Vinu, “Production of carbon nanostructures in biochar, bio-oil and gases from bagasse via microwave assisted pyrolysis using Fe and Co as susceptors,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 124, pp. 310–318, 2017, doi: 10.1016/j.jaap.2017.01.018.
- [36] L. V. Gasparov, D. B. Tanner, D. B. Romero, H. Berger, G. Margaritondo, and L. Forró, “Infrared and Raman studies of the Verwey transition in magnetite,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 62, no. 12, pp. 7939–7944, 2000, doi: 10.1103/PhysRevB.62.7939.
- [37] Y. Ma, H. Bao, X. Hu, R. Wang, and W. Dong, “Productions of phenolic rich bio-oil using waste chilli stem biomass by catalytic pyrolysis: Evaluation of reaction parameters on products distributions,” *J. Energy Inst.*, vol. 97, no. May, pp. 233–239, 2021, doi: 10.1016/j.joei.2021.05.004.
- [38] S. Zhang, S. Tang, D. Tang, W. Huang, and Z. Pan, “Determining fractal dimensions of coal pores by FHH model: Problems and effects,” *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 21, pp. 929–939, 2014, doi: 10.1016/j.jngse.2014.10.018.
- [39] W. Chen *et al.*, “Co-pyrolysis of lignocellulosic biomass and microalgae: Products characteristics and interaction effect,” *Bioresour. Technol.*, vol. 245, no. August, pp. 860–868, 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.09.022.
- [40] S. F. Jiang, K. F. Xi, J. Yang, and H. Jiang, “Biochar-supported magnetic noble metallic nanoparticles for the fast recovery of excessive reductant during pollutant reduction,”

- Chemosphere*, vol. 227, pp. 63–71, 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.04.044.
- [41] L. Renata P.; G, Tiago; A, Didier. Magnetized Biochar as a Gold Nanocatalyst Support for p-Nitrophenol Reduction. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 32, p. 1680-1686, 2021. <https://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20210056>
- [42] N. Curi, P. E. F. Da Motta, J. D. Fabris, and L. C. A. De Oliveira, “Espectroscopia Mössbauer na caracterização de compostos ferrosos em solos e sua relação com retenção de fósforo,” *Quim. Nova*, vol. 31, no. 6, pp. 1467–1471, 2008, doi: 10.1590/S0100-40422008000600035.
- [43] A. Shan *et al.*, “Synthesis of nZVI-Ni@BC composite as a stable catalyst to activate persulfate: Trichloroethylene degradation and insight mechanism,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 1, p. 104808, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2020.104808.
- [44] F. Li, A. R. Zimmerman, X. Hu, Z. Yu, J. Huang, and B. Gao, “One-pot synthesis and characterization of engineered hydrochar by hydrothermal carbonization of biomass with ZnCl<sub>2</sub>,” *Chemosphere*, vol. 254, p. 126866, 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126866.
- [45] A. C. A. Orrico, M. A. P. Orrico Junior, J. De Lucas Junior, R. A. M. Fernandes, S. Sunada, and J. P. Rodrigues, “Revista Agrarian,” *Rev. Agrar.*, vol. 4, no. 2010, pp. 222–227, 2011.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO GERAL

O reaproveitamento de resíduos industriais ou agrícolas para processos de remediação ambiental é de grande interesse. neste contexto, o presente trabalho avaliou a utilização da palha de café para produção de biochar, via pirólise, para aplicação na adsorção de Fe(II) de solução aquosa. Adicionalmente, foi avaliado a utilização desse material contendo ferro adsorvido para a produção de um compósito de biochar e nanopartículas de ferro zero (nZVI) para aplicação na remoção de corantes (alaranjado de metila e azul de metileno) e degradação de herbicida (dicamba). Por final, produziu-se um biochar por síntese hidrotérmica, e avaliou-se a degradação do dicamba por reações *Fenton-like*. A critério de comparação, um resumo dos resultados do tratamento dos poluentes obtidos para cada um dos materiais produzidos e estudados é apresentado Tabela 5.1

Dada a relevância científica do presente estudo, foi possível a publicação de dois artigos em revistas conceituadas como a *New Journal of Chemistry* (fator de impacto 3,59) e a *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* (fator de impacto 5,65), referentes ao conteúdo dos Capítulos 2 e 3 da tese (Apêndices 1 e 2). Parte do estudo referente Capítulo 2 e 3 foi apresentado em um congresso internacional (Encontro Latino Americano de Pós Graduação), recebendo o prêmio de melhor trabalho de área, e um dos cinco melhores trabalhos, respectivamente (Apêndices 3 e 4). Por final, almeja-se a publicação de mais dois artigos, que estão sendo redigidos, com os resultados dos Capítulos 4 e 5 em uma revista científica.

**Tabela 5.1.** Comparativo dos resultados obtidos nessa tese na remoção de poluentes utilizando-se os materiais sintetizados (BIO350, BIO600, nZVI/BC, BIOFe e Hy-Fe) nas melhores condições.

Material	Condições de Síntese	Poluente	Condições reacionais	Cinética – $k$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	Isoterma - $Q_{\text{máx}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Remoção ( $t$ )
BIO350	Pirólise 350 °C	Fe(II) ( $C_0 = 90 \text{ mg L}^{-1}$ )	$Volume = 100,00 \text{ mL}; dose = 1,00 \text{ g L}^{-1};$ $pH_0 = 4,8; T = 25 \text{ °C}$	0,024	109,8	100 % (300 min)
BIO600	Pirólise 600 °C	Fe(II) ( $C_0 = 90 \text{ mg L}^{-1}$ )		$Volume = 100,00 \text{ mL}; dose = 1,00 \text{ g L}^{-1};$ $pH_0 = 4,8; T = 25 \text{ °C}$	0,013	112,3
nZVI/BC	BIO350/ Redução com $\text{NaBH}_4$	Alaranjado de metila ( $C_0 = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ )	$Volume = 100,00 \text{ mL}; dose = 1,00 \text{ g L}^{-1};$ $pH_0 = 4,5; T = 25 \text{ °C}$	0,042	57,1	90 % (120 min)
nZVI/BC	BIO350/ Redução com $\text{NaBH}_4$	Azul de metileno ( $C_0 = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ )	$Volume = 100,00 \text{ mL}; dose = 10,0 \text{ g L}^{-1};$ $pH_0 = 10,0; T = 25 \text{ °C}$	0,541	62,1	100 % (120 min)
BIOFe	BIO350/ Redução com $\text{NaBH}_4$	Dicamba ( $C_0 = 250 \text{ mg L}^{-1}$ )	$Volume = 500,00 \text{ mL}; dose = 10,0 \text{ g L}^{-1}; 1,00 \text{ mL de } H_2O_2 \text{ } 1 \text{ mmol L}^{-1};$ $1,00 \text{ mL de } Al_2(SO_4)_3 \text{ } 1 \text{ mol L}^{-1}; T = 25 \text{ °C}$	-	-	95 % (300 min)
Hy-Fe	Síntese hidrotérmica	Dicamba ( $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ )	$Volume = 500,00 \text{ mL}; dose = 1,0 \text{ g L}^{-1}; 1,00 \text{ mL de } H_2O_2 \text{ } 1 \text{ mmol L}^{-1};$ $1,00 \text{ mL de } Al_2(SO_4)_3 \text{ } 1 \text{ mol L}^{-1}; T = 25 \text{ °C}$	-	-	100 % (300 min)

## APÊNDICE

## Apêndice 1

NJC

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY

PAPER

View Article Online  
View Journal | View Issue



Cite this: *New J. Chem.*, 2020, **44**, 3310

## Biochars obtained from arabica coffee husks by a pyrolysis process: characterization and application in Fe(II) removal in aqueous systems†

Tiago Guimarães,<sup>a</sup> Ana Paula de Carvalho Teixeira,<sup>b</sup> André Fernando de Oliveira<sup>a</sup> and Renata Pereira Lopes<sup>a\*</sup>

In this work biochars were synthesized from arabica coffee husks and were used for Fe(II) adsorption by a pyrolysis process at 350 and 600 °C. The *in natura* material before and after pyrolysis exhibited an amorphous structure, showing C, H, and N levels, for both biochars, of around 70, 0.25, and 2.5% (m/m), respectively. The Point of Zero Charge (PZC) was 9.5 and 10.2 for BIO350 and BIO600, respectively. FTIR spectra and thermogravimetric analyses confirmed the presence of OH, COOH, and SO<sub>3</sub>H groups on the coffee husks' surfaces as well as the loss of these groups on the biochars' surfaces, with the biochars being more stable than the coffee husks. The synthesized biochars presented amorphous characteristics before the adsorption process of iron(II), but turned into nail-like structures after the Fe(II) adsorption studies. The Langmuir isotherm model and pseudo-second order kinetic model were the best models fitted to the experimental data and were evaluated based on the coefficient of determination. Both biochars demonstrated similar efficiencies in Fe(II) removal, with a maximum adsorption capacity of about 110 mg of Fe(II) per gram of biochar. The adsorption thermodynamics indicates a spontaneous and favorable process, thus justifying the use of biochars for Fe(II) adsorption in aqueous solution.

Received 9th August 2019,  
Accepted 23rd January 2020

DOI: 10.1039/c9nj04144c

rsc.li/njc

### 1. Introduction

Nowadays, with the development of industry, several pollutants containing heavy metals, dyes, antibiotics, and toxic compounds, among others, are discharged into water bodies.<sup>1</sup> Thus, water pollution due to heavy metals has become increasingly severe.<sup>2</sup> Metals are inorganic substances naturally found in water bodies and of extreme importance for the environment, since different organisms require stipulated quantities of essential metals for their growth and their living.<sup>3</sup> Unlike organic pollutants, heavy metals are not biodegradable and persist in soils for decades or even centuries.<sup>4</sup> With this, heavy metal pollution has been a major concern for many years.<sup>5,6</sup> Heavy metals can cause major damage to the environment and human health.<sup>7</sup>

Among the metals commonly found in water bodies that deserve attention are mercury (Hg)<sup>8,9</sup> and iron (Fe). Iron (Fe) occupies the fourth place among the most abundant elements on Earth and second place on Earth's crust.<sup>2</sup> Apart from

superficial waters, iron is present in deep waters, mainly due to lixiviation of rocks and minerals.<sup>10</sup> A grave environmental and public health problem is related to the presence of toxic metals in superficial and residual waters.<sup>7</sup> These metals are frequently discharged by industrial sectors, such as mining and metallic coating.<sup>11</sup> Due to the economic globalization and the large-scale development of industrialization, water pollution with heavy metals from mine tailings has attracted a lot of research attention.<sup>12</sup> Although iron is a vital mineral nutrient for living organisms, excessive consumption of this metal may lead to some problems to human health: for example, impaired hematopoiesis by destroying progenitor cells as well as the hematopoietic micro-environment.<sup>13</sup> High concentrations of iron in organisms can lead to weight loss, joint pain, fatigue, eye disorders, such as conjunctivitis and choroiditis, cancer, and heart diseases.<sup>14</sup>

In addition to problems related to human health, the presence of high concentrations of iron in water results in bad odor, metallic taste, and reddish color,<sup>15</sup> as such water can act as a substrate for some bacteria that, once dead, impart bad odor and unpleasant taste to the water.<sup>16</sup>

Iron species present in water are commonly found as dissolved ions, such as Fe<sup>2+</sup> and Fe(OH)<sup>+</sup>, or as Fe(OH)<sub>2</sub> (solids).<sup>17</sup> Iron species can be found in the complex form. In addition, iron is an important element in hemoglobin, myoglobin, and many types of enzymes.

<sup>a</sup> Universidade Federal de Viçosa, Chemistry Department, Viçosa, MG, CEP 36570-000, Brazil. E-mail: renata.plopes@ufv.br

<sup>b</sup> Universidade Federal de Minas Gerais, Chemistry Department, Belo Horizonte, MG, CEP 31270-901, Brazil

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c9nj04144c

## Apêndice 2

Environmental Nanotechnology, Monitoring &amp; Management 17 (2022) 100645



Contents lists available at ScienceDirect

Environmental Nanotechnology, Monitoring &amp; Management

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/enmm](http://www.elsevier.com/locate/enmm)

## Biochar-iron composites: An efficient material for dyes removal

Tiago Guimarães<sup>a</sup>, Vivian Andrade Luciano<sup>b</sup>, Mayara Stefani Ventura Silva<sup>a</sup>, Ana Paula de Carvalho Teixeira<sup>b</sup>, Marcelo Moreira da Costa<sup>c</sup>, Renata Pereira Lopes<sup>a,\*</sup><sup>a</sup> Federal University of Viçosa, Chemistry Department, Viçosa, MG CEP: 36570-000, Brazil<sup>b</sup> Federal University of Minas Gerais, Chemistry Department, Belo Horizonte, MG CEP 31270-901, Brazil<sup>c</sup> Federal University of Viçosa, Cellulose and Paper Laboratory, Forest Engineering Department, Viçosa, MG CEP 36570-000, Brazil

## ARTICLE INFO

## Keywords:

Textiles pollutants  
Residual water  
Biomass  
Adsorption/degradation

## ABSTRACT

In this work, the removal of methyl orange (MOR) and methylene blue (MBL) by composites based on iron supported on biochar was evaluated. The biochar was produced from pyrolysis of arabica coffee (*Coffea arabica*) husks, following Fe(II) adsorption. The adsorbed Fe(II) was submitted to chemical reduction, via borohydride, producing zero-valent iron nanoparticles (nZVI/BC). This material showed point of zero charge (pH<sub>PZC</sub>) of 8.6. Kinetic studies indicated that the pseudo-second order model was the best fit to experimental data for both dyes. The maximum removal capacities were 57.1 and 62.1 mg g<sup>-1</sup> for MOR and MBL, respectively. The material can be used in three different cycles, with no loss efficiency (>80% for MOR and >90% for MBL). During dye removal, two processes occur, adsorption and degradation, the first being predominant. Thus, to maximize the efficiency of both processes, it was suggested the use of a sequence, that is, adsorption followed by degradation of desorbed solution. Such processes are feasible because the effluent volume is significantly lower, reducing process costs. The results, therefore, demonstrated that nZVI/BC has potential to be used in dye removal from aqueous systems in a quick and efficient manner.

## 1. Introduction

Due to the rapid and constant industrial development, human suffer a series of environmental problems related to air, water, and soil pollution (Zhou et al., 2017). An increasingly recurring concern is related to the presence of pollutants in aquatic environments since they result in ecological risks. Several pollution compromise the ecosystem, reduce the biodiversity, and intensify water scarcity (Arenas-sánchez et al., 2016). Among the pollutants, dyes stand out. The dyes are designed to be resist breakdown with time and exposure to sunlight, water, soap, and oxidizing agent. Therefore, they cannot be easily removed being recalcitrant to by conventional wastewater treatment processes due to their complex structure and synthetic origins (Wang et al., 2008). Attention must be given to the disposal of wastewater from printing and textile industries because they have high levels of highly colored organic load (Holkar et al., 2016). It is estimated a dye production of 700.000 tons yearly worldwide (Premarathna et al., 2019).

In general, the dyes residues are disposed directly in the environment, causing harmful effects to living organisms. Some of these dyes have mutagenic and carcinogenic characteristics, and their

inappropriate disposal can result in the formation of toxic by-products (Hou et al., 2019; Wang et al., 2008). Moreover, these compounds hinder the passage of light due to their strong color, compromising the photosynthesis by aquatic plants (Aparecida et al., 2013). Therefore, a series of stricter laws and regulations have been enacted by different governments worldwide (Yao et al., 2015). Dye removal in aquatic systems can be performed by different processes, such as biodegradation (Bibi et al., 2019), chemical degradation (Song et al., 2014), precipitation (Anushree and Philip, 2019), and adsorption (Chowdhury et al., 2020).

Biodegradation is an economic and an environmentally benign process, forming simpler degradation products that can eventually be mineralized. Despite these advantages, a challenge faced by this process is to select the most efficient microorganisms for degradation of specific pollutants, such as azo dyes (Sonwani et al., 2020). In turn, chemical degradation and precipitation, in general, are relatively simple and easy processes to perform (Vikrant et al., 2018). However, they have, as disadvantages, the cost of chemical reagents used in the process and the possibility of toxic by-products generation (Pan et al., 2017). On the other hand, adsorption is an efficient and simple process for treating

\* Corresponding author.

E-mail address: [renata.plopes@ufv.br](mailto:renata.plopes@ufv.br) (R.P. Lopes).<https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100645>

Received 17 September 2021; Received in revised form 4 January 2022; Accepted 6 January 2022

Available online 10 January 2022

2215-1532/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

## Apêndice 3



XXIII INIC  
XVII EPG  
XII INIC Jr  
VIII INID

**PATRIMÔNIO E CULTURA**  
DESAFIOS DA CIÊNCIA FRENTE A  
**IDENTIDADES PLURAIS**

25 E 26  
OUTUBRO  
2018

WWW.INICEPG.UNIVAP.BR

**CERTIFICADO**

*Certificamos que o trabalho intitulado "USO DE BIOCHARS PRODUZIDOS A PARTIR DA PIRÓLISE DA PALHA DE CAFÉ ARÁBICA (COFFEA ARABICA) PARA ADSORÇÃO DE FE(II) EM SOLUÇÃO AQUOSA.", foi considerado o melhor trabalho da área Ciências Exatas e da Terra no XVIII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação (XVIII EPG), realizado na Universidade do Vale do Paraíba, nos dias 25 e 26 de outubro de 2018.*

São José dos Campos, 26 de outubro de 2018.



*Sandra Maria Fonseca da Costa*

Profa. Dra. Sandra Maria Fonseca da Costa  
Pró-reitora de Pesquisa e Pós-Graduação Stricto-Sensu

REALIZAÇÃO: FVZ UNIVAP UNIVAP APQD UNIVAP CNPq JAPESP

## Apêndice 4



XXIII INIC  
XIX EPG  
XII INIC Jr  
IX INID

**O LOCAL**  
FRENTE AO GLOBAL:

**PESQUISA, CIÊNCIA E OS**  
**POVOS INDÍGENAS DO BRASIL**

24 E 25 DE OUTUBRO | WWW.INICEPG.UNIVAP.BR

**CERTIFICADO**

*Certificamos que o trabalho intitulado "DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA DICAMBA POR NANOPARTÍCULAS DE FERRO SUPORTADAS EM BIOCHAR DE PALHA DE CAFÉ ARÁBICA", foi premiado na área Ciências Exatas e da Terra no XIX Encontro Latino Americano de Pós-Graduação (XIX EPG), realizado na Universidade do Vale do Paraíba, nos dias 24 e 25 de outubro de 2019.*

São José dos Campos, 25 de outubro de 2019.



*Sandra Maria Fonseca da Costa*

Profa. Dra. Sandra Maria Fonseca da Costa  
Pró-reitora de Pesquisa e Pós-Graduação Stricto-Sensu

REALIZAÇÃO: FVZ UNIVAP UNIVAP APQD UNIVAP CNPq JAPESP