



ANA CAROLINA SIMPLÍCIO DE CASTRO

**SORÇÃO DE FÓSFORO POR BIOCARVÃO DE BAGAÇO DE
CANA-DE-AÇÚCAR SEM ATIVAÇÃO QUÍMICA E ATIVADO
COM ÓXIDO DE MAGNÉSIO**

LAVRAS – MG

2021

ANA CAROLINA SIMPLÍCIO DE CASTRO

**SORÇÃO DE FÓSFORO POR BIOCARVÃO DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR
SEM ATIVAÇÃO QUÍMICA E ATIVADO COM ÓXIDO DE MAGNÉSIO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias e Inovações Ambientais, área de concentração em Gestão de Resíduos e Efluentes, para obtenção do título de Mestre.



Prof. Dr. Ronaldo Fia
Orientador

**LAVRAS – MG
2021**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Castro, Ana Carolina Simplício de.

Sorção de fósforo por biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar
sem ativação química e ativado com óxido de magnésio / Ana
Carolina Simplício de Castro. - 2021.

52 p. : il.

Orientador(a): Ronaldo Fia.

Dissertação (mestrado profissional) - Universidade Federal de
Lavras, 2021.

Bibliografia.

1. Carvão ativado. 2. Remoção de nutrientes. 3. Adsorvente. I.
Fia, Ronaldo. II. Título.

ANA CAROLINA SIMPLÍCIO DE CASTRO

**SORÇÃO DE FÓSFORO POR BIOCARVÃO DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR
SEM ATIVAÇÃO QUÍMICA E ATIVADO COM ÓXIDO DE MAGNÉSIO**

**PHOSPHORUS SORPTION BY SUGAR CANE BAGASS BIOCHAR WITHOUT
CHEMICAL ACTIVATION AND ACTIVATED WITH MAGNESIUM OXIDE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias e Inovações Ambientais, área de concentração em Gestão de Resíduos e Efluentes, para obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 29 de julho de 2021.
Dr. Ronaldo Fia – UFLA
Dr. Mateus Pimentel de Matos - UFLA
Dr. Fernando Neris Rodrigues - UEMG



Prof. Dr. Ronaldo Fia
Orientador

**LAVRAS – MG
2021**

A Deus, por me sustentar e iluminar meus caminhos.
Aos meus pais, Rejane e Ricardo, por todo o amor e apoio incondicional.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por iluminar meu caminho e me proporcionar tantas conquistas.

Aos meus pais, Rejane e Ricardo, por serem meus exemplos, pelo amor, incentivo e conforto nos momentos difíceis.

À minha irmã Ana Luiza por ser alegria em minha vida.

Ao Felipe pelo companheirismo, paciência, amor e por sempre me apoiar.

Ao professor Dr. Ronaldo Fia pela orientação, por compartilhar seus conhecimentos, pela sua solicitude, paciência e confiança.

Aos membros da banca, Dr. Mateus Pimentel de Matos e Dr. Fernando Neris Rodrigues por aceitarem o convite e compartilharem sugestões e melhorias para o trabalho.

Aos alunos de iniciação científica, Marcolina, Thainara e Leonardo, que muito me auxiliaram na realização da pesquisa.

À Universidade Federal de Lavras e ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias e Inovações Ambientais (PPGTIA). Ao CNPq, FAPEMIG e CAPES pelos recursos financeiros para desenvolvimento da pesquisa.

Aos professores pelo conhecimento transmitido e aos colegas do PPGTIA e do Departamento de Engenharia Ambiental pela convivência e experiências trocadas.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho, muito obrigada!

RESUMO

O fósforo (P) é um elemento essencial para os seres vivos. Contudo, ele também pode ser considerado um poluente, se presente em excesso nos cursos d'água, pois causa eutrofização. O aporte nos recursos hídricos pode ter origem de diversas fontes, como o intemperismo de rochas fosfatadas (origem natural) e o despejo de efluentes (origem antropogênica). Neste contexto, torna-se importante a realização de estudos que visam a remoção desse nutriente nos efluentes. Um método eficiente de tratamento é a sorção por carvão ativado mineral. No entanto, a utilização desses adsorventes pode ser restrita em virtude do seu alto custo. Em função disso, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade de sorção de fósforo por adsorventes produzidos a partir de resíduo agrícola. O experimento consistiu na produção de dois tipos de carvões a partir do bagaço da cana-de-açúcar, um sem ativação química (CN) e outro ativado com óxido de magnésio (CA). Ambos os carvões foram ativados fisicamente em forno mufla durante 3 horas a 500°C. Os carvões foram caracterizados quanto ao rendimento, densidade de partícula, pH, ponto de carga zero, adsorção de azul de metileno, número de iodo e estimativa da área superficial. Para obtenção das isotermas de sorção, os ensaios foram realizados em batelada e em triplicata, nos quais 40 mL de solução de água enriquecida com diferentes concentrações de fósforo foram colocados em tubos falcon com 0,5 g de adsorvente. Para o CN as concentrações das soluções variaram entre 10 e 400 mg L⁻¹ e para o CA entre 10 e 10.000 mg L⁻¹. A concentração remanescente de fósforo foi obtida após 24 horas de agitação em agitador de Wagner a 50 rpm e os resultados foram ajustados com os modelos das isotermas de adsorção Langmuir e de Freundlich. Os ensaios de cinética foram realizados em triplicata com 0,5 g de adsorvente mantidos em contato com 40 mL de solução de P de 300 e 9000 mg L⁻¹ para o CN e CA, respectivamente. As amostras foram mantidas em agitação por 60, 120, 180, 300, 420, 540, 720, 900 e 1400 minutos, sendo que para o CN também foi utilizado o tempo de 1200 min, e as concentrações de P foram determinadas. Os resultados foram ajustados com os modelos de Elovich, Pseudo primeira ordem, Pseudo segunda ordem e Weber e Morris. O CA apresentou melhores resultados de sorção de fósforo do que o CN. O adsorvente atingiu eficiência de remoção de 99,8%, obtida na concentração inicial de 400 mg L⁻¹ de P e máxima capacidade de adsorção de 428,6 mg g⁻¹. O desempenho do CN foi inferior, com 26,5% de remoção de fósforo e máxima adsorção de 5,962 mg g⁻¹. Nos ensaios de cinética foi observado que o CA atingiu o equilíbrio de adsorção antes do CN, aos 540 e 900 minutos respectivamente. A caracterização dos carvões corroborou com os ensaios de adsorção apresentando melhores resultados para o CA em relação ao CN tais como, maiores resultados de rendimento, densidade de partículas, adsorção de azul de metileno e área superficial. Portanto, conclui-se que o bagaço de cana-de-açúcar ativado com óxido de magnésio é um excelente adsorvente de fósforo, podendo ser utilizado como uma alternativa de baixo custo para remoção desse nutriente.

Palavras-chave: Carvão ativado. Remoção de nutrientes. Adsorvente. Tratamento terciário.

ABSTRACT

Phosphorus (P) is an essential element for living beings. However, it is a pollutant when overrun in watercourses as it causes eutrophication. The input into water resources arises from several sources, such as the phosphate rock weathering (natural origin) and the discharge of the wastewater (anthropogenic origin). Hence, it is essential to carry out studies aimed at removing this nutrient from effluents. Phosphorus sorption by activated carbon, prepared from mineral coal, is an efficient treatment method; nevertheless, the adsorbent's high cost may limit its use. Thus, the present work evaluated the sorption capacity of phosphorus by adsorbents produced from agricultural waste. The experiment produced two types of biochars from sugar cane bagasse, one without chemical activation (CN) and the other activated with magnesium oxide (CA). Both biochars were physically activated in a muffle furnace for 3 hours at 500°C. The biochar characterization includes yield, particle density, pH, point of zero charge, adsorption of methylene blue, iodine number, and surface area estimation. In order to obtain the sorption isotherms, batch tests were performed in triplicate, in which 40 mL of water solution enriched with different concentrations of phosphorus were placed in falcon tubes containing 0.5 g of adsorbent each. For the CN, the concentrations of the solutions ranged between 10 and 400 mg.L⁻¹; and for the CA, between 10 and 10,000 mg.L⁻¹. The same mixtures were assembled in closed bottles, shaken for 24 h in a Wagner shaker at 50 rpm to obtain the remaining phosphorus concentration, and the results were fitted using Langmuir and Freundlich adsorption isotherm models. The kinetics assays were performed in triplicate by keeping 0.5 g of adsorbent in contact with 40 mL of phosphorus solution of 300 and 9000 mg L⁻¹ for CN and CA, respectively. The sample mixing process occurred for 60, 120, 180, 300, 420, 540, 720, 900, and 1400 min for both, but for CN, there was still the test at 1200 min; then the P concentrations were determined. The results were fitted using the Elovich, Pseudo-first order and Pseudo-second order rates, and Weber and Morris models. The CA showed better phosphorus sorption capacity than CN, achieving 99.8% removal efficiency at the initial concentration of 400 mg.L⁻¹ of P and maximum sorption capacity of 428.6 mg.g⁻¹. In comparison, the CN reached 26.5% phosphorus removal and a maximum sorption capacity of 5.962 mg.g⁻¹. The CA reached adsorption equilibrium before the CN in the kinetic tests, at 540 and 900 minutes, respectively. The biochar characterization validates adsorption tests, showing better CA results than CN, including higher yield results, particle density, adsorption of methylene blue, and surface area estimation. Therefore, the sugarcane bagasse activated with magnesium oxide is an excellent phosphorus adsorbent and can be used as a low-cost alternative to removing this nutrient.

Keywords: Activated carbon. Nutrients removal. Adsorbent. Tertiary treatment.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Valores de pH dos ensaios para determinação do pH_{PCZ} do carvão sem ativação química (CN) e do carvão ativado quimicamente (CA). 29
- Figura 2 – Isotermas de adsorção do azul de metileno pelo carvão sem ativação química (CN) e ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich. 30
- Figura 3 - Isotermas de adsorção do azul de metileno pelo carvão ativado quimicamente (CA) e ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich. 31
- Figura 4 - Isoterma de adsorção de fósforo pelo carvão sem ativação química (CN) e ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich. 37
- Figura 5 - Isoterma de adsorção de fósforo pelo carvão ativado quimicamente (CA) e ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich. 38
- Figura 6 - Cinética de adsorção de fósforo pelo carvão sem ativação química (CN) e ajustes dos modelos de Elovich, Pseudoprimeira ordem e Pseudosegunda ordem e Weber e Morris 42
- Figura 7 - Cinética de adsorção de fósforo pelo carvão ativado quimicamente (CA) e ajustes dos modelos de Elovich, Pseudoprimeira ordem e Pseudosegunda ordem e Weber e Morris. 42

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 - Rendimento, densidade de partícula, pH e pH_{PCZ} do carvão sem ativação química (CN) e do carvão ativado quimicamente (CA)..... 28
- Tabela 2 - Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para a isoterma de adsorção do azul de metileno, número de iodo (NI) e estimativa da área superficial (AS) do carvão sem ativação química (CN) e do carvão ativado quimicamente (CA). 31
- Tabela 4 - Eficiência de remoção de fósforo, massa de fósforo adsorvido, pH e temperatura das soluções sobrenadantes do carvão sem ativação química (CN) e do carvão ativado quimicamente (CA)..... 35
- Tabela 5 - Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para a isoterma de adsorção de fósforo pelo carvão sem ativação química (CN) e pelo carvão ativado quimicamente (CA). 39
- Tabela 6 - Concentração remanescente de fósforo, eficiência de remoção e massa de fósforo adsorvido pelo carvão sem ativação química (CN) e pelo carvão ativado quimicamente (CA). 41
- Tabela 7 - Parâmetros dos modelos de Elovich, Pseudo primeira ordem, Pseudo segunda ordem e Weber e Morris para a cinética de adsorção de fósforo pelo carvão sem ativação química (CN) e pelo carvão ativado quimicamente (CA). 43

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS.....	13
3	REFERENCIAL TEÓRICO	14
3.1	Fósforo.....	14
3.2	Eutrofização.....	15
3.3	Métodos para remoção de fósforo	16
4	MATERIAL E MÉTODOS	19
4.1	Produção dos adsorventes.....	19
4.2	Caracterização dos carvões.....	19
4.2.1	Rendimento.....	19
4.2.2	Densidade de partículas.....	20
4.2.3	Potencial hidrogeniônico (pH).....	20
4.2.4	Ponto de carga zero (pH _{PCZ})	20
4.2.5	Adsorção de azul de metileno.....	21
4.2.6	Número de iodo	22
4.2.7	Estimativa da área superficial.....	24
4.3	Ensaio de sorção de fósforo nos adsorventes.....	24
4.3.1	Isoterma de sorção	24
4.3.2	Cinética de sorção.....	26
5	RESULTADOS	28
5.1	Caracterização dos carvões.....	28
5.1.1	Rendimento, densidade de partícula, potencial hidrogeniônico e ponto de carga zero.....	28
5.1.2	Adsorção de azul de metileno, número de iodo e estimativa da área superficial	30
5.2	Adsorção de fósforo pelos adsorventes	34
5.2.1	Isotermas de adsorção.....	34
5.2.2	Cinética de adsorção.....	40
6	CONCLUSÃO	45
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

1 INTRODUÇÃO

O crescimento acelerado da população e a expansão urbana alteram constantemente o meio ambiente. O desmatamento, o escoamento superficial em áreas agrícolas e o lançamento de efluentes domésticos e industriais impactam negativamente os recursos hídricos. Esses efluentes podem conter elevados teores de fósforo, nutriente limitante à eutrofização, acelerando este processo e causando deterioração na qualidade da água e alteração no equilíbrio do ecossistema.

Diante desse cenário, ressalta-se a importância da adoção de medidas de prevenção e mitigação do escoamento superficial em solos que contém fósforo e da remoção de nutrientes durante o processo de tratamento de efluentes antes do seu descarte nos cursos d'água. Portanto, devem ser desenvolvidos processos de tratamento eficazes e economicamente viáveis para sanar esse problema ambiental.

Geralmente, o tratamento dos efluentes é realizado por processos físicos e biológicos, que apresentam reduzidas eficiências de remoção de nutrientes. Assim, a sorção por meio de carvão ativado mineral (antracito) apresenta-se como um bom método de tratamento. No entanto, a fabricação desses adsorventes pode ter alto custo em função do valor da matéria prima (MIERZWA et al., 2008). Nesse sentido, materiais alternativos e de baixo custo, como os resíduos agrícolas, tem sido estudados. Eles são fontes ricas de materiais lignocelulósicos e podem ser convertidos em carvões ativados altamente porosos.

O processo de sorção em carvão ativado de origem orgânica é uma alternativa para o reaproveitamento dos resíduos agrícolas, evitando seu descarte. Na safra de 2020/2021 o Brasil produziu 654,527 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, sendo o maior produtor mundial dessa cultura e Minas Gerais o terceiro estado com maior produção, atrás apenas de São Paulo e Goiás (CONAB, 2021). No entanto, aproximadamente um terço dessa produção é convertido em resíduo agrícola, o bagaço da cana-de-açúcar (AGEITEC, 2021). Portanto, é essencial reutilizar esse material. Além disso, o P adsorvido nesses carvões pode ser recuperado e reutilizado. Pesquisas recentes têm avaliado a viabilidade da aplicação desses materiais como fertilizantes fosfatados (CHEN et al., 2018), pois o fósforo é um nutriente essencial para o desenvolvimento das plantas. Portanto, é uma alternativa de fonte de fósforo, uma vez que ele é um recurso não renovável e sua fonte natural, as rochas fosfáticas, estão cada vez mais escassas (WITHERS et al., 2018).

2 OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho foi avaliar a capacidade de sorção de fósforo por carvão sem ativação química e por carvão ativado com óxido de magnésio, produzidos a partir do bagaço de cana-de-açúcar.

Como objetivos específicos destacam-se:

- Caracterizar os carvões produzidos a partir do bagaço de cana-de-açúcar;
- Determinar a eficiência e a máxima capacidade de sorção de fósforo do carvão sem ativação química e do carvão ativado com óxido de magnésio;
- Determinar o tempo de contato necessário, entre o adsorvato e o adsorvente, para se atingir o equilíbrio de adsorção.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Fósforo

O fósforo (P) é um macronutriente essencial para o desenvolvimento de plantas e outros organismos biológicos e constitui os ácidos nucleicos (DNA e RNA), carboidratos complexos e fosfolipídios. Apresenta-se em pequena quantidade na litosfera, hidrosfera e atmosfera, ocupando o 11º lugar de elemento mais abundante na litosfera e o 13º na água do mar (SMIL, 2000).

O ciclo biogeoquímico do P difere-se do ciclo do nitrogênio (N) e do carbono (C), pois possui uma pequena quantidade de compostos gasosos (SMIL, 2000). É encontrado abundantemente em rochas, predominantemente como mineral fosfatado de cálcio, apatita (YUAN et al., 2018). No entanto, trata-se de um recurso não renovável e sua fonte natural tem sido cada vez mais explorada principalmente devido à demanda por fertilizantes inorgânicos de P (WITHERS et al., 2018). Além disso, mais de 85% das reservas mundiais de fosfato estão concentradas em cinco países, Marrocos, China, Argélia, Síria e África do Sul, sendo que somente o Marrocos possui 73% dessa reserva (YUAN et al., 2018).

O intemperismo químico dessas rochas, no processo de formação do solo, libera P. Contudo, trata-se de um processo lento e o P é rapidamente imobilizado em formas insolúveis. Além disso, a solubilidade do P nos solos é baixa, portanto, apenas uma porção muito pequena, fosfato dissolvido (PO_4^{3-}), está diretamente disponível para as plantas (YUAN et al., 2018; RODRIGUES et al., 2016). O P disponível é absorvido pelas plantas que são consumidas por herbívoros, obtendo o fósforo necessário para seus organismos. Os herbívoros e as plantas podem ser consumidos por carnívoros ou onívoros que também vão obter esse elemento. A morte e decomposição desses seres vivos fazem com que o P mineralize e retorne ao ambiente em sua forma inorgânica (BITTON, 2011). Desse modo, as fontes naturais de fósforo para os cursos d'água são oriundas do intemperismo de rochas e da decomposição da matéria orgânica.

No entanto, as fontes antropogênicas são as que mais contribuem com o aumento desse nutriente nos cursos d'água e podem ser categorizadas em fontes pontuais e não pontuais. As fontes pontuais mais comuns são despejos de efluentes brutos e de estações de tratamento de efluentes domésticos e industriais (QUEVEDO; PAGANINI, 2011).

Elas possuem pouca variabilidade ao longo do tempo e são mais fáceis de identificar e controlar. As fontes não pontuais são mais difíceis de quantificar e controlar. Podem ser oriundas

de escoamento em áreas agrícolas devido à aplicação excessiva de fertilizantes que não são absorvidos em sua totalidade pelas plantas e devido a práticas inadequadas de manejo, escoamento de áreas com esterco e ração animal, vazamentos de fossas sépticas, desmatamento e queimadas, que disponibiliza as reservas de nutrientes do solo e das árvores e estes são carreados pelo escoamento superficial até os cursos d'água e pela erosão, que transporta partículas de solo que podem conter fósforo adsorvido (KHAN; ANSARI, 2005; CARPENTER, 2005; YUAN et al., 2018; FARIAS et al., 2018).

Segundo Von Sperling (2014), as águas residuárias domésticas possuem de 3 a 7 mg L⁻¹ de fósforo inorgânico (polifosfatos e ortofosfatos), forma solúvel, originados principalmente dos produtos químicos domésticos, e de 1 a 5 mg L⁻¹ de P orgânico (ligado a compostos orgânicos), predominantemente na forma de particulado e de origem fisiológica. O autor também relata que a contribuição per capita de fósforo total é de 0,7 a 2 g hab⁻¹ d⁻¹.

3.2 Eutrofização

O excesso de fósforo nas águas doces resulta na poluição dos cursos d'água, principalmente dos lânticos. Isso ocorre porque naturalmente a presença desse elemento nas águas doces é ínfima e ele não está prontamente disponível na atmosfera, portanto, ele é um nutriente limitante. A consequência desse aporte de P é a eutrofização, caracterizada pelo aumento da concentração de nutrientes na água, podendo resultar no crescimento acelerado de algas e plantas (WIEGAND; PIEDRA; ARAÚJO, 2016; LE MOAL et al., 2019). Esse processo é natural, contudo, é acelerado pelas atividades antropogênicas (YUAN et al., 2018).

O crescimento de plantas impede a penetração da luz solar no curso d'água o que implica na redução da fotossíntese nas camadas inferiores e conseqüentemente na diminuição do oxigênio dissolvido nesta camada, e a possibilidade de morte dos animais aquáticos. A decomposição da fauna e da flora aumenta ainda mais a concentração de matéria orgânica (VON SPERLING, 2014; LE MOAL et al., 2019). Além disso, pode dificultar a navegação (MARTINS et al., 2011; BOSCHI et al., 2012), elevar os custos do tratamento da água para consumo humano e industrial (MONDARDO; SENS; MELO FILHO, 2006; LAGE FILHO; ANDRADE JUNIOR, 2007), e produzir toxinas prejudiciais aos animais e seres humanos (SÁ et al., 2010; SILVA; SOUZA; DUTRA, 2014).

Para prevenir ou reverter o processo de eutrofização é necessário que haja a diminuição das entradas de fósforo por meio da identificação das fontes e da implementação de medidas de controle, como o tratamento do efluente com remoção de nutrientes. Também podem ser adotadas medidas corretivas diretamente no corpo hídrico (VIDAL; NETO, 2014; FRASCARELI et al., 2015).

3.3 Métodos para remoção de fósforo

Os sistemas convencionais de tratamento de efluentes são compostos por tratamento preliminar, que removem sólidos grosseiros e areia, tratamento primário, para remoção de sólidos sedimentáveis, e tratamento secundário, que consiste na degradação biológica da matéria orgânica solúvel. Esses processos biológicos, tanto aeróbios quanto anaeróbios, são pouco efetivos na remoção de nutrientes, principalmente quando dimensionados exclusivamente para a remoção de matéria orgânica. Diante disso, ressalta-se a necessidade de alternativas que complementem esse tratamento, que são as classificadas como tratamento terciário (VON SPERLING, 2014).

A remoção de nutrientes por meio do tratamento biológico é possível quando há a alternância entre fases aeróbias e anaeróbias, o que propicia condições favoráveis para bactérias assimilarem uma grande quantidade de fósforo, o que não ocorreria em processos metabólicos normais (HENRIQUE et al., 2010; NIELSEN et al., 2019). As bactérias são retiradas do sistema juntamente com o fósforo acumulado por elas. Segundo Van Haandel e Marais (1999), sistemas de tratamento de lodos ativados foram capazes de produzir efluentes com concentrações de fósforo abaixo de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, obtendo eficiência exclusivamente por meio de tratamento biológico. Mas para isso ocorrer é necessário que haja uma baixa razão P/DQO aliada a curta idade do lodo. Portanto, é um tratamento com dificuldades operacionais, que demanda mão de obra especializada e que gera muito lodo.

Além do tratamento biológico, há técnicas químicas e físicas para remoção de fósforo dos efluentes. Os métodos físicos normalmente são pouco utilizados. A osmose reversa e eletro-diálise apresentam elevados custos e outras técnicas apresentam eficiência de apenas 10% de remoção (ALBORNOZ, 2017). Em contrapartida, as técnicas físico-químicas representam uma boa alternativa para auxiliar no tratamento biológico convencional. Dentre elas destacam-se a precipitação química e a adsorção.

A precipitação química consiste na adição de sais metálicos ou cal hidratada à fase líquida,

formando fosfatos pouco solúveis como o fosfato de cálcio. A adição de magnésio pode gerar a estruvita, sendo um sal mais solúvel, que, como o fosfato de cálcio, precipita e é removido do sistema de tratamento. No entanto, a concentração de sais adicionados tem que ser elevada para se obter eficiência na remoção. Como consequência, os custos com produtos químicos são elevados, a produção de lodo químico também é elevada, além de restringir a reutilização e aplicabilidade do precipitado e da água devido à presença de metais (DE-BASHAN; BA-SHAN, 2004; MARONEZE et al., 2014).

A adsorção é a adesão de substâncias químicas (adsorbato) em uma superfície sólida (adsorvente). A área superficial é de extrema importância para determinar a qualidade do adsorvente (CARVAJAL-BERNAL et al., 2015; TEJADA et al., 2017). Diferentes resíduos industriais, como as cinzas volantes e a escória, lodo, materiais marinhos, materiais do solo e minérios, como caulinita, zeólitos e óxidos de ferro e alumínio e vários subprodutos agrícolas e domésticos, já foram testados como adsorventes e demonstraram alta capacidade de remoção de fósforo e de outros poluentes presentes no efluente de estações de tratamento de esgotos como compostos de nitrogênio, corantes e metais pesados (GISI et al., 2016).

Esse processo apresenta diversas vantagens como a eficácia mesmo para baixas concentrações de fósforo, a não geração de lodo e a possibilidade de utilização de materiais de baixo custo e subprodutos agrícolas como adsorventes. Além disso, o fósforo adsorvido pode ser recuperado e reutilizado por meio da dessorção ou aplicação direta do adsorvente no solo, resultando em benefícios econômicos e ambientais (DUME et al., 2017; HAN, CHOI, CHEN, 2018).

Para atingir a eficiência de remoção desejada, alguns fatores devem ser considerados: porosidade e área superficial do adsorvente, pH, temperatura, dosagem de adsorvente, tempo de contato, concentração inicial de fósforo e presença de íons interferentes (KUMAR et al., 2010; MEZENNER; BENSMAILI, 2009; CHEN et al., 2014; LIU et al., 2017).

Entre os diferentes adsorvedores, o carvão ativado tem sido estudado para adsorção de P. Trata-se de um material carbonoso com estrutura microcristalina, não grafítica, de elevada porosidade interna e área superficial devido à ativação (BHATNAGAR, 2013; MONTANÉ, 2005). Pode ser produzido a partir de qualquer substância orgânica com alto teor de carbono em sua constituição (OLIVARES-MARÍN, 2006). Sabe-se que o carvão ativado comercial (antracito) possui alta capacidade de adsorção e eficiência no tratamento de águas residuárias, no entanto, é

um material com custo elevado (REIS; SILVA; NEVES, 2015), por isso o mesmo tem sido substituído pelo carvão ativado proveniente de diferentes matrizes orgânicas, especialmente resíduos (BRAUN et al., 2019; LUO et al., 2019).

O carvão sem ativação química possui limitações no tratamento de água residuárias devido as cargas predominantemente negativas em sua superfície o que restringe sua capacidade de sorção de poluentes aniônicos como nitrato (NO_3^-) e fosfato (PO_4^{3-}) (YAO et al., 2012). A ativação com óxidos e hidróxidos metálicos altera as propriedades eletroquímicas da superfície do carvão, conferindo carga positiva a ele (LI et al., 2018). Estudos mostram que carvões ativados com MgO, possuem boa capacidade na remoção de fosfato (ZHANG et al., 2012; LI et al., 2017).

ZHANG et al. (2012) avaliaram diferentes fontes de biomassa (bagaço de beterraba, bagaço de cana de açúcar, casca de pinus e amendoim) para produção de carvão ativado com MgO, e verificaram que os carvões produzidos com bagaço de beterraba e casca de amendoim tiveram os melhores desempenhos com capacidades de adsorção de Langmuir de até 835 mg g^{-1} . LI et al. (2017) utilizaram bagaço de cana de açúcar para produção de carvão ativado com MgO e obtiveram 398 mg g^{-1} de adsorção de fosfato a partir da isoterma de Langmuir. A variação dos valores observados pode ser atribuída às diferentes biomassas utilizadas, diferentes condições de produção dos carvões, como a temperatura de pirólise, e ao percentual da massa de MgO em relação à massa de carvão.

Yao et al. (2011) avaliaram a adsorção de fosfato em carvão proveniente de bagaço de beterraba digerido anaerobicamente e ativado com MgO, e obtiveram como máxima capacidade de adsorção $0,133 \text{ mg g}^{-1}$ de P a partir da isoterma de Langmuir. Os autores justificaram a menor adsorção, comparada à obtida por outros autores, em função da influência do pH inicial da solução e dos ânions coexistentes na solução.

4 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no Laboratório de Águas Residuárias e Reúso de Água do Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Lavras (UFLA).

4.1 Produção dos adsorventes

Os carvões foram produzidos a partir do bagaço da cana-de-açúcar, coletado no Departamento de Zootecnia da UFLA. O resíduo foi triturado em moinho e peneirado, de forma a padronizar a granulometria entre 0,5 e 1 mm, posteriormente foi lavado com água da rede de abastecimento da UFLA, em seguida com água deionizada e secado em estufa a 70 °C por 72 horas, e depois a 105°C por 1 hora.

O ensaio foi realizado com carvão sem ativação química (CN) e carvão ativado (CA) com óxido de magnésio (MgO). Para ativação química foram utilizados 100 gramas de agente ativante dissolvidos em 2 litros de água para cada 100 gramas de resíduo. As substâncias, nessas proporções, foram misturadas e mantidas em repouso por 24 horas para uma adequada impregnação do MgO nos poros do resíduo. Em seguida a mistura foi levada à estufa a 105°C por um período de 24 horas.

Após a ativação química, todo o material foi submetido a ativação física em forno mufla por 3 horas, sendo 1 hora de aquecimento até atingir 500°C e duas horas em temperatura constante. Por fim, os carvões foram armazenados em recipientes hermeticamente fechados para posterior caracterização e utilização nos ensaios de adsorção.

4.2 Caracterização dos carvões

4.2.1 Rendimento

O rendimento dos carvões produzidos foi determinado baseado na massa inicial de material e na massa final dos carvões em base seca calculada pela Equação 1:

$$\text{Rendimento em massa} = \frac{M_f}{M_i} \times 100 \quad (1)$$

em que,

M_i = massa de material antes da pirólise no forno mufla (g); e

Mf = massa do carvão obtido ao final do processo (g).

4.2.2 Densidade de partículas

A densidade de partículas foi determinada pelo método da Embrapa (1997) e realizada em triplicata. Para isso, pesou-se um grama de cada adsorvente em béqueres de massa conhecida e levou-os a estufa a 105 °C até peso constante. Em seguida, colocou-se as amostras para esfriar em dessecador e posteriormente as pesou, obtendo-se a massa seca das amostras. Por fim, transferiu-se os adsorventes para balões volumétricos de 50 mL e os completou com álcool etílico, medindo o volume gasto. A densidade foi calculada utilizando-se a Equação 2:

$$D_p = \frac{m_a}{V_T - V_u} \quad (2)$$

em que:

D_p = densidade de partículas (g cm^{-3});

m_a = massa da amostra seca (g);

V_T = volume total aferido do balão (mL);

V_u = volume utilizado para completar o balão com a amostra (mL).

4.2.3 Potencial hidrogeniônico (pH)

A análise do pH foi realizada em triplicata e conforme metodologia descrita na ASTM D 3838-80 (1999). Amostras de dois gramas dos adsorventes foram colocadas em béqueres de 250 mL juntamente com 20 mL de água destilada. As misturas foram aquecidas a 90°C e agitadas por 15 minutos em agitador magnético com aquecimento. Posteriormente, filtrou-se as amostras com filtro de papel qualitativo (porosidade de 3 micras, gramatura de 80 g m^{-2}) e após o resfriamento a 50°C determinou-se o pH em pHmetro digital de bancada.

4.2.4 Ponto de carga zero (pH_{PCZ})

A determinação do pH_{PCZ} ocorreu por meio do “experimento dos 11 pontos” apresentado por Regalbutto e Robles (2004). Amostras de 0,3 g dos carvões foram colocadas em tubos tipo

falcon em contato com 40 mL de 12 soluções com diferentes valores de pH, sendo soluções de HCl com pH variando entre 1 a 7 e soluções de NaOH com pH variando de 8 a 12. Os tubos foram dispostos em agitador tipo Wagner e mantidos por 24 horas a 50 rpm em temperatura ambiente ($25 \pm 3^\circ\text{C}$). Posteriormente, as amostras foram filtradas com filtro de papel qualitativo (porosidade de 3 micras, gramatura de 80 g m^{-2}) e o pH por potenciometria em medidor de pH de bancada. O valor do pH_{PCZ} de cada adsorvente foi obtido pelo cálculo da média do pH final dos pontos em que os resultados foram praticamente constantes, apresentando efeito tampão nessa faixa de pH.

4.2.5 Adsorção de azul de metileno

A adsorção do corante azul de metileno foi determinada conforme descrito na norma ASTM 2652/76. Os ensaios foram realizados em triplicata e com os dois tipos de carvão separadamente. Foram colocados 0,2 g dos carvões em tubos do tipo falcon e em contato com 25 mL de solução de azul de metileno nas concentrações de 25, 50, 100, 200, 300 e 500 mg L^{-1} para os dois adsorventes, sendo que para o carvão ativado quimicamente (CA) também foram utilizadas as concentrações de 700, 900 e 1500 mg L^{-1} . Os tubos foram mantidos sob agitação em agitador tipo Wagner por cinco horas a 50 rpm em temperatura ambiente ($22 \pm 2^\circ\text{C}$). Após esse período os sobrenadantes foram filtrados com filtro de papel qualitativo (porosidade de 3 micras, gramatura de 80 g m^{-2}) e foi realizada a leitura da absorbância em espectrofotômetro digital UV/VIS no comprimento de onda de 645 nm. A concentração restante de azul de metileno foi obtida utilizando curva de calibração e a quantidade de azul de metileno adsorvida pelos carvões foi calculada pela Equação 3.

$$S = \left(\frac{C_i - C_e}{m} \right) V \quad (3)$$

em que:

S = massa de azul de metileno adsorvido por massa de adsorvente (mg g^{-1});

C_i e C_e = concentração inicial e final de azul de metileno em solução (mg L^{-1});

m = massa de carvão (g); e

V = volume da solução de azul de metileno (L).

A partir dos resultados dos ensaios de adsorção do azul de metileno pelos carvões, foram ajustados os modelos das isotermas de Langmuir (Equação 5) e de Freundlich (Equação 6).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

em que:

q_e = massa de adsorbato adsorvido por massa do adsorvente (mg g^{-1});

q_m = capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

K_L = constante relacionada a energia de ligação entre o soluto e a superfície adsorvente;

C_e = concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1}).

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

em que:

K_F = constante de Freundlich que indica a capacidade de sorção ($\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{-1/n} \text{g}^{-1}$);

n = constante de Freundlich que indica a eficiência do processo de sorção.

Os valores das variáveis dos modelos das isotermas de adsorção de azul de metileno ao complexo de troca de cada carvão foram ajustados utilizando a rotina iterativa Solver da planilha eletrônica Excel[®] a fim de minimizar a soma dos quadrados dos desvios entre os valores experimentais e os valores estimados pelo modelo.

4.2.6 Número de iodo

O número de iodo foi definido com base na norma da ABNT MB-3410 (1991). Para realização do ensaio, cerca de 13 gramas de cada carvão foi macerado e peneirado em peneira ABNT n° 325, abertura de 0,044 mm, e colocados para secar em estufa a $130 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5$ por 3 horas. Após resfriamento em dessecador, 4g de cada carvão foi colocado em erlenmeyers de 250 mL, em triplicatas, e foram adicionados 10 mL de solução de ácido clorídrico 1:5. As amostras foram agitadas até que ficassem úmidas. Os erlenmeyers foram colocados em chapa quente e mantidos em ebulição por 30 s. Após resfriamento em temperatura ambiente, foram adicionados 100 mL de solução de iodo 0,1 N, os erlenmeyers foram fechados imediatamente e agitados veementemente

por 30s. As soluções foram filtradas com filtro de papel qualitativo (porosidade de 3 micras, gramatura de 80 g m⁻²), sendo os primeiros 30 mL, aproximadamente, rejeitados e o restante dos filtrados coletados em erlenmeyers. Posteriormente, foram transferidos 50 mL dos filtrados para outros erlenmeyers e realizada a titulação com solução de tiosulfato de sódio 0,1 N até coloração levemente amarelada. Após isso, foram adicionados cerca de 2 mL de solução indicadora de amido 0,5% e a titulação foi retomada até o desaparecimento da coloração azul. Os volumes de tiosulfato de sódio gastos nas titulações foram utilizados nos cálculos do número de iodo de cada carvão através das Equações 7, 8 e 9.

$$\frac{X}{M} = \frac{A - (2,2BVa)}{P} \quad (7)$$

em que:

$\frac{X}{M}$ = número de iodo sem o fator de correção da normalidade do filtrado residual;

A = normalidade da solução de iodo 0,1 N multiplicada pelo fator de correção da solução e por 12693;

B = normalidade da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N multiplicada pelo fator de correção da solução e por 126,93;

Va = volume total de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação (mL);

P = massa da amostra de carvão (g).

Para a determinação da normalidade do filtrado residual foi utilizada a Equação 8:

$$C = \frac{N_2 Va}{50} \quad (8)$$

em que:

C = normalidade do filtrado residual;

N₂ = normalidade da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N multiplicada pelo fator de correção da solução;

Va = volume total da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação (mL).

Para determinação do número de iodo foi utilizada a Equação 9.

$$I = \frac{X}{M} D \quad (9)$$

em que:

I = número de iodo (mg g^{-1});

$\frac{X}{M}$ = número de iodo sem o fator de correção da normalidade do filtrado residual;

D = fator de correção da normalidade do filtrado residual.

4.2.7 Estimativa da área superficial

A partir dos dados da adsorção de azul de metileno foi estimada a área superficial dos carvões por meio da metodologia empregada por Stavropoulos e Zabaniotou (2005) utilizando a Equação 10.

$$S = S_{AM} qm \quad (10)$$

em que:

S = área do carvão ativado acessível ao azul de metileno (m^2g^{-1});

S_{AM} = área superficial do azul de metileno ($1,93 \text{ m}^2\text{mg}^{-1}$);

qm = capacidade máxima de adsorção de azul de metileno no carvão ativado (mg g^{-1}).

4.3 Ensaios de sorção de fósforo nos adsorventes

4.3.1 Isoterma de sorção

Os experimentos para obtenção das isotermas de sorção foram realizados em batelada e em triplicata nos quais 40 mL de solução de água enriquecida com diferentes concentrações de fósforo (P) foram colocados em tubos do tipo falcon contendo 0,5 g de adsorvente. A partir de resultados de ensaios prévios, para o carvão sem ativação química (CN) foram utilizadas 16 concentrações de P, sendo elas: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 125, 150, 175, 200, 300 e 400 mg L^{-1} e para o carvão ativado com MgO (CA), 24 concentrações: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 125, 150, 175, 200, 400, 600, 800, 1.000, 2.000, 4.000, 7.000, 8.000, 9.000 e 10.000 mg L^{-1} de P. Após 24 horas em agitador tipo Wagner a 50 rpm em temperatura ambiente ($25 \pm 3^\circ\text{C}$), as amostras

foram filtradas com filtro de papel qualitativo (porosidade de 3 micras, gramatura de 80 g m⁻²) e foi realizada a leitura de fosfato final do sobrenadante em espectrofotômetro digital UV/VIS utilizando a metodologia do ácido ascórbico (MATOS, 2015). O pH e a temperatura das soluções iniciais e dos sobrenadantes também foram analisados por medidor de pH de bancada.

As eficiências de remoção de fósforo por cada adsorvente nas diferentes concentrações ensaiadas foram calculadas conforme Equação 11:

$$Re = \left(\frac{C_i - C_e}{C_i} \right) 100 \quad (11)$$

em que:

Re = remoção (%);

C_i = concentração inicial (mg L⁻¹); e

C_e = concentração equilíbrio (mg L⁻¹).

A massa de fósforo adsorvido à superfície dos adsorventes foi obtida empregando a Equação 12:

$$S = \frac{(C_i - C_e) V}{m} \quad (12)$$

em que:

S = massa de fósforo adsorvida por massa de adsorvente (mg g⁻¹);

C_i e C_e = concentração inicial e de equilíbrio de fósforo em solução (mg L⁻¹);

m = massa de carvão (g); e

V = volume da solução (L).

A partir dos resultados dos ensaios de adsorção de fósforo pelos carvões, foram ajustados os modelos das isotermas de Langmuir (Equação 5) e de Freundlich (Equação 6).

Os valores das variáveis dos modelos das isotermas de adsorção de fósforo ao complexo de troca de cada carvão foram ajustados utilizando a rotina iterativa Solver da planilha eletrônica Excel[®] a fim de minimizar a soma dos quadrados dos desvios entre os valores experimentais e os valores estimados pelos modelos.

De posse dos parâmetros do modelo de Langmuir foi determinado o fator de separação (RL), conforme Equação 13, para avaliar o mecanismo de adsorção, ou seja, a preferência do fósforo na adsorção à superfície dos adsorventes.

$$RL = \frac{1}{1 + K_L q_m} \quad (13)$$

4.3.2 Cinética de sorção

Com o intuito de entender o comportamento da sorção de fósforo pelos carvões ao longo do tempo foi desenvolvido o estudo da cinética de sorção. Os ensaios foram realizados em batelada e foi utilizada uma solução de 300 mg L⁻¹ de P para o carvão sem ativação química (CN) e uma solução de 9.000 mg L⁻¹ de P para o carvão ativado quimicamente (CA) pois essas foram as concentrações em que ocorreram a máxima sorção de fósforo de acordo com os resultados dos ensaios das isotermas. Amostras de 0,5 g dos adsorventes foram adicionadas a tubos do tipo falcon contendo 40 mL das soluções de P. Os tubos foram posicionados em agitador de Wagner e após os tempos de 1, 2, 3, 5, 7, 9, 12, 15, 20 e 24 horas sob agitação a 50 rpm foi retirado um tubo para análise. Após os tempos de agitação, os materiais foram filtrados com filtro de papel qualitativo (porosidade de 3 micras, gramatura de 80 g m⁻²) e foi realizada a leitura de fosfato final do sobrenadante em espectrofotômetro digital UV/VIS utilizando a metodologia do ácido ascórbico (MATOS, 2015).

As eficiências de remoção de fósforo e a massa de fósforo adsorvida por cada adsorvente nos diferentes tempos de contato foram calculadas conforme Equações 10 e 11 respectivamente.

De posse dos resultados dos estudos de cinética, foram ajustados os parâmetros dos modelos de Elovich, Pseudo primeira ordem, Pseudo segunda ordem e Weber e Morris, Equações 14 a 17, respectivamente.

$$S = \left(\frac{1}{\beta}\right) \times \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (14)$$

em que:

S = quantidade de fósforo por massa de carvão (mg g⁻¹);

α = taxa de sorção inicial (mg g⁻¹ min⁻¹);

β = constante de desorção; utilizada no tempo t (mg g⁻¹); e

t = tempo (min.).

$$S = S_e (1 - e^{-K_1 t}) \quad (15)$$

em que:

K_1 = constante de velocidade (min^{-1}); e

S_e = quantidade de fósforo adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}).

$$S = \frac{K_2 t S_e^2}{1 + K_2 t S_e} \quad (16)$$

em que:

K_2 = constante da taxa de sorção de Pseudo segunda ordem ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$).

$$S = K_d \sqrt{t} + C \quad (17)$$

em que:

K_d = coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$); e

C = constante relacionada com a resistência à difusão (mg g^{-1}).

Os valores das variáveis dos modelos cinéticos de adsorção de fósforo ao complexo de troca de cada carvão foram ajustados utilizando a rotina iterativa Solver da planilha eletrônica Excel[®] a fim de minimizar a soma dos quadrados dos desvios entre os valores experimentais e os valores estimados pelos modelos.

5 RESULTADOS

5.1 Caracterização dos carvões

5.1.1 Rendimento, densidade de partícula, potencial hidrogeniônico e ponto de carga zero

Os resultados da caracterização dos adsorventes em relação ao rendimento, densidade de partícula, potencial hidrogeniônico (pH) e ponto de carga zero (pH_{PCZ}) estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Rendimento, densidade de partícula, pH e pH_{PCZ} do carvão sem ativação química (CN) e do carvão ativado quimicamente (CA).

Tipo de carvão	Rendimento (%)	Densidade de partícula (g cm ⁻³)	pH	pH _{PCZ}
CN	22,60	0,38	8,2	7,5
CA	72,23	0,94	9,6	10,1

Fonte: Do autor (2021).

Com relação ao rendimento dos carvões, observa-se que a produção do CA apresentou bom rendimento, acima de 70%. O CN teve um rendimento menor, de 22,6%, o que significa que é necessário mais bagaço de cana-de-açúcar para produzir a mesma quantidade de CN quando comparado ao CA. As perdas de massa foram devido à evaporação da água ainda retida no material, volatilização de carbono na forma de dióxido de carbono, devido ao oxigênio inicialmente presente no forno, e à decomposição de celulose e lignina (ZHENG et al., 2020). Rahmawati et al. (2021) observaram rendimento de 26,4% ao produzirem carvão ativado de bagaço de cana a 600°C com a produção em forno tubular com atmosfera inerte de N₂. Apesar da maior temperatura, o rendimento foi maior, provavelmente pela diferente forma de produção pois, maior temperatura leva a menor rendimento do carvão produzido (TRAZZI et al., 2018).

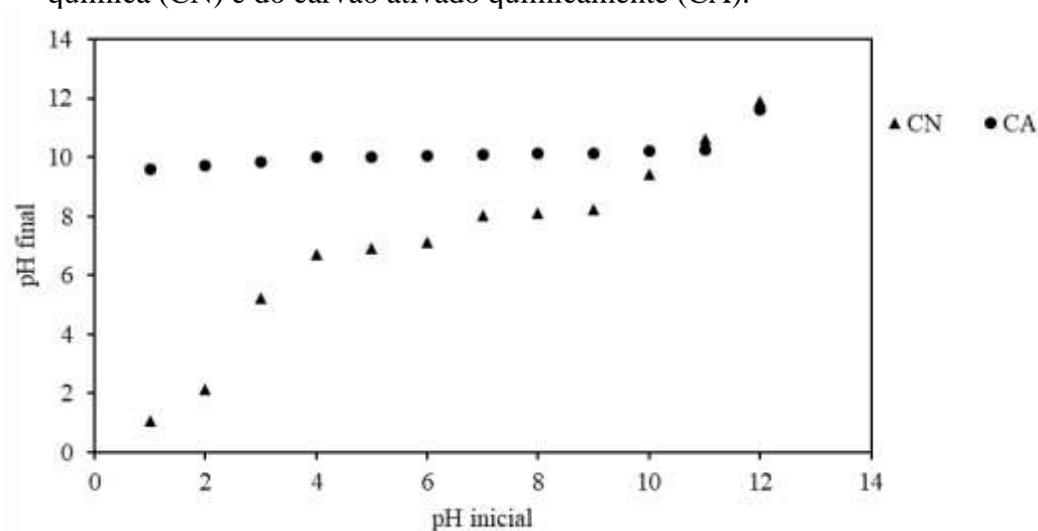
Verificou-se também que o CA apresentou maior densidade de partícula que o CN. Tanto o maior rendimento quanto a maior densidade estão relacionados à impregnação da biomassa com o MgO. A ativação química, pela adição do MgO, resultou em menor redução da perda de massa total durante o processo de pirólise. Esta diferença de rendimento entre resíduos não ativados e ativados com sais de magnésio é verificada comumente na literatura (HUANG et al., 2011; HADDAD et al., 2018; OGinni et al., 2020).

Os adsorventes apresentaram valores de pH superiores a 7, conferindo-os características de basicidade, sendo maior pela adição do óxido de magnésio, um composto básico. Jaguaribe et al. (2005) avaliaram a queima de bagaço de cana-de-açúcar para produção de carvão ativado e verificaram pH de 9,0, próximo aos valores do presente trabalho.

Ao avaliar o pH de carvão ativado com $ZnCl_2$ a partir de bagaço de cana-de-açúcar confeccionado em forno tubular com atmosfera a base de N_2 , Rodrigues (2019) obteve valor de pH igual a 7, o que pode estar relacionado ao sal utilizado na ativação, sabidamente com características ácidas quando em solução aquosa, e das diferenças de produção dos carvões. Kaushik et al. (2017) verificaram que diferentes temperaturas e tempos de queima, bem como o teor de cinzas, influenciaram o valor final de pH dos carvões produzidos a partir de bagaço de cana-de-açúcar, que alcançou valores entre 4,5 e 8,8.

Na Figura 1 pode-se observar os valores de pH obtidos nos ensaios para determinação do pH_{PCZ} dos adsorventes. Os resultados encontrados foram de 7,5 para o CN e de 10,1 para o CA, o que significa que nesses valores de pH a superfície dos adsorventes atua como um tampão. Portanto, em valores de pH maiores que 7,5 e 10,1, para o CN e o CA, a superfície do carvão possui carga negativa, em valores de pH menores que 7,5 e 10,1, para o CN e o CA, possui carga positiva (ESMAEILI et al., 2020). Desta forma, é importante que o pH da solução de sorção de fosfato tenha pH inferior aos valores de pH_{PCZ} , para maximizar a remoção do nutriente.

Figura 1 - Valores de pH dos ensaios para determinação do pH_{PCZ} do carvão sem ativação química (CN) e do carvão ativado quimicamente (CA).



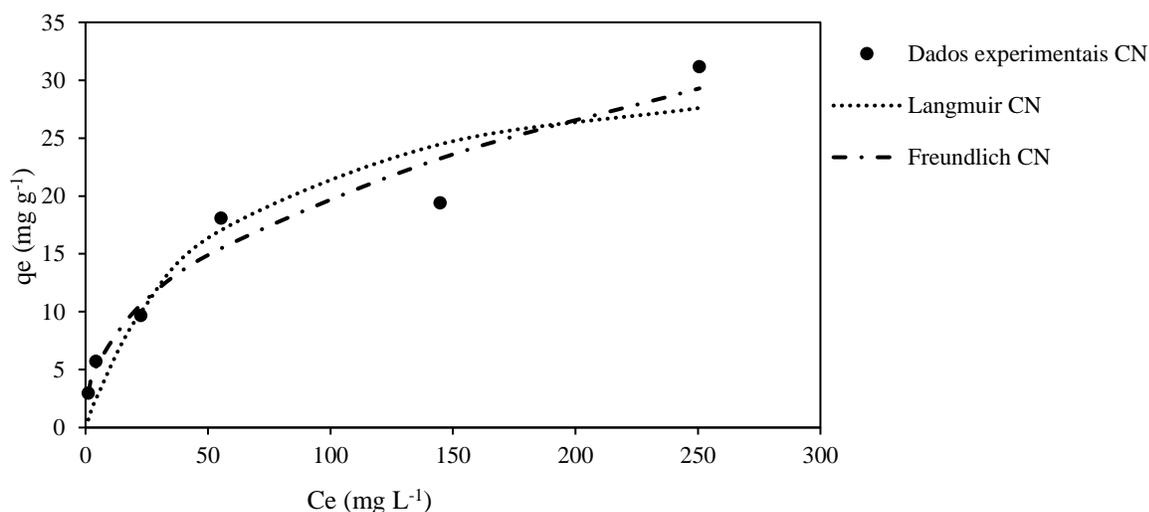
Fonte: Do autor (2021).

Rodrigues (2019) verificou valor de pH_{PCZ} do carvão derivado do bagaço de cana-de-açúcar igual a 7,2, inferior ao apresentado no presente trabalho. Giusto et al. (2017) avaliaram a ativação térmica do bagaço de cana-de-açúcar em três diferentes temperaturas entre 800 e 900°C, e alcançou valores de pH_{PCZ} do carvão entre 9,7 e 10,3. Os diferentes valores observados na literatura são provavelmente pela forma diferente de produção e ativação do carvão.

5.1.2 Adsorção de azul de metileno, número de iodo e estimativa da área superficial

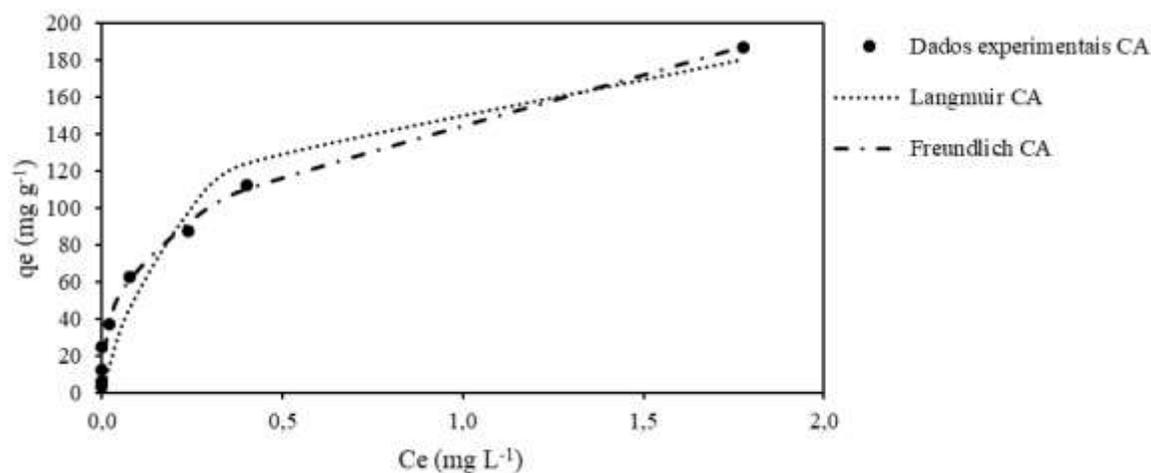
Os resultados das isotermas de adsorção do azul de metileno pelo carvão sem ativação química (CN) e pelo carvão ativado quimicamente (CA) e os ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich estão representados nas Figura 2 e Figura 3, respectivamente. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente ($22\text{ °C} \pm 2$) e pH natural da solução ($5,7 \pm 0,3$).

Figura 2 – Isotermas de adsorção do azul de metileno pelo carvão sem ativação química (CN) e ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich.



Fonte: Do autor (2021).

Figura 3 - Isotermas de adsorção do azul de metileno pelo carvão ativado quimicamente (CA) e ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich.



Fonte: Do autor (2021).

Na Tabela 2 estão apresentados os valores dos parâmetros ajustados para os modelos de Langmuir e Freundlich.

Tabela 2 - Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para a isoterma de adsorção do azul de metileno, número de iodo (NI) e estimativa da área superficial (AS) do carvão sem ativação química (CN) e do carvão ativado quimicamente (CA).

Tipo de carvão	Langmuir			Freundlich			NI (mg g ⁻¹)	AS (m ² g ⁻¹)
	K _L	q _m (mg g ⁻¹)	R ²	K _F	n	R ²		
CN	0,019	33,472	0,919	2,841	2,368	0,953	257,30	64,60
CA	3,693	207,742	0,952	152,608	2,806	0,998	235,59	400,94

Fonte: Do autor (2021).

Os dados obtidos nos ensaios de adsorção de azul de metileno pelos dois adsorventes apresentaram bom ajuste aos modelos de Langmuir e Freundlich com valores de coeficiente de determinação (R²) próximos de 1. Ambos os adsorventes apresentaram melhor ajuste ao modelo de Freundlich, com valores de R² iguais a 0,998 e 0,953, respectivamente. O CA apresentou melhor ajuste dos dados nos dois modelos utilizados quando comparado ao CN. De acordo com o ajuste de Langmuir, a capacidade máxima de adsorção do CA foi de aproximadamente seis vezes maior que o do CN, com resultados de 207,7 mg g⁻¹ e de 33,5 mg g⁻¹ respectivamente. Segundo o ajuste de Freundlich o CA pode adsorver até 152,6 (mg^{1-(1/n)} L^{-1/n} g⁻¹) e o CN até 2,84 (mg^{1-(1/n)} L^{-1/n} g⁻¹) de azul de metileno. Esses resultados indicam que o CA possui maior mesoporosidade que o CN, pois a molécula de azul de metileno possui área de aproximadamente 2,08 nm² e pela classificação da IUPAC, os mesoporos possuem diâmetro de 2 a 50 nm. Portanto, quanto maior a adsorção de

azul de metileno, maior a mesoporosidade do adsorvente (TAO et al., 2015; NUNES; GUERREIRO, 2011).

Giusto et al. (2017) avaliaram a ativação térmica do bagaço de cana-de-açúcar em três diferentes temperaturas entre 800 e 900°C, e verificaram que a capacidade de sorção do azul de metileno aumentou com o aumento de temperatura. Os valores de q_m e K_F observados variaram de 300 a 1.150 mg g⁻¹ e de 272 a 498 (mg^{1-(1/n)} L^{-1/n} g⁻¹), respectivamente, evidenciando que maiores temperaturas podem aumentar a capacidade de sorção de azul de metileno pelos carvões de bagaço de cana-de-açúcar. Rodrigues (2019) verificou, para temperatura de pirólise semelhante à do presente trabalho, valor de q_m para carvão de bagaço de cana-de-açúcar, ativado com ZnCl₂ e produzido sob atmosfera de N₂, 245,2 mg g⁻¹, valor mais próximo ao observado no presente trabalho, que evidencia que a temperatura de pirólise interfere na capacidade de sorção do carvão.

A partir dos dados experimentais constatou-se, sem a aplicação de modelos, que a capacidade máxima de sorção do azul de metileno foi de 187,3 mg g⁻¹ para o CA e 31,1 mg g⁻¹ para o CN. Kaushik et al. (2017) observaram valores de máxima de sorção do azul de metileno em carvão de bagaço de cana-de-açúcar ativado termicamente (800 a 900°C) entre 45 e 67 mg g⁻¹. O valor aumentou para 77 mg g⁻¹ quando modificado o tempo de pirólise e a ativação química com nitrato de cério hexahidratado. O que leva a presumir que a temperatura influencia na capacidade sortiva do carvão, bem como o método de ativação, tal como evidenciado nos resultados de Gardare et al. (2014). Os autores concluíram que a ativação química com K₂HPO₄ aumentou pouco a capacidade de sorção de azul de metileno pelo carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar em relação ao bagaço de cana-de-açúcar sem nenhum pré-tratamento, de 125,06 mg g⁻¹ para 136,8 mg g⁻¹.

Apesar disso, observa-se que a capacidade de sorção do bagaço de cana-de-açúcar sem nenhum pré-tratamento foi elevada quando comparada a do bagaço de cana-de-açúcar sem ativação química, mas com ativação térmica, do presente estudo. Baseado nos resultados apresentados na Tabela 2, o CN obteve maior número de iodo, podendo inferir que esse carvão possui mais microporos que o CA, pois a molécula de iodo possui área de aproximadamente 0,4 nm² e os microporos são poros com diâmetro menor que 2 nm (TAO et al., 2015; NUNES; GUERREIRO, 2011). No entanto, pode ter ocorrido a destruição da estrutura porosa dos adsorventes devido ao processo de diminuição da granulometria a que eles foram submetidos, conforme descrito na metodologia, para que o valor da normalidade do filtrado residual (C) se enquadrasse nos valores

tabelados pela norma ABNT MB-3410 e o número de iodo pudesse ser definido. Foram realizados testes com os adsorventes em sua granulometria original e não foram encontrados resultados que se adequassem à norma.

A adsorção de iodo também pode ter sofrido interferência de características superficiais dos carvões como por exemplo a possível existência de vários grupos oxigenados saturando os carbonos superficiais dos adsorventes. Isso acarretaria a diminuição do número de iodo pois a reação mais provável desse elemento, é por meio de adição nas duplas ligações (PEREIRA, 2010). Outra questão a ser observada é que a ativação química aumenta o diâmetro de poros. Tao et al. (2015), ao produzirem carvão de bagaço de cana-de-açúcar com lodo de esgoto, verificaram que diferentes formas de ativação química (KOH e HNO₃) foram capazes de alterar o diâmetro de poros e os grupos químicos de superfície do carvão. Os autores relataram que o diâmetro maior dos poros aumentou a capacidade de adsorção do azul de metileno pelo carvão e diminuiu o valor de iodo. Essas alterações foram comprovadas por micro morfologia. A partir dos resultados de área superficial apresentados na Tabela 2 observa-se que o CA apresentou área superficial superior ao CN.

Tao et al. (2015) analisaram carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar e lodo de esgoto, ativado termicamente a 900°C e quimicamente com KOH, e obtiveram 806,5 m² g⁻¹ de área superficial. Ao fazerem outro tratamento químico, com HNO₃, verificaram queda na área superficial com resultado de 69,2 m² g⁻¹. Os autores consideraram que o KOH corroeu o bagaço e o lodo formando muitos poros, diferentemente do HNO₃, no qual o tratamento apresentou menor área superficial comparado ao carvão de bagaço de cana e lodo sem ativação química (96,3 m² g⁻¹). Assim, por ser um óxido básico, acredita-se a maior eficiência do MgO que resultou em maior área superficial no CA comparado ao CN.

Rahmawati et al. (2021) avaliaram a importância da ativação química no aumento da área superficial e da porosidade do carvão. Os autores verificaram que o bagaço de cana carbonizado a 600°C apresentou 24,8 m² g⁻¹ de área superficial. Ao ser ativado com fluxo contínuo de vapor d'água a 700°C, foram observados 592,4 m² g⁻¹ de área superficial.

Zhou et al. (2018) verificaram tendência de redução da área de superficial (1464 para 713 m² g⁻¹) com o aumento do teor de MgO (0-30%) na ativação de carvão ativado comercial. Verificaram ainda redução da microporosidade do carvão justificada como resultado do bloqueio pela deposição de nanopartículas de MgO nas paredes dos poros. Essa redução da área superficial

e porosidade também foi verificada por Zheng et al. (2020) ao ativarem quimicamente com sal de magnésio carvão de bagaço de cana-de-açúcar.

Rodrigues (2019) obteve maior área superficial e porosidade em carvão ativado com coreto de zinco produzido em forno com atmosfera inerte (N_2) e a $500^\circ C$, alcançando $478,98 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ de área superficial, $0,31 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ de microporos e $0,65 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ de poros totais, evidenciando a interferência da forma de produção nas características do carvão.

5.2 Adsorção de fósforo pelos adsorventes

A capacidade de adsorção de fósforo pelos adsorventes foi analisada, conforme descrito na metodologia, variando-se a concentração inicial de fósforo e o tempo de contato.

5.2.1 Isotermas de adsorção

Os resultados da eficiência dos carvões na adsorção de diferentes concentrações de fósforo, assim como a massa de fósforo adsorvido por massa de adsorvente, o pH e a temperatura das soluções após adsorção estão apresentados na Tabela 3. A temperatura inicial dos ensaios com carvão sem ativação química (CN) foi de $29,6^\circ C \pm 2,6$ e com o carvão ativado quimicamente (CA) foi de $27,7^\circ C \pm 1,0$. O pH inicial médio das soluções de fósforo utilizadas para os ensaios com o CN foi de $5,4 \pm 0,8$ e com o CA foi de $5,0 \pm 0,7$.

Tabela 3 - Eficiência de remoção de fósforo, massa de fósforo adsorvido, pH e temperatura das soluções sobrenadantes do carvão sem ativação química (CN) e do carvão ativado quimicamente (CA).

Tipo de carvão	Ci (mg L ⁻¹)	Eficiência (%)	Massa de P adsorvido (mg g ⁻¹)	pH	Temperatura (°C)
CN	10	26,5	0,212	6,84	29,4
	20	17,5	0,280	6,70	29,8
	30	18,8	0,452	6,52	30,5
	40	21,8	0,699	6,47	30,8
	50	19,7	0,787	6,38	31,1
	60	21,3	1,022	6,30	31,5
	70	20,9	1,170	6,25	31,8
	80	22,4	1,432	6,18	31,9
	90	22,9	1,649	6,07	32,0
	100	22,4	1,791	5,67	32,1
	125	25,8	2,580	5,95	26,0
	150	26,5	3,175	5,86	25,7
	175	24,2	3,381	5,83	25,9
	200	22,9	3,660	5,76	26,1
	300	24,8	5,962	5,61	25,5
	400	16,1	5,162	5,53	25,6
CA	10	96,7	0,774	8,84	25,6
	20	98,3	1,572	9,43	25,2
	30	98,8	2,371	9,47	25,2
	40	99,1	3,171	9,33	25,5
	50	99,2	3,970	9,61	25,1
	60	99,3	4,767	9,94	24,8
	70	99,4	5,564	9,97	24,8
	80	99,4	6,363	9,98	24,9
	90	99,5	7,160	9,99	24,6
	100	99,5	7,957	10,05	24,9
	125	99,6	9,956	10,73	27,1
	150	99,6	11,95	10,89	27,1
	175	99,6	13,95	10,95	27,1
	200	99,6	15,94	11,12	27,1
	400	99,8	31,93	10,92	27,7
	600	99,6	47,81	10,98	27,9
	800	99,4	63,63	11,11	28,3
	1000	99,0	79,19	11,33	28,5
2000	98,6	157,7	11,76	25,5	
4000	93,1	298,0	10,46	26,3	
7000	70,1	392,4	7,78	26,3	
8000	66,6	426,1	7,95	25,9	
9000	59,5	428,6	7,67	26,7	
10000	46,4	371,4	7,79	26,4	

Fonte: Do autor (2021).

As concentrações iniciais de fósforo dos primeiros ensaios foram definidas com base na literatura e os resultados foram analisados para determinar as concentrações posteriores que deram continuidade aos testes até que se observasse a máxima adsorção de fósforo pelos adsorventes.

O CA apresentou as maiores remoções de fósforo em todas as concentrações iniciais testadas quando comparado ao CN. A maior eficiência do CA foi de 99,8% de remoção de fósforo e ocorreu no ensaio com concentração inicial de 400 mg L⁻¹. Entre as concentrações de 20 e 2.000 mg L⁻¹ de P, a eficiência foi mantida em condições bastante elevadas, sendo superiores a 98%. A eficiência reduziu e apresentou o pior resultado de 46,4% na maior concentração testada. O CN apresentou eficiência de remoção de fósforo bastante variável, e nas concentrações iniciais de 10 e 150 mg L⁻¹ alcançou 26,5%, sendo o melhor desempenho desse adsorvente. A máxima adsorção de fósforo atingida pelo CA foi de 428,6 mg g⁻¹, e para o CN foi bem inferior, de 5,96 mg g⁻¹.

Nota-se que a ativação química teve forte influência na capacidade de sorção de fósforo pelo carvão. Kadam et al. (2013), evidenciaram por meio de análise de imagens de microscopia eletrônica, que o carvão de bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado com CaCl₂ mostrou propriedades superficiais alteradas quando comparado com o carvão sem pré-tratamento, levando a um aumento na área de superfície devido à divisão da estrutura lignocelulósica, aumentando assim, a absorção do adsorvato. Yue et al. (2020) também verificaram aumento das irregularidades superficiais, e consequente aumento da área superficial, das partículas de carvão ativado impregnado com MgO.

Nota-se na Tabela 3 que os valores de pH da solução nos ensaios com CN foram inferiores ao pH_{PCZ}, (7,5) o que atribui ao carvão cargas de superfície positivas, favorecendo a remoção de fosfato (PO₄³⁻). Ao contrário, as maiores eficiências de remoção com os ensaios com o CA foram observadas em valores de pH acima do pH_{PCZ} (10,1). A existência de nanopartículas de Mg muda o pH_{PCZ} para valores alcalinos, e o PH_{PCZ} do carvão ativado com magnésio pode se aproximar de valores próximos a 12 (YIN; WANG; ZHAO, 2018; TAO; HUANG; LV, 2020). Isso facilita as interações eletrostáticas entre os íons de fosfato carregados negativamente e o carvão ativado, elevando a capacidade de adsorção de fosfato para valores elevados, como verificado por Jung e Ahn (2016) que alcançaram 620 mg de fósforo por g de biocarvão.

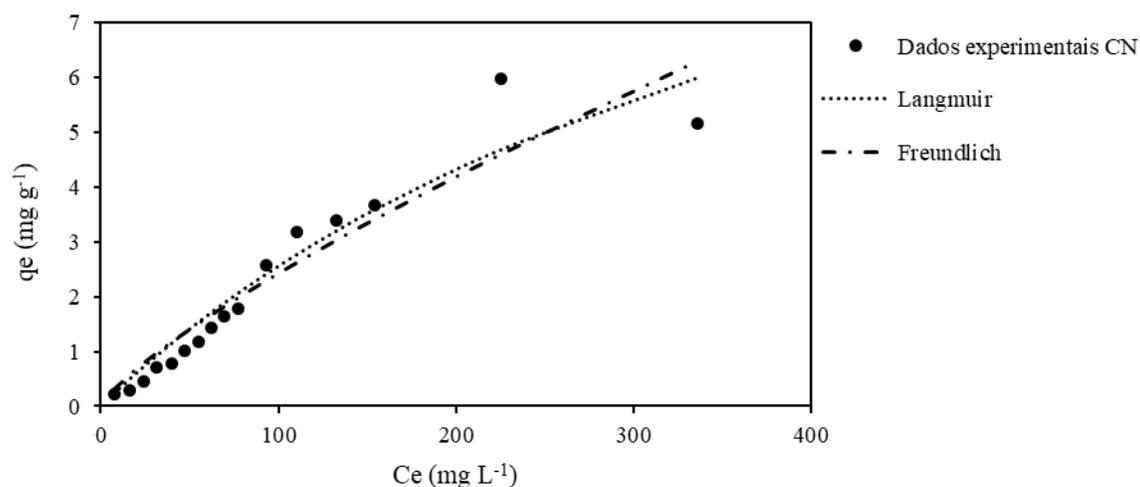
Assim, a remoção de fosfato pelo carvão ativado quimicamente com o MgO pode também estar relacionada à precipitação do fosfato com o magnésio. A ativação do carvão com Mg aumenta a área de superfície e aumenta a porosidade dos mesmos, o que, por sua vez, melhora a capacidade de adsorção do fosfato (ZHANG et al., 2012; JIANG et al., 2018). Foi observado que a remoção

de fosfato em biocarvões ativados com magnésio ocorre por precipitação química, cristalização de estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e mecanismos de troca com elementos químicos de superfície (GONG et al., 2017; LI et al., 2017; CHEN et al., 2018; XU et al., 2018).

Durante os ensaios, a temperatura do meio líquido sofreu variação de acordo com a temperatura ambiente. Apesar da temperatura favorecer a sorção, a influência desta parece não ter interferido, de forma geral, na sorção, pois as maiores eficiências observadas no presente trabalho não estavam relacionadas às maiores temperaturas, e sim à concentração de fósforo no meio. De forma semelhante, Almanassra et al. (2021) verificaram ligeiro aumento na sorção de fósforo em biocarvões com aumento mais substancial da temperatura, entre 25°C e 45°C.

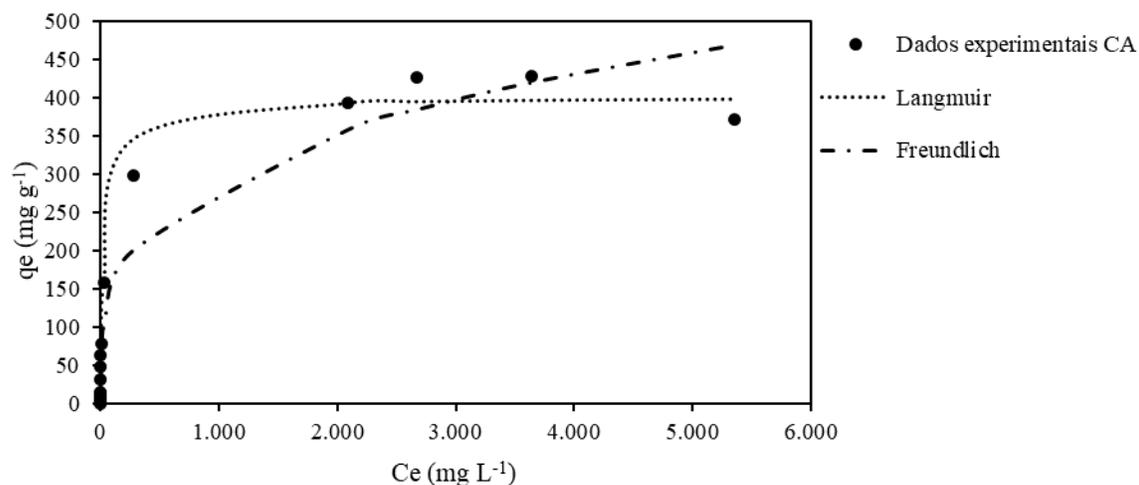
Os resultados da adsorção de fósforo pelos adsorventes foram ajustados aos modelos de Langmuir e de Freundlich e podem ser observados na Figura 4 e Figura 5.

Figura 4 - Isotherma de adsorção de fósforo pelo carvão sem ativação química (CN) e ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich.



Fonte: Do autor (2021).

Figura 5 - Isoterma de adsorção de fósforo pelo carvão ativado quimicamente (CA) e ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich.



Fonte: Do autor (2021).

A análise dos dados experimentais dispostos nos gráficos permite inferir o modelo de isoterma de adsorção dos carvões de acordo com a classificação de Giles et al. (1960). Segundo os autores, com base no formato da curva da isoterma é possível caracterizar a interação do adsorvente com o adsorbato.

Conforme essa classificação, a isoterma do CN apresentou comportamento similar a classe S (Sigmoidal) subgrupo 2, com curvatura inicial direcionada para cima seguida de ponto de inflexão. Esse grupo de isoterma indica que o soluto é um pouco hidrofóbico, possui molécula mono funcional, na ocorrência de moderada interação, sendo as interações entre o adsorvente e o adsorbato mais fracas que as interações adsorbato-adsorbato e solvente-adsorvente devido a competição das moléculas do solvente ou de outras moléculas pelo sítio do adsorvente. O subgrupo 2 indica a saturação da superfície em que o adsorbato tem mais afinidade pelo solvente do que pelas moléculas já adsorvidas.

A isoterma do CA apresentou características do grupo H (alta afinidade) e subgrupo mx em que a fase inicial da isoterma é vertical pois ocorreu adsorção forte e em grande quantidade nas baixas concentrações. Isso significa que o adsorbato possui alta afinidade pelo adsorvente. A adsorção prosseguiu até atingir seu máximo em altas concentrações, onde as interações adsorbato-adsorbato aumentaram muito mais rapidamente do que as atrações adsorbato-adsorvente e em seguida começou a decair.

Na Tabela 4 estão apresentados os parâmetros das isotermas de Langmuir e de Freundlich após os ajustes aos dados da adsorção de fósforo pelos adsorventes.

Tabela 4 - Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para a isoterma de adsorção de fósforo pelo carvão sem ativação química (CN) e pelo carvão ativado quimicamente (CA).

Tipo de carvão	Langmuir				Freundlich		
	K_L	q_m (mg g ⁻¹)	R^2	RL	K_F	n	R^2
CN	0,0022	13,9692	0,9347	0,9697	0,0653	1,2737	0,9058
CA	0,0226	401,3133	0,9879	0,0995	40,3286	3,5015	0,9443

Fonte: Do autor (2021).

As duas isotermas obtiveram bons ajustes aos dados experimentais com coeficientes de determinação (R^2) entre 0,9058 e 0,9879. Para os dois adsorventes testados, o melhor ajuste ocorreu no modelo de Langmuir, com valores de R^2 maiores quando comparados aos do modelo de Freundlich, sendo igual a 0,9347 para o CN e 0,9879 para o CA. Isso revela que o modelo de Langmuir pode descrever melhor a adsorção de fósforo no carvão estudado, indicando que o processo de adsorção é a absorção em monocamada de adsorbato na superfície homogênea, e a energia de adsorção dos sítios ativos é igual a energia da monocamada de fósforo adsorvida. Tal fato também foi verificado por Deng et al. (2021) ao avaliarem a sorção de fósforo em carvão de sabugo de milho ativado com 20% de Mg. Apesar da adsorção em monocamada, outro processo, como a precipitação superficial, também pode ter ocorrido, como verificado por Nardis et al. (2021) ao estudarem carvões produzidos a partir de esterco suíno e lodo de esgoto, ativados com $MgCl_2$ e por Kamali et al. (2021) ao produzirem carvão derivado de vinhaça e ativado com MgO .

No comparativo entre os carvões, o CA apresentou máxima capacidade de adsorção igual a 401,3133 mg g⁻¹, bem superior que a do CN que foi de 13,9692 mg g⁻¹, corroborando com os resultados de eficiência. O resultado obtido pelos ensaios experimentais foi maior para o CA, 428,6 mg g⁻¹ e bem menor para o CN, 5,962 mg g⁻¹.

A partir dos valores de RL, fator de separação (RL), que é calculado em função dos parâmetros de Langmuir, verificou-se que o processo de adsorção de fósforo pelos dois adsorventes é favorável ($0 < RL < 1$), significando que o adsorbato prefere a fase sólida em relação à líquida. Todavia, o CN apresentou resultado de RL muito próximo de 1, tendendo a isoterma linear, em

que a eficiência depende da quantidade de adsorvente. O CA apresentou R_L próximo de 0, indicando adsorção iminente a irreversível (FOO; HAMEED, 2010).

Além disso, o valor de n obtido na isoterma de Freundlich do CA corrobora com a classificação favorável da adsorção, pois foi maior que 2, indicando que a força de adsorção do carvão ao fosfato é relativamente alta (DENG et al., 2021). Ou seja, a ativação química com MgO aumentou a afinidade do carvão pelo fósforo. Quanto maior o valor de n , maior a heterogeneidade dos sítios de adsorção.

Kamali et al. (2021) avaliaram carvão de bagaço de cana-de-açúcar ativado com nanopartículas de Mg na sorção de fósforo, verificaram bons ajustes às isotermas de Langmuir e Freundlich ($R^2 > 0,99$) e obtiveram q_m igual a $188,7 \text{ mg g}^{-1}$, R_L igual 0,204 e n igual a 2,1, evidenciando, assim como no presente trabalho, a afinidade de carvões ativados com Mg na sorção de fósforo de soluções aquosas.

5.2.2 Cinética de adsorção

Os ensaios de cinética foram realizados com as concentrações de fósforo em que ocorreram a máxima adsorção pelos adsorventes, definidas nos ensaios de isotermas. Para o CN a concentração foi de 300 mg L^{-1} e para o CA de 9.000 mg L^{-1} . A temperatura inicial média dos ensaios foi de $27,5^\circ\text{C} \pm 1,0$. O pH inicial médio das soluções para os ensaios com o CN foi de $4,7 \pm 0,5$ e com o CA foi de $4,4 \pm 0,5$.

Na Tabela 5 estão apresentadas as concentrações remanescentes de fósforo, a eficiência de remoção dos adsorventes e a massa de fósforo adsorvido pelo carvão sem ativação química (CN) e pelo carvão ativado quimicamente (CA) em cada tempo de contato ensaiado.

Tabela 5 - Concentração remanescente de fósforo, eficiência de remoção e massa de fósforo adsorvido pelo carvão sem ativação química (CN) e pelo carvão ativado quimicamente (CA).

Tipo de carvão	Tempo (min)	Ce (mg L ⁻¹)	Eficiência (%)	Massa de P adsorvido (mg g ⁻¹)
CN	60	292,6	2,5	0,59
	120	289,4	3,5	0,85
	180	286,0	4,7	1,12
	300	281,7	6,1	1,46
	420	274,4	8,5	2,05
	540	257,1	14,3	3,43
	720	232,7	22,4	5,39
	900	225,7	24,8	5,95
	1.200	225,5	24,8	5,96
	1.440	225,5	24,8	5,96
CA	60	6.681,7	25,8	185,5
	120	5.937,3	34,0	245,0
	180	4.982,0	44,6	321,4
	300	3.969,1	55,9	402,5
	420	3.729,4	58,6	421,7
	540	3.648,9	59,5	428,1
	720	3.642,8	59,5	428,6
	900	3.641,9	59,5	428,6
	1.440	3.641,9	59,5	428,6

Fonte: Do autor (2021).

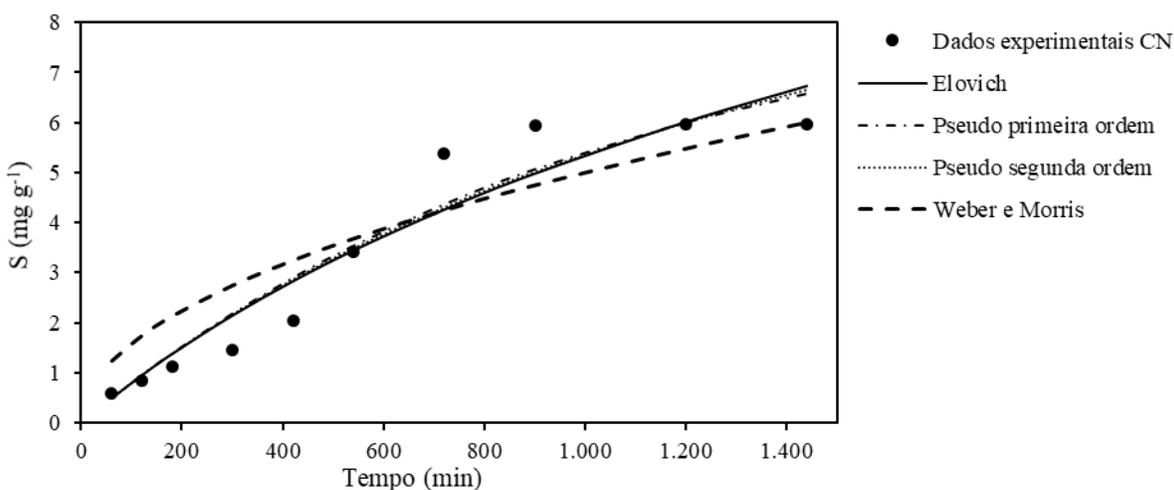
A partir dos resultados da Tabela 5, foi possível definir o tempo de contato necessário, entre o adsorvato e o adsorvente, para se atingir o equilíbrio de adsorção. Os resultados de cinética mostram que o CA atingiu o equilíbrio de adsorção antes do CN. Para o CA, o equilíbrio ocorreu aos 540 minutos de contato e o CN atingiu o equilíbrio aos 900 minutos. Após esses tempos não houve aumento considerável de remoção de fósforo. Em relação a eficiência de remoção e a massa de P adsorvida, o CA apresentou melhores resultados quando comparado ao CN. A máxima eficiência de remoção de P do CA foi de 59,5% e a máxima massa de P adsorvida foi de 428,6 mg g⁻¹, observadas a partir de 720 minutos. Para o CN, foram obtidos valores máximos de 24,8% de eficiência de remoção e 5,96 mg g⁻¹ de massa de P adsorvido a partir de 1.200 minutos. Esses resultados corroboram com os encontrados nos ensaios de isotermas de adsorção.

Nota-se que a maior eficiência de remoção encontrada nos ensaios de cinética para os dois adsorventes não é equivalente à máxima eficiência de remoção desses carvões, as quais foram apresentadas nos estudos de isotermas. Isso se deve ao fato de o estudo de cinética ter sido realizado

com as concentrações de P em que ocorreram a máxima capacidade de sorção de P pelos carvões nos ensaios de isotermas, mas que não necessariamente foram as melhores eficiências de remoção.

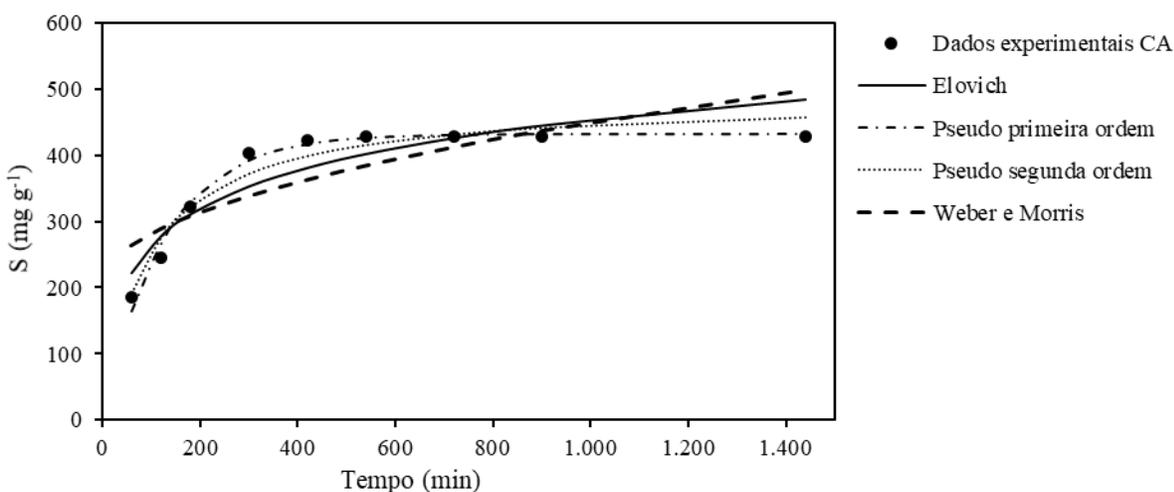
Após obtenção dos resultados, foram utilizados os modelos cinéticos de Elovich, Pseudo primeira ordem, Pseudo segunda ordem e Weber e Morris para ajuste aos dados experimentais e descrição do processo de adsorção de fósforo pelos carvões que podem ser visualizados na Figura 6 e Figura 7. Na Tabela 6 estão apresentados os parâmetros dos modelos cinéticos utilizados.

Figura 6 - Cinética de adsorção de fósforo pelo carvão sem ativação química (CN) e ajustes dos modelos de Elovich, Pseudoprimeira ordem e Pseudosegunda ordem e Weber e Morris.



Fonte: Do autor (2021).

Figura 7 - Cinética de adsorção de fósforo pelo carvão ativado quimicamente (CA) e ajustes dos modelos de Elovich, Pseudoprimeira ordem e Pseudosegunda ordem e Weber e Morris.



Fonte: Do autor (2021).

Tabela 6 - Parâmetros dos modelos de Elovich, Pseudo primeira ordem, Pseudo segunda ordem e Weber e Morris para a cinética de adsorção de fósforo pelo carvão sem ativação química (CN) e pelo carvão ativado quimicamente (CA).

Modelos de cinética	Parâmetros	Tipo de carvão	
		CN	CA
Elovich	β	0,1667	0,0119
	α	0,0086	17,9824
	R^2	0,9200	0,8463
Pseudo primeira ordem	Se	8,8419	431,8992
	K_1	0,0009	0,0079
	R^2	0,9303	0,9850
Pseudo segunda ordem	K_2	0,00004	0,00002
	Se	14,6597	485,3153
	R^2	0,9247	0,9500
Weber e Morris	Kd	0,1584	7,8313
	C	0	202,0137
	R^2	0,9117	0,6686

$\beta(\text{mg g}^{-1})$; $\alpha(\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1})$; $\text{Se}(\text{mg g}^{-1})$; $K_1(\text{min}^{-1})$; $K_2(\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1})$; $\text{Kd}(\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5})$; $\text{C}(\text{mg g}^{-1})$.

Fonte: Do autor (2021).

No geral, todos os modelos cinéticos apresentaram bons ajustes aos dados experimentais para ambos os adsorventes, com coeficientes de determinação (R^2) próximos a 1. A exceção foi o modelo de Weber e Morris para o CA que obteve R^2 igual a 0,669. O modelo que obteve os melhores resultados de ajuste foi o de Pseudo primeira ordem, com R^2 igual a 0,930 para o CN e de 0,985 para o CA. No entanto, o modelo de pseudo segunda ordem também obteve bom ajuste aos dados de ambos os adsorventes. Este resultado indica que ocorreu adsorção física e química nos adsorventes. Este resultado é consistente com a pesquisa de Yin et al. (2018).

Pode-se observar na Figura 6 e Figura 7 que a taxa de adsorção de P no CA é mais rápida nas primeiras horas comparada ao CN, e então desacelera até atingir o equilíbrio de adsorção aos 540 e 900 minutos respectivamente, o que ocorre principalmente por causa da saturação do adsorvente. Enquanto isso, o modelo de Weber e Morris não conseguiu passar pela origem com alto valor de interceptação (C), no caso do CA, sugerindo que a adsorção é controlada por múltiplos processos. Além disso, o alto valor de C indica que a camada limite do carvão CA afeta muito o processo de adsorção de P (DENG et al., 2021).

Os resultados dos ensaios de adsorção, tanto das isotermas quanto dos modelos cinéticos, estão em concordância com os resultados encontrados nos ensaios das estimativas de caracterização textural dos adsorventes. O CA, que apresentou melhores resultados de adsorção de P, também obteve valores superiores de área superficial, volume de microporos, volume total de poros e de adsorção do corante de azul de metileno, quando comparado ao CN. Essas características texturais são diretamente proporcionais a capacidade de adsorção dos adsorventes.

6 CONCLUSÃO

O carvão sem ativação química (CN) e o carvão ativado com óxido de magnésio (CA), ambos produzidos a partir do bagaço de cana-de-açúcar, apresentaram capacidade de sorção de fósforo. No entanto, para o CN foi verificado baixo desempenho de remoção, com eficiência de 26,5% e máxima capacidade de sorção de 5,96 mg g⁻¹. Para o CA foram obtidos melhores resultados para maioria dos parâmetros analisados. A maior eficiência do CA foi de 99,8% de remoção de fósforo, sendo que entre as concentrações de 20 e 2.000 mg L⁻¹ de P, a eficiência foi mantida em valores bastante elevados, sendo superiores a 98%. A máxima adsorção de fósforo atingida pelo CA foi de 428,6 mg g⁻¹.

Com relação aos modelos de isotermas, a que obteve melhor ajuste aos dados experimentais dos dois adsorventes foi a de Langmuir, indicando que o processo de adsorção química ocorrido foi de absorção em monocamada de adsorvato na superfície homogênea. O modelo cinético que melhor se ajustou foi o de Pseudo primeira ordem, indicando predominância do mecanismo de adsorção física pelos dois adsorventes.

Para ambos os ensaios de sorção, isotermas e cinética, o CA apresentou melhores resultados quando comparado ao CN. Por fim, os ensaios de caracterização dos carvões corroboraram com os resultados acima apresentados pois o CA apresentou maior adsorção de azul de metileno e conseqüentemente maior área superficial que o CN. Além disso, o CA apresentou bom rendimento na produção, acima de 70%.

Portanto, pode-se concluir que a ativação química com MgO aumentou a capacidade de sorção de fósforo pelo carvão produzido a partir do bagaço de cana-de-açúcar e que o resíduo agrícola é uma boa alternativa para a produção de adsorventes de fósforo.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA EMBRAPA DE INFORMAÇÃO TECNOLÓGICA. – AGEITEC. Disponível em: < https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01108_22122006154841.html>. Acesso em 07 jun 2021.

ALBORNOZ, L. L. **Eletrodiálise como tratamento terciário em uma estação de tratamento de efluentes de um campus universitário visando o reúso de água**. 2017. 155 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

ALMANASSRA, I, W. et al. A state of the art review on phosphate removal from water by biochars. *Chemical Engineering Journal*, v. 409, 2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **Carvão ativado pulverizado - Determinação do número de iodo** - MB 3410. Rio de Janeiro, 1991.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **Standard Terminology Relating to Activated**. ASTM 2652, 1976.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **Standard Test Method for pH of Activated Carbon**. West Conshohocken. ASTM D3838-80, 1999.

BHATNAGAR, A. et al. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chemical Engineering Journal*, v. 219, p. 499–511, Mar, 2013.

BITTON, G. **Wastewater Microbiology**. 4. Ed. United Kingdom: Wiley-Blackwell, 2011. 804 p.

BOSCHI, L. S. Mapeamento do biovolume de plantas aquáticas submersas a partir de dados hidroacústicos e imagem multiespectral de alta resolução. *Planta Daninha*, Viçosa-MG, v. 30, n. 3, p. 525-539, 2012.

BRAUN, J. C. A. et al. Phosphorus adsorption in Fe-loaded activated carbon: Two-site monolayer equilibrium model and phenomenological kinetic description. *Chemical Engineering Journal*, v.361, p. 751-763, Abr. 2019.

CARPENTER, S. R. Eutrophication of Aquatic Ecosystems: Bistability and Soil Phosphorus. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 102, n. 29, p. 10002–10005, Jul, 2005.

CARVAJAL-BERNAL, A. M. Chemical modification of activated carbons and its effect on the adsorption of phenolic compounds. *Ingeniería y Competitividad*, v. 17, n. 1, p. 109 – 119, Mar, 2015.

CHEN, Q.; QIN, J.; SUN, P.; CHENG, Z.; SHEN, G. Cow dung-derived engineered biochar for reclaiming phosphate from aqueous solution and its validation as slow-release fertilizer in soil-crop system. *Journal of Cleaner Production*, 172, 2009-2018.

CHEN, T.-H. et al. Phosphorus removal from aqueous solutions containing low concentration of phosphate using pyrite calcinate sorbent. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, n. 3, p. 885–892, Jan, 2014.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – CONAB. **Safra Brasileira de Cana-de-Açúcar**. Disponível em: < <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana> >. Acesso em 07 jun 2021.

DE-BASHAN, L. E.; BASHAN, Y. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003). **Water Research**, v. 38, p. 4222–4246. Jul, 2004.

DENG, Y. et al. Comparative study on characteristics and mechanism of phosphate adsorption on Mg/Al modified biochar. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.9, 2021.

DUME, B. et al. Effects of Biochar on Phosphorus Sorption and Desorption in Acidic and Calcareous Soils. **Civil and Environmental Research**, v. 9, n. 5, p. 10-20, 2017.

EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. rev. atual. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. 212 p. (EMBRAPA-CNPS. Documentos; 1).

ESMAEILI, H. et al. Activated carbon@MgO@Fe₃O₄ as an efficient adsorbent for As (III) removal. **Carbon Letters**, 2020.

FARIAS, V. L. da S. et al. Modeling of phosphorus losses by water erosion. **Engenharia Agrícola**, v. 38, n. 1, p. 149-157, Jan./Fev, 2018.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, 2-10, 2010.

FRASCARELI, D. et al. Heterogeneidade espacial e temporal de variáveis limnológicas no reservatório de Ituparanga associadas com o uso do solo na Bacia do Alto Sorocaba-SP. **Rev. Ambiente e Água**, v. 10, n. 4, p. 770-781, Out/Dez, 2015.

GARDARE, V. N. et al. Preparation of adsorbent using sugarcane bagasse by chemical treatment for the adsorption of methylene blue. **Desalination and Water Treatment**, 2014.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies I Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Area of Solids. **Journal of the Chemical Society**. p.3973-3993, 1960.

GISI, S. de et al. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. **Sustainable Materials and Technologies**, v.9, p. 10-40, Set, 2016.

GIUSTO, L. A. R. et al. Preparation of Activated Carbon from Sugarcane Bagasse Soot and Methylene Blue Adsorption. **Water Air Soil Pollut**, v. 228, p.249, 2017.

GONG, Y. P.; NI, Z. Y.; XIONG, Z. Z.; CHENG, L. H.; XU, X. H. Phosphate and ammonium adsorption of the modified biochar based on *Phragmites australis* after phytoremediation. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, v.24, p. 8326–8335, 2017.

HADDAD, K.; JELLALI, S.; JEGUIRIM, M.; TRABELSI, A. B. H.; LIMOUSY, L. Investigations on phosphorus recovery from aqueous solutions by biochars derived from magnesium-pretreated cypress sawdust. **Journal of Environmental Management**, v. 2016, p.305-314, 2018.

HAN, Y; CHOI, B; CHEN, X. Adsorption and Desorption of Phosphorus in Biochar-Amended Black Soil as Affected by Freeze-Thaw Cycles in Northeast China. **Sustainability**, v. 10, n. 5, 1574, 2018.

HENRIQUE, I. N. et al. Remoção biológica de fósforo em reatores em bateladas sequenciais com diferentes tempos de retenção de sólidos. **Eng. Sanit. Ambient.**, v.15, n.2, p.197-204, Abr/Jun 2010.

HUANG, Q.; LU, G.; WANG, J.; YU, J. Thermal decomposition mechanisms of $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ and $MgCl_2 \cdot H_2O$. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, p.159-164, 2011.

JAGUARIBE, E.F. et al. The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu, and coconut shells in removing residual chlorine. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.22, n.1, p.41-47, 2005.

JIANG, D.; CHU, B.; AMANO, Y.; MACHIDA, M. Removal and recovery of phosphate from water by Mg-laden biochar: Batch and column studies. **Colloids Surf., A**, v.558, p.429-437, 2018.

JUNG, K.W.; AHN, K.H. Fabrication of porosity-enhanced MgO/biochar for removal of phosphate from aqueous solution: application of a novel combined electrochemical modification method, *Bioresour. Technol.* v.200, p.1029-1032, 2016.

KADAM, A.A.; LADE, H.S.; PATIL, S.M.; GOVINDWAR, S.P. Low cost $CaCl_2$ pretreatment of sugarcane bagasse for enhancement of textile dyes adsorption and subsequent biodegradation of adsorbed dyes under solid state fermentation. **Bioresource Technology**, v.132, p.276-284, 2013.

KAMALI, M. et al. Biochar in water and wastewater treatment - a sustainability assessment. **Chemical Engineering Journal**, v. 420, 2021.

KAUSHIK, A. et al. Activated carbon from sugarcane bagasse ash for melanoidins recovery. **Journal of Environmental Management**, v.200, p.29-34, 2017.

KHAN, F. A.; ANSARI, A. A. Eutrophication: An Ecological Vision. The **Botanical Review**, v.71, p. 449–482, Dez, 2005.

KUMAR, P. et al. Phosphate Removal from Aqueous Solution Using Coir-Pith Activated Carbon. **Separation Science and Technology**, v. 45, n. 10, p. 1463–1470, Jun, 2010.

LAGE FILHO, F. de A.; ANDRADE JÚNIOR, E. R. de. Tratabilidade da água do reservatório do Guarapiranga: efeitos da ozonização sobre algumas variáveis de qualidade das águas. **Eng. sanit. ambient.**, v.12, n.2, p. 212-221, Abr/Jun 2007.

LE MOAL, M. et al. **Eutrophication: A new wine in an old bottle?** Science of The Total Environment, v. 651 part 1, p. 1-11, Fev. 2019.

LI, R. et al. Simultaneous capture removal of phosphate, ammonium and organic substances by MgO impregnated biochar and its potential use in swine wastewater treatment. **Journal of Cleaner Production**, v. 147, p. 96-107, Jan. 2017.

LI, R. et al. An overview of carbothermal synthesis of metal–biochar composites for the removal of oxyanion contaminants from aqueous solution. **Carbon**, v. 129, p. 674-687, Dez, 2018.

LIU, L. et al. Water adsorption on carbon - A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 250, p. 64-78, Dez, 2017.

LUO, Y. et al. The roles of phosphorus species formed in activated biochar from rice husk in the treatment of landfill leachate. **Bioresource Technology**, v. 288, p. 121533, Set. 2019,

MARTINS, D. et al. Levantamento de plantas aquáticas no reservatório de salto grande, Americana-SP. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 29, n. 1, p. 231-236, 2011.

MARONEZE, M. M. et al. A tecnologia de remoção de fósforo: gerenciamento do elemento em resíduos industriais. **Rev. Ambient. Água**, v. 9, n. 3, p. 448-458, Jul/Set, 2014.

MATOS, A. T. de. **Manual de Análise de Resíduos Sólidos e Águas Residuárias**. 1. Ed. Viçosa: Editora UFV, 2015. 149p.

MEZENNER, Y. N.; BENSMAILI, A. Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxide-eggshell waste. **Chemical Engineering Journal**, v. 147 (2-3), p. 87–96, Abr, 2009.

MIERZWA, J. C.; SILVA, M. C. C.; RODRIGUES, L. D. B.; HESPANHOL I. Tratamento de água para abastecimento público por ultrafiltração: avaliação comparativa através dos custos diretos de implantação e operação com os sistemas convencional e convencional com carvão ativado. **Eng. sanit. Ambiente.**, v. 13, n. 1, p. 78-87, mar 2008.

MONDARDO, R. I.; SENS, M. L.; MELO FILHO, L. C. de. Pré-tratamento com cloro e ozônio para remoção de cianobactérias. **Eng. sanit. ambiente.**, v. 11, n. 4, p. 337-342, Out/Dez, 2006.

MONTANÉ, D.; TORNÉ-FERNÁNDEZ, V.; FIERRO, V. Activated carbons from lignin: Kinetic modeling of the pyrolysis of Kraft lignin activated with phosphoric acid. **Chemical Engineering Journal**, v. 106, n. 1, p. 1–12, Jan, 2005.

NARDIS, B.O. et al. Phosphorus recovery using magnesium-enriched biochar and its potential use as fertilizer. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 67, n. 8, p. 1017-1033, 2021.

NIELSEN, P. H. et al. Re-evaluating the microbiology of the enhanced biological phosphorus removal process. **Current Opinion in Biotechnology**, v.57, p. 111-118, Jan.2019.

NUNES, C. A.; GUERREIRO, M. C. Estimation of Surface Area and Pore Volume of Activated Carbons by Methylene Blue and Iodine Numbers. **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 472-476, 2011.

OGINNI, O.; YAKABOYLU, G. A.; SINGH, K.; SABOLSKY, E. M.; UNAL-TOSUN, G.; JAISI, D.; KHANAL, S.; SHAH, A. Phosphorus adsorption behaviors of MgO modified biochars

derived from waste woody biomass resources. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, p.1-11, 2020.

OLIVARES-MARÍN, M. et al. Thermal behaviour of lignocellulosic material in the presence of phosphoric acid. Influence of the acid content in the initial solution. **Carbon**, v. 44, n. 11, p. 2347–2350, Set, 2006.

PEREIRA, E. I. **Produção de carvão ativado a partir de diferentes precursores utilizando FeCl₃ como agente ativante**. 2010. 90f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica), Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.

QUEVEDO, C. M. G.; PAGANINI, W. da S. Impactos das atividades humanas sobre a dinâmica do fósforo no meio ambiente e seus reflexos na saúde pública. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 16, n. 8, p. 3529-3539, 2011.

RAHMAWATI, F. et al. Carbon from Bagasse Activated with Water Vapor and Its Adsorption Performance for Methylene Blue. **Appl. Sci.**, v.11, p. 678, 2021.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. O. **The Engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation For application on Proton Exchange Fuel Cell Membrane (PEFCM)**. University of Illinois at Chicago. Summer Program, 2004. Disponível em: <https://amrel.bioe.uic.edu/NSFREU2004/Reports2004/Jaime%20Robles_Final%20Report.pdf>. Acesso em: 13 de Mai. 2019.

REIS, A. da S.; SILVA, N. C. da; NEVES, U. M. Produção de carvão ativado a partir de casca de arroz. **DESAFIOS: Revista Interdisciplinar da Universidade Federal do Tocantins**, v.2, n. especial, p.89-103, Dez, 2015.

RODRIGUES, F.N. **Identificação de desreguladores endócrinos em águas superficiais do município de Lavras-MG e desenvolvimento de adsorvedores a partir de resíduos orgânico**. 2019. 170 p. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Lavras, 2019.

RODRIGUES, M. et al. Legacy phosphorus and no tillage agriculture in tropical oxisols of the Brazilian savanna. **Ciência do Meio Ambiente Total**, v. 542, p. 1050-1061, Jan, 2016.

SÁ, L. L. C. de. Ocorrência de uma floração de cianobactérias tóxicas na margem direita do rio Tapajós, no Município de Santarém (Pará, Brasil). **Rev Pan-Amaz Saude**, v. 1, n. 1, p. 159-166, 2010.

SILVA, A. C.; SOUZA, A. M.; DUTRA, I. S. Ocorrência de algas cianofíticas em água de dessedentação de bovinos criados extensivamente. **Pesq. Vet. Bras.**, v. 34, n. 5, p. 415-420, maio 2014.

SMIL, V. Phosphorus in the environment: Natural flows and human interferences. **Annual Review of Energy & the Environment**, v. 25, p. 53-88, Nov, 2000.

STAVROPOULOS, G. G.; ZABANIOTOU, A. A. Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, p. 79-85, Jul, 2005.

TAO, H. C. et al. Biomass based activated carbon obtained from sludge and sugarcane bagasse for removing lead ion from wastewater. **Bioresource Technology**, v. 192, p.611-617, 2015.

TAO, X.; HUANG, T.; LV, B. Synthesis of Fe/Mg-Biochar nanocomposites for phosphate removal. **Materials**, v.13, 816, 2020.

TEJADA, C. N. Characterization of activated carbon synthesized at low temperature from cocoa shell (*Theobroma cacao*) for adsorbing amoxicillin. **Ingeniería Y Competitividad**, v. 19, n. 2, p. 45-54, 2017.

TRAZZI, P. A.; et al. Biocarvão: realidade e potencial de uso no meio florestal. **Ciência Florestal**, v. 28, n. 2, p. 875-887, 2018.

VAN HAANDEL, A.C.; MARAIS G.V.R. **O Comportamento do sistema de lodo ativado: Teoria e aplicações para operação e projetos**. 1.ed. Campina Grande: Epgraf, 1999. 472 p.

VIDAL, T. F.; NETO, J. C. Dinâmica de nitrogênio e fósforo em reservatório na região semiárida utilizando balanço de massa. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 18, n. 4, p. 402–407, 2014.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgoto: Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. 4. ed. Belo Horizonte: UFMG, 2014. 470 p.

WIEGAND, M. C.; PIEDRA, J. I. G; ARAÚJO, J. C. de. Vulnerabilidade à eutrofização de dois lagos tropicais de climas úmido (Cuba) e semiárido (Brasil). **Eng Sanit Ambient**, v.21, n.2, p. 415-424, Abr/Jun. 2016.

WITHERS, P. J. A et al. Transitions to sustainable management of phosphorus in Brazilian agriculture. **Scientific reports**, v. 8, p. 2537, Fev, 2018.

XU, K.; LIN, F.; DOU, X.; ZHENG, M.; TAN, W.; WANG, C. Recovery of ammonium and phosphate from urine as value-added fertilizer using wood waste biochar loaded with magnesium oxides. **J. Cleaner Prod.**, v.187, p.205-214, 2018.

YAO, Y. et al. Removal of phosphate from aqueous solution by biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings. **Journal of Hazardous Materials**, v.190, p. 501-507, Mar. 2011.

YAO, Y. et al. Effect of biochar amendment on sorption and leaching of nitrate, ammonium, and phosphate in a sandy soil. **Chemosphere**, v. 89, p. 1467-1471, Jul. 2012.

YIN, Q.; WANG, R.; ZHAO, Z. Application of Mg–Al-modified biochar for simultaneous removal of ammonium, nitrate, and phosphate from eutrophic water. **Journal of Cleaner Production**, v.176, p.230–240, 2018.

YUAN, Z. et al. Human Perturbation of the Global Phosphorus Cycle: Changes and Consequences. **Environmental Science & Technology**, v. 52, p. 2438–2450, Fev. 2018.

YUE, X. et al. Preparation of composite adsorbents of activated carbon supported MgO/MnO₂ and adsorption of Rhodamine B. *Water Science & Technology*, 2020.

ZHANG, M. et al. Synthesis of porous MgO-biochar nanocomposites for removal of phosphate and nitrate from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 210, p. 26-32, Ago. 2012.

ZHENG, X. et al. Enhanced adsorption capacity of MgO/N-doped active carbon derived from sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 297, p.122413, 2020.

ZHOU, K. et al. Activated carbons modified by magnesium oxide as highly efficient sorbents for acetone. **RSC Advances**, v.8, p. 2922-2932, 2018.