



**AMANDA EUGÊNIO DE CASTRO**

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCARVÕES  
OBTIDOS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR  
MODIFICADO PARA REMOÇÃO DE MANGANÊS DE  
EFLUENTES AQUOSOS**

**LAVRAS – MG**

**2023**

**AMANDA EUGÊNIO DE CASTRO**

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCÁRVÕES OBTIDOS DE BAGAÇO  
DE CANA-DE-AÇÚCAR MODIFICADO PARA REMOÇÃO DE MANGANÊS DE  
EFLUENTES AQUOSOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, área de concentração em Materiais e Meio Ambiente, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira

Orientador

Dra. Evanise Silva Penido

Coorientadora

**LAVRAS- MG**

**2023**

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, Amanda Eugênio de.

Produção e caracterização de biocarvões obtidos de bagaço de  
cana-de-açúcar modificado para remoção de manganês de  
efluentes aquosos / Amanda Eugênio de Castro. - 2023.

83 p. : il.

Orientador(a): Guilherme Max Dias Ferreira.

Coorientador(a): Evanise Silva Penido.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de  
Lavras, 2023.

Bibliografia.

1. Adsorção. 2. Metal traço. 3. Resíduo agroindustrial. I. Dias  
Ferreira, Guilherme Max. II. Penido, Evanise Silva. III. Título.

**AMANDA EUGÊNIO DE CASTRO**

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCÁRVÕES OBTIDOS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR MODIFICADO PARA REMOÇÃO DE MANGANÊS DE EFLUENTES AQUOSOS**

**PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF BIOCOALS OBTAINED FROM MODIFIED SUGARCANE BAGASSE FOR MANGANESE REMOVAL IN AQUEOUS EFFLUENTS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, área de concentração em Materiais e Meio Ambiente, para a obtenção do título de Mestre.

Aprovada em: 20 de abril de 2023

Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira - UFLA

Prof. Dra. Renata Pereira Lopes Moreira - UFV

Prof. Dr. Ronaldo Fia - UFLA

---

Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira – UFLA  
Orientador

Dra. Evanise Silva Penido  
Coorientadora

**LAVRAS – MG**

**2023**

## AGRADECIMENTOS

A conclusão deste trabalho foi possível devido ao grande empenho, resiliência, superação e apoio de todos que se fizeram presentes na minha vida durante o tempo de mestrado.

Agradeço a Deus e a Nossa Senhora Aparecida por me permitirem chegar até aqui e realizar mais um sonho. Por me sustentar nas diversas etapas, fazendo-me melhor do que a minha ansiedade e vencendo-a.

Aos meus pais, que não mediram esforços para que eu concluísse mais esta etapa acadêmica, por toda confiança e apoio. Eu amo muito vocês!

Ao meu orientador, Prof. Dr. Guilherme, pelo excelente trabalho de orientação e supervisão deste trabalho, assim como pela amizade, apoio, compressão e reconhecimento ao longo destes anos.

Aos meus novos e antigos amigos do grupo MatIS, vocês foram fundamentais para que eu chegasse até aqui e espero levar a amizade de vocês por toda a vida!

Aos professores que contribuíram para este título e que foram solícitos e pacientes.

À Universidade Federal de Lavras e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, pela oportunidade e fornecimento da infraestrutura de trabalho.

Ao Departamento de Química e seus servidores, pela disponibilidade para que eu pudesse executar minha pesquisa.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais, FAPEMIG e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, pelo financiamento do projeto e concessão da bolsa. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

À Central de Análise e Prospecção Química (CAPQ), do Departamento de Química, pelas medidas de FTIR e TGA; ao Laboratório de Microscopia eletrônica e Análise ultraestrutural (LME), do Departamento de Fitopatologia, pelas análises de MEV e EDS; Ao Laboratório de Análise Foliar, do Departamento de Química, pela infraestrutura e suporte técnico nas análises de FAAS.

Ao professor Dr. Leandro Vinícius Alves Gurgel, do Departamento de Química da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), por fornecer as amostras de efluentes reais analisadas.

E, a todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização do presente trabalho e/ou que me permitiram ser mais forte, muito obrigada!

“Lembre-se que as pessoas podem tirar tudo de você, menos o seu conhecimento.”

- *Albert Einstein*

## RESUMO

O manganês é um dos contaminantes mais comuns em águas de mina e efluentes das minerações em Minas Gerais, muitas vezes negligenciado por se apresentar como um micronutriente essencial. No entanto, quando descartado inadequadamente no ambiente, o Mn pode contaminar sistemas aquáticos, gerando inadequação da água para diversos usos, comprometendo a vida e saúde de várias espécies. Apesar de vários métodos de tratamento poderem ser utilizados para remediação de efluentes aquosos contendo Mn, a remoção deste elemento de meios aquosos ainda é uma questão importante das tecnologias de tratamento e gestão ambiental que visam a atender aos parâmetros estabelecidos pela legislação. Neste contexto, a adsorção utilizando materiais carbonáceos, como biocarvões (BC), para descontaminação de meios aquosos tem sido proposta como alternativa de alta eficiência, baixo custo e fácil implementação. No entanto, a utilização de diferentes condições de pré-tratamento de biomassa e temperatura de pirólise (TP), que desempenham um papel importante para modular as propriedades dos biocarvões aumentando sua performance de adsorção, tem sido pouco explorada na remoção de Mn de efluentes aquosos da mineração. Diante disso, este estudo avaliou os efeitos do pré-tratamento químico do bagaço da cana-de-açúcar (utilizando NaOH ou H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) e da temperatura de pirólise na produção de BC para adsorção de Mn(II) de meio aquoso. Os BC foram sintetizados em um forno do tipo mufla, na presença parcial de oxigênio, nas temperaturas de 400 e 500 °C e caracterizados por diferentes técnicas (FTIR, análise condumétrica, MEV, EDS e TGA). Estudos avaliando o efeito do pH e da força iônica, bem como estudos de cinética e equilíbrio de adsorção do íon metálico, foram avaliados em soluções aquosas sintéticas, para posterior aplicação do BC de melhor desempenho em amostras reais de mineração. Os diferentes tipos de pré-tratamento da biomassa e TP afetaram os rendimentos dos materiais, os grupos funcionais presentes na superfície dos materiais e os valores de pH<sub>PCZ</sub>. Os estudos de adsorção mostraram que a remoção de Mn(II) pode ser aplicada em uma ampla faixa de pH inicial (4 a 8) e que o equilíbrio de adsorção é alcançado em curto tempo de contato (menor que 10 min). As isotermas de adsorção mostraram que o material obtido a 400 °C por tratamento da biomassa com NaOH (BC400TB) apresentou a maior capacidade adsorptiva (cerca de 22 mg g<sup>-1</sup>). No entanto, alguns efeitos como aumento da força iônica e a presença de íons Fe(II) no sistema fez com que a porcentagem de remoção de Mn(II) reduzisse. O BC400TB foi utilizado como adsorvente em efluentes de mineração e se mostrou com elevado potencial para remoção de Mn desses sistemas.

**Palavras – chave:** Adsorção. Metal traço. Resíduo agroindustrial. Mineração.

## ABSTRACT

Manganese is one of the most common contaminants in mine water and mining effluents in Minas Gerais, often neglected because it is an essential micronutrient. However, when improperly disposed of in the environment, Mn can contaminate aquatic systems, generating unsuitability of water for various uses, compromising the life and health of several species. Although several treatment methods can be used for remediation of aqueous effluents containing Mn, the removal of this metal in aqueous media is still an important issue for treatment technologies and environmental management that aim to meet the parameters established by legislation. In this context, adsorption using carbonaceous materials, such as biochar (BC), for decontamination of aqueous media has been proposed as an alternative of high efficiency, low cost and easy implementation. However, the use of different biomass pretreatment conditions and pyrolysis temperature (TP), which play an important role in modulating the properties of biochars by increasing their adsorption performance, has been little explored in the removal of Mn from aqueous effluents of mining. Therefore, this study evaluated the effects of chemical pre-treatment of sugarcane bagasse (using NaOH or H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) and pyrolysis temperature in the synthesis of BC for Mn(II) adsorption. BC were synthesized in a muffle furnace, in the partial presence of oxygen, at temperatures of 400 and 500 °C and characterized by different techniques (FTIR, conductometric analysis, SEM, EDS and TGA). Studies evaluating the effect of pH and ionic strength, as well as studies of kinetics and balance of metal ion adsorption were evaluated in synthetic aqueous solutions, for later application of BC with better performance in real mining samples. The different types of pre-treatment of biomass and TP affected the yields of the materials, their functional groups of surface and pHP<sub>CZ</sub> values. Adsorption studies showed that Mn(II) removal can be applied over a wide initial pH range (4 - 8) and that adsorption equilibrium is achieved in a short contact time. Adsorption isotherms showed that the material obtained at 400°C by treating the biomass with NaOH (BC400TB) had the highest adsorptive capacity (about 22 mg g<sup>-1</sup>). However, some effects such as increased of the ionic strength and the addition of another chemical species such as iron in the system caused the removal percentage to reduce. Finally, BC400TB was used as an adsorbent in mining effluents and showed high potential for Mn removal from these systems.

**Keywords:** Adsorption. Trace element. Agroindustrial waste. Mining.



## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 - Espectros de FTIR da biomassa ST, TA e TB e seus respectivos biocarvões obtidos a 400 e 500 °C.....  | 27 |
| Figura 2 - Fotomicrografias da (A) biomassa sem tratamento, (B) biomassa tratada com ácido, (C) biomassa tratada com base, (D) BC400ST, (E) BC400TA, (F) BC400TB, (G)BC500ST, (H) BC500TA e (I) BC500TB por MEV .....   | 30 |
| Figura 3 - Análise TGA e DTG das (a) biomassas ST, TA e TB e seus respectivos biocarvões obtidos em (b) 400 °C e (c) 500°C. ....  | 31 |
| Figura 4 - $\Delta$ pH versus pHinicial, a 25°C, para os biocarvões produzidos em temperatura de pirólise de (a) 400 e (b) 500°C .....  | 33 |
| Figura 5 - Curvas de titulação condutimétrica para a titulação de NaOH 0,1958 mol L <sup>-1</sup> sobre 70 mL de HCl 0,034885714 mol L <sup>-1</sup> , na ausência (branco) e na presença de 0,1000 g de BC400ST, BC400TA, BC400TB, BC500ST, BC500TA e BC500TB, a 25,0 °C .....   | 35 |
| Figura 6 - Porcentagem de remoção de Mn(II) em função do pH em BC400, a 25 °C, pH~6 sob agitação por 24h a 120 rpm. Dosagem de BC: 2,00 g L <sup>-1</sup> . ....  | 38 |
| Figura 7 - Efeito da [NaCl] na adsorção de Mn(II), a 25 °C, pH~ 6, sob agitação por 2h a 120 rpm. Dosagem de BC: 2,00 g L <sup>-1</sup> . ....  | 40 |
| Figura 8 - a) Curvas de cinética de adsorção de Mn(II) para o BC400ST, BC400TA e BC400TB (b) Isotermas PPO, PSO e Elovich ajustadas aos dados experimentais de BC400TB. (c) Modelo Weber-Morris ajustado para BC400TB. Concentração inicial de Mn(II) de 20,0 mg L <sup>-1</sup> , dosagem de biochar de 2,00 g L <sup>-1</sup> , 120 rpm e 25,0 °C, pH sem ajuste..... | 42 |
| Figura 9 - Isotermas de adsorção de Mn a) em BC obtidos a 400 °C e b) obtidos a 500 °C, a 25 °C, pH sem ajuste, agitação de 120 rpm e dosagem de adsorvente de 2,00 g L <sup>-1</sup> .....   | 45 |
| Figura 10 - Espectros de FTIR dos biocarvões obtidos a 400 °C por diferentes tipos de modificação química antes e depois da adsorção de Mn em pH natural. ....  | 49 |

Figura 11 - Efeito da concentração de Fe sobre a porcentagem de remoção de Mn(II) (concentração inicial de  $20,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) e (b) %R de Fe(II), em diferentes concentrações iniciais, na presença de  $20,0 \text{ mg L}^{-1}$  de Mn(II). Dosagem de adsorvente  $2,00 \text{ g L}^{-1}$ , 120 rpm,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH inicial sem ajuste .....50

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1 - Desempenho de biocarvões provenientes de diferentes tipos de biomassa na remoção de Mn (II) .....   | 14 |
| Tabela 2 - Rendimentos dos biocarvões obtidos .....  | 25 |
| Tabela 3 - Número de funções ácidas e básicas dos biocarvões obtidos por titulação condutimétrica .....  | 37 |
| Tabela 4 - Parâmetros cinéticos estimados para adsorção de Mn(II) em BC400TB obtidos a partir de análise de regressão não linear usando diferentes modelos .....   | 43 |
| Tabela 5 - Parâmetros de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Temkin obtidas para análise da adsorção de Mn(II) .....  | 47 |
| Tabela 6 - Dados físico-químicos de efluente de drenos da Pilha de Disposição de Estéril e Rejeito (PDER), antes e após contato com BC400TB. Condições de adsorção: 0,0400 g de BC400TB + 20,0 mL do efluente filtrado, 120 rpm por 24 h, a 25,0°C ..... | 52 |

## LISTA DE ABREVIATURAS

BC – Biocarvões

$C_e$  – Concentração de equilíbrio do adsorvato

$C_i$  – Concentrações inicial

FTIR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

$k_1$  – constante de velocidade de adsorção de pseudoprimeira ordem

$k_2$  – constante de velocidade de adsorção de pseudosegunda ordem

$K_F$  – Constante de Freundlich

$K_L$  – Constante de Langmuir

R-P – Redlich-Peterson

$N_{FA}$  - número de funções ácidas

$N_{FB}$  – número de funções básicas

pHPCZ – pH no ponto de carga zero

$q_e$  – Quantidade adsorvida

$q_{máx}$  – Quantidade máxima adsorvida

$q_t$  – Quantidade adsorvida no tempo t

$q_e$  calc – Quantidade adsorvida calculada

$q_e$  exp – Quantidade adsorvida experimental

$R^2$  – Coeficiente de determinação

TP – Temperatura de pirólise

% R – Porcentagem de remoção

## SUMÁRIO

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO</b>  | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>OBJETIVOS</b>   | <b>4</b>  |
| 2.1      | Objetivo Geral   | 4         |
| 2.2      | Objetivos Específicos  | 4         |
| <b>3</b> | <b>REFERENCIAL TEÓRICO</b>   | <b>5</b>  |
| 3.1      | Subprodutos da agroindústria   | 5         |
| 3.1.1    | Bagaço de cana-de-açúcar   | 6         |
| 3.2      | Biocarvões   | 6         |
| 3.2.1    | Métodos de obtenção de biocarvões  | 7         |
| 3.2.2    | Biocarvões no contexto ambiental   | 8         |
| 3.3      | Metais potencialmente tóxicos  | 10        |
| 3.3.1    | Manganês   | 11        |
| 3.4      | Adsorção   | 12        |
| 3.4.1    | Adsorção de Mn utilizando biocarvões   | 13        |
| <b>4</b> | <b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>   | <b>16</b> |
| 4.1      | Materiais  | 16        |
| 4.2      | Métodos  | 16        |
| 4.2.1    | Produção dos biocarvões  | 16        |
| 4.2.2    | Caracterização das amostras  | 17        |
| 4.2.2.1  | FTIR   | 17        |
| 4.2.2.2  | Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) | 17        |
| 4.2.2.3  | Análise termogravimétrica (TGA)  | 17        |
| 4.2.2.4  | Determinação do pH no ponto de carga zero dos biocarvões (pHPCZ)                                     | 18        |
| 4.2.2.5  | Titulação condutimétrica   | 18        |
| 4.2.3    | Estudos de adsorção de manganês  | 19        |
| 4.2.3.1  | Efeito do pH sobre a capacidade de adsorção do Mn  | 19        |
| 4.2.3.2  | Efeito da força iônica na adsorção de Mn(II)   | 20        |
| 4.2.3.3  | Cinética de adsorção   | 20        |
| 4.2.3.4  | Isotermas de adsorção  | 22        |
| 4.2.3.5  | Adsorção de Mn(II) na presença de Fe(II)   | 24        |

|  |           |
|--|-----------|
| 4.2.3.6 Adsorção de Mn em amostras reais .....   | 24        |
| 4.2.4 Tratamento estatístico .....   | 24        |
| <b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>  | <b>26</b> |
| 5.1 Rendimento dos Biocarvões .....  | 26        |
| 5.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) .....                       | 27        |
| 5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....   | 30        |
| 5.4 Análise termogravimétrica .....  | 32        |
| 5.5 pH no ponto de carga zero .....  | 34        |
| 5.6 Titulação Condutimétrica .....   | 35        |
| 5.7 Efeito do pH .....   | 38        |
| 5.8 Efeito da força iônica sobre a adsorção de Mn(II) .....                                  | 40        |
| 5.9 Cinética de adsorção.....  | 41        |
| 5.10 Isotermas de adsorção .....   | 44        |
| 5.11 FTIR após a adsorção.....   | 48        |
| 5.12 Adsorção de Mn(II) na presença de Fe(II) .....  | 50        |
| 5.13 Adsorção de Mn em amostras reais .....  | 51        |
| <b>6 CONCLUSÃO .....</b>   | <b>54</b> |
| <b>REFERÊNCIAS .....</b>   | <b>55</b> |
| Anexo A - TGA e DTG das biomassas e dos BC obtidos a 400 e 500 °C .....                      | 67        |
| Anexo B - Ajuste dos modelos de isotermas de adsorção para os BC obtidos a 400 e 500 °C..... | 69        |

## 1 INTRODUÇÃO

O minério de manganês é um insumo estratégico para diferentes aplicações industriais e metalúrgicas (NKELE; MPENYANA-MONYATSI; MASINDI, 2022). As atividades derivadas destas aplicações, entretanto, têm associadas a elas a possibilidade de contaminação de corpos hídricos quando efluentes contendo aquele elemento potencialmente tóxico são descartados de forma inadequada no meio ambiente.

Muitas vezes associado ao ferro, o manganês se apresenta como Mn(II) na ausência de oxigênio dissolvido (ex.: água subterrânea ou fundo de lagos e represas). Quando exposto ao ar atmosférico, se oxida a Mn(IV), que precipita podendo levar ao aparecimento de cor, sabor e odor para água, bem como incrustações nos sistemas de distribuição. Além disso, pode contribuir para reduzir a penetração de luz, interferindo na fotossíntese dos sistemas aquáticos. Em níveis elevados, o Mn apresenta efeitos severos na adequação da água para diversos usos (MARSIDI et al., 2018; RUDI et al., 2020; MAO et al., 2022; ZHU et al., 2020), comprometendo os processos e os custos de tratamento da água para abastecimento humano.

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, estabelecendo o padrão de lançamento de manganês em efluentes em no máximo  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , segundo a resolução nº 430/2011 (CONAMA, 2011). Já a resolução nº 357/2005, que apresenta os padrões de qualidade de água segundo a sua classificação, estabelece o valor máximo de Mn total de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  para águas destinadas ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado (CONAMA, 2005). Nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) recomenda  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$  como a concentração máxima de manganês presente em água potável (EPA, 2009). Além disso, a agência estabelece uma lista de diretrizes para efluentes, organizadas por categoria de indústria. Para descarga de efluentes de mineração de carvão, por exemplo, a EPA (40 CFR Parte 434) regulamenta descargas de águas residuais de drenagem de minas com concentração de Mn de até  $4 \text{ mg L}^{-1}$ , em uma faixa de pH de 6,0 a 9,0 (EPA, 2002). Dessa forma, considerando a presença de manganês em elevados teores em efluentes de muitas indústrias, o tratamento adequado destes se faz necessário para remoção daquele contaminante antes do descarte em corpos hídricos.

A remoção do Mn de efluentes aquosos a fim de satisfazer os critérios estabelecidos pela legislação, entretanto, é um dos principais desafios no tratamento da indústria mineral. Isso porque a precipitação de manganês na forma de óxidos e hidróxidos, um dos processos mais utilizados na indústria para a remoção de contaminantes metálicos de efluentes aquosos, não

ocorre quantitativamente por meio do aumento do pH. Assim, processos complementares de remoção, como a oxidação química (através da injeção de agentes oxidantes como o hipoclorito de sódio, permanganato de potássio ou peróxido de hidrogênio), e/ou a filtração e a nanofiltração são necessários, encarecendo o custo do tratamento (POTGIETER et al., 2005; BOULANGER, 2018; MAO et al., 2022; PATIL; CHAVAN; OUBAGARANADIN, 2016).

Diante do exposto, é necessário o desenvolvimento de novas tecnologias que visem a remover Mn de efluentes aquosos, viabilizando uma gestão de efluentes de forma sustentável e de menor custo. A adsorção tem sido amplamente avaliada para remoção de íons metálicos utilizando diversos tipos de adsorventes, com destaque recente para os biocarvões (BC), materiais carbonáceos obtidos a partir da pirólise de biomassa (DASHTI et al., 2023). A adsorção em biocarvões é uma metodologia de baixo custo que tem se mostrado eficiente na redução da concentração de íons metálicos em solução a níveis muito baixos (INCE e INCE, 2017), em geral resultado de uma área superficial específica geralmente elevada e presença de grupos funcionais de superfície específicos nos BC capazes de interagir com aqueles contaminantes (LEE e SHIN, 2021).

Para a remoção de Mn(II), diferentes estudos utilizando biocarvões como adsorventes têm sido relatados, porém, biocarvões obtidos sem modificação química não se apresentaram eficientes na remoção do metal. Por exemplo, Idrees et al. (2018) produziram biocarvões a partir de esterco de aves e esterco de curral em um forno do tipo mufla a 450 °C sob condições limitadas de oxigênio e obtiveram capacidades máximas de adsorção para Mn(II) de 2,8 e 6,6 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente, utilizando dose de adsorvente de 10 g L<sup>-1</sup> e concentração inicial de Mn(II) variando de 2 a 50 mg L<sup>-1</sup>. Essa capacidade de adsorção dos biocarvões pode ser aumentada por meio de diferentes tipos de tratamentos químicos, tais como ácidos e alcalinos. Kim et al. (2020), por exemplo, produziram biocarvões a partir do pré-tratamento de cascas de banana com ácido fosfórico, no qual o biocarvão produzido sem modificação apresentou capacidade máxima de adsorção de 0,796 mg g<sup>-1</sup> de Mn(VII) e 27,35 mg g<sup>-1</sup> de Fe(II), enquanto que para o material modificado, os valores foram de 2,319 e 29,55 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. An et al. (2020) produziram biocarvões derivados de casca de pomelo não modificada e modificada por NaOH a 500 °C sob fluxo de gás N<sub>2</sub>. E, utilizando concentrações iniciais de 50 a 3000 mg L<sup>-1</sup> e dose de 4 g L<sup>-1</sup>, a quantidade máxima adsorvida de Mn(II) obtida foi de 65,9 e 163,2 mg g<sup>-1</sup> para os biocarvões não modificado e modificado, respectivamente.

Diante do exposto, a fim de melhorar a performance de BC na remoção de Mn(II), nos últimos anos, materiais obtidos a partir da modificação na pré-pirólise de biomassa têm se mostrado uma estratégia eficaz devido a sua melhoria na capacidade de adsorção de íons



metálicos, a partir de diversos tipos de biomassa. No entanto, até onde sabemos, não existem estudos comparando o desempenho de biocarvões obtidos a partir do pré-tratamento da biomassa com ácidos e bases a partir de uma mesma biomassa.

Um aspecto importante no método de adsorção por BC que o torna vantajoso é que os materiais adsorventes podem ser desenvolvidos a partir de fontes facilmente disponíveis e de baixo custo. Visando a reduzir os impactos ambientais e diminuir os custos de produção, o aproveitamento de resíduos agrícolas advindos de atividades agroindustriais tem sido estudado para diferentes aplicações, incluindo preparo de adsorventes para metais potencialmente tóxicos (KUMAR; GAYATHI; RATHI, 2021).

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, apresentando produção superior a 625 milhões de toneladas (IBGE, 2022), sendo gerado, para cada tonelada de cana-de-açúcar processada, aproximadamente 280 quilogramas de bagaço, caracterizando-o como um dos principais subprodutos da indústria sucroalcooleira (ALMEIDA et al., 2022). Atualmente, o bagaço da cana-de-açúcar é usado principalmente como combustível em caldeiras para geração de energia, material de celulose na fabricação de papel, matéria-prima para a produção de painéis de madeira artificial, entre outros. Apesar da grande viabilidade de exploração e aplicação do bagaço de cana-de-açúcar, a taxa de aproveitamento integral do bagaço da cana-de-açúcar é relativamente baixa e seu valor agregado ainda não foi totalmente explorado (BAI et al., 2021).

No contexto apresentado, fica claro que materiais de baixo custo e com tecnologia eficiente, como os biocarvões advindos de bagaço de cana-de-açúcar, apresentam grande relevância para estudos associados a processos adsortivos de metais, como manganês em efluentes.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Produzir e caracterizar biocarvões a partir do bagaço de cana-de-açúcar modificado com ácido fosfórico ou hidróxido de sódio para remoção de manganês de águas contaminadas geradas em atividades de mineração.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Produzir biocarvões a partir do bagaço de cana-de-açúcar utilizando diferentes temperaturas finais de pirólise e condições de modificação química da biomassa (tratamento com ácido fosfórico ou hidróxido de sódio);
- Caracterizar os biocarvões produzidos para avaliar os grupos funcionais de superfície, a estrutura, a degradação térmica dos constituintes, os grupos funcionais de superfície protonados ou desprotonados e determinar o valor de pH no qual o adsorvente apresenta a carga eletricamente nula em sua superfície;
- Avaliar o efeito do pH inicial do meio sobre a capacidade de adsorção de Mn(II) em meio aquoso pelos biocarvões produzidos;
- Avaliar o efeito da força iônica do meio sobre a capacidade de adsorção de Mn(II) em meio aquoso pelos biocarvões produzidos;
- Realizar o estudo cinético de adsorção de Mn(II) sobre os biocarvões obtidos;
- Obter as isotermas de adsorção de Mn(II) sobre os biocarvões obtidos;
- Avaliar a seletividade do biocarvão com melhor desempenho para remoção de Mn(II) na presença de íons Fe(II);
- Avaliar o potencial de remoção de Mn em amostras reais de efluentes de mineração.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Subprodutos da agroindústria

No Brasil, segundo a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), o setor agroindustrial tem participação de aproximadamente 5,9% no Produto Interno Bruto (PIB) do país (EMBRAPA, 2021), com queda de 1,19% no ano de 2022 (CEPEA/CNA, 2023). A agroindústria é responsável pela transformação de matérias-primas advindas da agricultura, silvicultura e pecuária e, devido às diversas atividades envolvidas, a geração de resíduos/subprodutos é inerente. Por conseguinte, um dos desafios da gestão ambiental neste contexto é o acúmulo daqueles resíduos agrícolas no ambiente, bem como sua transformação em recursos (YANKOVYCH et al., 2021). Os resíduos advindos das colheitas agrícolas, resíduos florestais e resíduos de madeira, bem como subprodutos agrícolas por exemplo, apresentam sérios problemas de disposição. Isso porque o destino dado a eles muitas vezes não encontra a solução mais ambientalmente adequada e economicamente viável na cadeia produtiva de determinadas commodities (DUKU et al., 2011; HAMMO et al., 2021).

Nos últimos anos, visando a reduzir os impactos ambientais e diminuir os custos de produção, o aproveitamento dos resíduos agrícolas advindos de importantes atividades agroindustriais vem ganhando valor na agricultura mundial. Diversos resíduos agrícola e subprodutos como palha de trigo, serragem, casca de arroz, cascas de café, cascas de nozes e resíduos de coco, mandioca e frutas têm sido estudados em diferentes aplicações (KUMAR; GAYATHI; RATHI, 2021).

Ahmed et al. (2018), por exemplo, produziram concretos leves e normais a partir de diferentes dosagens de serragem em substituição à areia. As avaliações das propriedades físicas e mecânicas mostraram que a utilização da serragem forneceu fonte viável de matéria-prima para a indústria da construção e uma solução para a sua disposição final de forma a reduzir os impactos ambientais. Pode-se destacar ainda trabalhos que investigaram o uso de resíduos agroindustriais utilizando cascas de café, carpelo de macadâmia e caule de mamão na produção de painéis aglomerados de madeira (NUAMSRINUAN et al., 2019; MARTINS et al., 2021).

Assim, grandes quantidades de resíduos agrícolas disponíveis no meio ambiente, sem qualquer aproveitamento adequado, podem ser utilizadas como precursores para a aplicação em diversas áreas. Isso corrobora para uma solução ecologicamente correta de descarte e de geração de valor agregado a estes materiais. A cana-de-açúcar, por exemplo, é uma das principais *commodities* no Brasil e seu processamento resulta em cerca de 260 a 280 kg de bagaço e 66 a 165 kg de palha por tonelada métrica processada. Apesar da grande viabilidade

de exploração e aplicação destes resíduos gerados, a taxa de aproveitamento integral é relativamente baixa e seu valor agregado ainda não foi totalmente explorado, principalmente em relação ao bagaço de cana-de-açúcar (BAI et al., 2021; ALMEIDA et al., 2022).

### **3.1.1 Bagaço de cana-de-açúcar**

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, apresentando produção de 625.679.400 de toneladas no ano de 2022 (IBGE, 2022). Estima-se que são gerados aproximadamente 280 quilos de bagaço por tonelada de cana-de-açúcar processada, caracterizando-o como um dos principais subprodutos da indústria sucroalcooleira (ALMEIDA et al., 2022). Embora o bagaço de cana-de-açúcar seja utilizado na geração de energia, cerca de 10% desse material é considerado excedente.

O bagaço de cana-de-açúcar é um material heterogêneo que consiste em aproximadamente 20-30% de lignina, 40-45% de celulose e 30-35% de hemicelulose. Por possuir esse elevado teor de matéria lignocelulósica, de difícil degradação por microrganismos e animais, ele possui degradação lenta, podendo alterar a biota e interferir em todo o ecossistema no qual é descartado (CUBA; GUIMARÃES; TERÁN, 2018). Por outro lado, o elevado teor de carbono torna esse resíduo um excelente precursor para a preparação de biocarvões (BEZERRA e RAGAUSKAS 2016; BUTHIYAPPAN; GOPALAN; RAMAN, 2019; MA et al., 2021), destacando a possibilidade de reaproveitamento daquele subproduto na produção de adsorventes para a remoção/imobilização de vários poluentes orgânicos e inorgânicos de efluentes aquosos (BISWAS, 2020).

### **3.2 Biocarvões**

Nos últimos anos, os biocarvões têm impulsionado pesquisas em diversas áreas devido às suas propriedades que podem incluir elevada porosidade e área de superfície específica, presença de grupos funcionais de superfície variados, dentre outras. Esses materiais podem atuar como adsorventes, apresentando muitas vantagens devido à atratividade econômica, composição química, ampla disponibilidade de matérias-primas para sua obtenção, além de serem ambientalmente amigáveis e sustentáveis (HAMMO et al., 2021).

Os biocarvões são materiais carbonáceos obtidos por meio da pirólise de uma determinada biomassa, na ausência total ou parcial de oxigênio. Em resumo, a pirólise de biomassa é um processo de oxidação-redução induzido por aumento de temperatura no qual

parte da biomassa é reduzida a carbono, enquanto a outra parte é oxidada e hidrolisada originando fenóis, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos (GONÇALVES, 2016).

Qualquer tipo de biomassa pode ser utilizado para a produção de biocarvões. No entanto, as propriedades físico-químicas dos materiais produzidos dependem muito da escolha da matéria-prima, associado às condições de produção (MATOS et al., 2021; KWON et al., 2020). Dentre essas condições, os parâmetros envolvidos na pirólise, incluindo diferentes temperaturas finais e rampas de aquecimento, bem como o tipo de atmosfera de reação, afetam diretamente a estrutura e composição dos biocarvões. Alterando propriedades como porosidade, área superficial específica, pH, capacidade de troca iônica, dentre outras (LI et al., 2019).

O aumento da temperatura de pirólise na produção do biocarvão, por exemplo, ocasiona a formação de estruturas aromáticas mais ordenadas e propicia a formação de poros e, conseqüentemente, de uma maior área superficial. Essa melhora nos atributos morfológicos do material é associada à remoção progressiva de compostos voláteis do interior dos materiais durante o processo de aquecimento. Além disso, a elevação da temperatura de pirólise afeta diretamente a formação e a natureza dos grupos funcionais na superfície do biocarvão, que posteriormente irão influenciar a capacidade de adsorção desses materiais frente a diferentes contaminantes (OLIVEIRA, 2018).

### **3.2.1 Métodos de obtenção de biocarvões**

Diferentes tipos de biomassa podem ser convertidos em biocarvões por diferentes técnicas, como carbonização hidrotérmica, gaseificação, pirólise, entre outros. Entretanto, a pirólise é o principal processo térmico utilizado para converter resíduos orgânicos em materiais carbonáceos (ENAIME et al., 2020).

A pirólise pode ser classificada como lenta ou rápida com base na temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência usados durante o processo. Na pirólise lenta, o processo geralmente utiliza temperaturas finais variando entre 300 e 700 °C e é caracterizado por longos tempos de residência, que podem variar de horas a dias, e baixas taxas de aquecimento (0,01 a 2 °C s<sup>-1</sup>). Essas condições, além de serem simples e de baixo custo, aumentam o rendimento do biocarvão e levam consideravelmente a um maior teor de grupos funcionais de superfície. Os princípios da pirólise rápida geralmente envolvem tempos de residência muito curtos (menores que 2 s), taxas de aquecimento elevadas (maiores que 2 °C s<sup>-1</sup>) e temperaturas moderadas (500-1000 °C). Este processo, entretanto, se concentra na obtenção de altos rendimentos de bio-óleo em comparação com produtos sólidos (cerca de 12%) ou gasosos. Esta

condição é caracterizada pela obtenção de biocarvões de elevada área de superfície e microporosidade, além de alto teor de carbono e menor teor de grupos funcionais (QUAMBRANI et al., 2017; LI et al., 2019).

O processo de pirólise pode ser combinado com diferentes metodologias de modificação, seja da biomassa (previamente ao processo de pirólise) ou do próprio material já carbonizado. Uma variedade de métodos de modificação, como tratamentos ácidos ou básicos, aminação, modificação por surfactantes, impregnação de absorventes minerais e modificação magnética podem ser utilizadas a fim de obter materiais de melhor desempenho (ZHAO et al., 2017). Muitos pesquisadores utilizaram processos de modificação para aumentar a capacidade de adsorção de seus materiais na adsorção de metais potencialmente tóxicos. Por exemplo, Quyen et al. (2021) modificaram biocarvões com NaOH a partir de cascas de café pirolisadas a 500 °C e obtiveram capacidades máximas de adsorção para  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  de 116,3 e 139,5  $\text{mg g}^{-1}$ , respectivamente. Kim et al. (2020) produziram biocarvões a 600 °C a partir de cascas de banana para remoção de manganês e ferro, empregando pré-tratamento da biomassa com ácido fosfórico. Os resultados mostraram um aumento da capacidade adsorptiva em mais de 50% de Mn para os biocarvões submetidos ao pré-tratamento com o ácido comparado àquele no qual a biomassa não foi tratada.

Diante do exposto, fica evidente que a combinação de diferentes parâmetros de pirólise e modificações são versáteis para a produção de biocarvões para diferentes propósitos. Visto que tanto a estrutura química quanto a morfológica do material podem ser alteradas durante o processo de síntese do material (LI et al., 2019). Portanto, a produção de biocarvões em diferentes condições, bem como a investigação de suas propriedades, fazem-se necessárias para o desenvolvimento de um adsorvente promissor para seu uso subsequente em uma determinada aplicação ambiental (SOUZA et al., 2021).

### **3.2.2 Biocarvões no contexto ambiental**

Biocarvões têm sido amplamente utilizados em todo o mundo, principalmente pelo seu grande potencial já apontado para melhoria da qualidade do solo, aumento da produção agrícola e remoção de contaminantes de solos e efluentes aquosos (RAFIQUE et al., 2018).

Em solos, os biocarvões podem proporcionar o aumento do pH, o aumento da capacidade de troca iônica, a prevenção de lixiviação de nutrientes, a melhoria na estrutura do solo e aumento na disponibilidade de água, melhorando a qualidade do solo. Isso ocorre, em parte, devido a estabilidade desses materiais no solo por meio de sua natureza frequentemente

porosa, reflexo das estruturas celulares da matéria-prima. Além disso, podem atuar como fontes de P, K e outros elementos essenciais presentes em suas cinzas, que podem estar em formas mais solúveis e acessíveis do que na matéria-prima não pirolisada (MANDAL et al., 2021; TRAZZI et al., 2021).

Zhao et al. (2014), por exemplo, mostraram que a aplicação de biocarvão de palha de arroz aumentou a produtividade de arroz e trigo e a absorção de nutrientes pelas plantas, devido principalmente à maior disponibilidade de P, K, Ca e Mg nos solos modificados com o biocarvão. Yang et al. (2020) sugeriram que a aplicação de biocarvão em solos ajuda na disponibilidade de fósforo, além de diminuir as perdas por lixiviação desse nutriente do solo. Porém, estudos adicionais são necessários para elucidar melhor os efeitos de longo prazo dessas aplicações.

Para além da aplicação na agricultura, os biocarvões possuem um grande potencial de remediação em solos, uma vez que conseguem imobilizar diversos poluentes orgânicos e inorgânicos, principalmente devido as suas propriedades, como a elevada aromaticidade e área superficial específica (REHMAN et al., 2016). Rafique et al. (2021) obtiveram biocarvões provenientes de resíduos de madeira de Jujuba (*Ziziphus jujube L.*) modificados com polímero para a remoção de cromo hexavalente. Os resultados na imobilização e estabilização do Cr em solo contaminado mostraram que os biocarvões modificados e os biocarvões não modificados exibiram 65% e 47,7% menos absorção de Cr pelas plantas no solo corrigido com estes materiais, respectivamente.

Dentre os diversos usos dos biocarvões para a remediação ambiental, destaca-se a remoção de contaminantes orgânicos ou inorgânicos a partir de águas residuárias. Efluentes de águas residuais de indústrias como papel e celulose, têxteis, tintas, borracha, cosméticos, alimentos, plásticos e hospitais são as principais fontes de contaminação por corantes em corpos d'água (SONWANI et al., 2020). Anualmente, os corantes comerciais, por exemplo, são gerados em grande escala e aproximadamente 20% deles estão presentes em águas residuais industriais (WU et al., 2020). A água quando poluída com corantes não só reduz a transparência dos corpos d'água, mas também afeta direta ou indiretamente a saúde humana. Chahinez et al. (2020) exploraram a viabilidade do biocarvão obtido através de uma pirólise direta de pecíolos de tamareira para a remoção do corante violeta cristal de solução aquosa obtendo uma capacidade de remoção média de 24,36 mg g<sup>-1</sup>, mostrando a viabilidade de biocarvões para a remoção do referido corante de efluentes.

Além disso, estudos recentes mostraram que os biocarvões têm sido utilizados com sucesso para remoção de metais em águas contaminadas devido às suas propriedades altamente

específicas (CHWASTOWSKI et al., 2020). Nesse contexto, fica claro que o estudo de materiais econômicos e tecnologias eficientes, como os biocarvões, apresenta um elevado interesse científico e público para solução dessa problemática ambiental.

### 3.3 Metais potencialmente tóxicos

Nos últimos anos, a ação antropogênica que resultou na aceleração da industrialização e da urbanização tornou a poluição ambiental cada vez mais grave, deteriorando em grande parte o solo e os recursos hídricos (DENG et al., 2020; IDREES et al., 2020). Nesse contexto, metais potencialmente tóxicos são frequentemente lançados no ambiente por meio de várias fontes de contaminação que incluem resíduos de mineração, aterros sanitários, águas residuais municipais e industriais e escoamento urbano (GAUTAM et al., 2015).

As atividades de mineração são uma fonte particularmente importante de contaminação por metais potencialmente tóxicos, causando impactos negativos no meio ambiente. Além de promover a exposição de grandes áreas por meio dos processos de lavra, elas geram uma grande quantidade de rejeitos contendo metais depositados em pilhas ou barragens próximas às áreas mineradas. A mobilização de vários metais potencialmente tóxicos que são formados naturalmente nestas áreas também se dá por lavagem, por deposição úmida e vazamento das lagoas de rejeitos da mina (LEBRUN et al., 2017; KOWITWIWAT; SAMPANPANISH, 2020) que causam altos níveis de toxicidade de águas superficiais e subterrâneas.

Além disso, na mineração de metais os processos realizados geram resíduos que podem se combinar facilmente com o oxigênio e a água para formar íons metálicos e ácido sulfúrico. Essa água é tradicionalmente chamada de drenagem ácida de mina e seus componentes contêm principalmente  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e outros íons metálicos. Se descartados de forma inadequada, levam a poluição severa do corpo d'água no ambiente ecológico, resultando na morte de muitos organismos aquáticos, compactação e alteração da estrutura solo, danificando o ambiente e crescimento da vegetação, além de ameaçar seriamente a saúde humana (JIAO et al., 2023).

Dos diversos metais advindos da indústria mineral, a classe dos elementos traço é aquela que compreende os íons cuja concentração média é inferior a cerca de 100 partes por milhão de átomos (ppma) ou menor que  $100 \mu\text{g g}^{-1}$  (IUPAC, 2023). Não são biodegradáveis e podem se acumular em organismos, ameaçando seriamente a saúde humana e a segurança ambiental (DENG et al., 2020).



No contexto apresentado, o desenvolvimento de tecnologias adequadas ao tratamento de efluentes e das águas de rejeito das atividades de mineração tem sido objeto de grande interesse nos últimos anos, principalmente devido ao aumento da rigidez das leis ambientais.

### 3.3.1 Manganês

O manganês é um metal de transição de ocorrência natural em diversos tipos de rochas, sendo o décimo segundo elemento mais abundante com 0,095% de concentração estimada na crosta terrestre. Não possui gosto ou cheiro especial e não ocorre no ambiente como um metal puro, mas sim combinado com outros elementos, como oxigênio, enxofre e cloro. De número atômico 25 e massa atômica relativa 54,938, pertence ao 4º período e ao subgrupo VIIB da tabela periódica. Como os outros elementos de transição, devido à sua configuração eletrônica, possui algumas propriedades características: apresenta várias formas e estados de oxidação (0 a +7) e pode formar vários compostos paramagnéticos (RAMOS, 2010; PATIL; CHAVAN; OUBAGARANADIN, 2016).

Muitas vezes associado ao ferro, o Mn se apresenta como Mn(II) na ausência de oxigênio dissolvido (ex.: água subterrânea ou fundo de lagos e represas). Mas exposto ao ar atmosférico, se oxida a Mn(IV), que precipita podendo levar ao aparecimento de cor, sabor e odor para água, bem como incrustações nos sistemas de distribuição. Além de contribuir para reduzir a penetração de luz, interferindo na fotossíntese dos sistemas aquáticos, a presença de níveis elevados de Mn apresenta efeitos severos na adequação da água para diversos usos (MARSIDI et al., 2018; RUDI et al., 2020; MAO et al., 2022; ZHU et al., 2020), comprometendo os processos e os custos de tratamento da água para abastecimento humano.

Em solos o Mn(II) é um elemento necessário para o crescimento e desenvolvimento adequado das plantas. Mas, em um nível de concentração elevado (45 mg por 1 kg de solo), a influência desses elementos torna-se tóxica (YANKOVYCH et al., 2021). O Mn está presente nas plantas principalmente na forma divalente, formando apenas ligações fracas com ligantes orgânicos, nos quais pode ser prontamente oxidado a Mn(III) e Mn(IV) (KIRKBY; RÖMHELD, 2007). Em seres humanos, o manganês é essencial para ativar enzimas no sistema humano, porém em altas concentrações se torna tóxico, causando dores de cabeça, agitação emocional, irritabilidade, transtornos de personalidade, alucinações, surdez, rigidez, doença de Parkinson (IDREES et al., 2018; DENG et al., 2020).

Economicamente, o minério de manganês é um recurso de grande destaque para diferentes aplicações industriais e metalúrgicas. Trata-se de um insumo estratégico para a

metalurgia, por exemplo, na produção de ferroligas, na composição de fertilizantes, ração animal, produção de tintas, fabricação de pilhas entre outros (BOULANGER, 2018). Na indústria mineral, o manganês é um dos contaminantes mais comuns nas águas de mina e efluentes das minerações em Minas Gerais. Em drenagens de mina, pode-se encontrar o manganês em concentrações que podem atingir até  $150 \text{ mg L}^{-1}$  (CÂNDIDO, 2018). Desta forma, estas atividades podem resultar em contaminação de corpos hídricos, se descartado de forma inadequada.

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) estabelece uma lista de diretrizes para efluentes promulgadas, organizadas por categoria de indústria. Para descarga de efluentes de mineração de carvão, por exemplo, a EPA (40 CFR Parte 434) regulamenta descargas de águas residuais de drenagem de minas, concentração de Mn de  $4 \text{ mg L}^{-1}$  ao dia em uma faixa de pH de 6,0 a 9,0. No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, estabelece o padrão de lançamento de Mn em efluentes em  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , também em uma faixa de pH de 6,0 a 9,0 (CONAMA, 2011).

Até o momento, a remoção de Mn de efluentes é um dos principais desafios no tratamento da indústria mineral. Isso porque o uso de diferentes métodos como oxidação, precipitação, filtração, troca iônica, entre outros, ou uma combinação de técnicas para a remoção Mn devem ser eficientes, economicamente viáveis, sustentáveis, além de não gerar poluição secundária. No gerenciamento de águas residuais, especificamente na remoção de manganês, a precipitação tem sido vista como a melhor iniciativa. No entanto, o pH adequado para a remoção do manganês é maior do que 9, que posteriormente necessita ser corrigido para se enquadrar na faixa de valores definidos pela legislação ambiental (6 a 9). Além disso, muitas vezes esse tratamento pode resultar em efluentes com uma concentração residual de Mn (NKELE; MPENYANA-MONYATSI; MASINDI, 2022).

Diante do exposto, a eliminação de Mn(II) ainda é uma questão importante das tecnologias de tratamento e gestão ambiental. Portanto, torna-se essencial o estudo de métodos que visem a remover este contaminante de efluentes aquosos, viabilizando uma gestão de águas de mineração de forma mais sustentável e ambientalmente correta.

### **3.4 Adsorção**

Adsorção é um fenômeno físico-químico que ocorre com o aumento da concentração relativa de um componente numa região interfacial em relação às fases que formam esta

interface. Esse processo decorre da redução da tensão interfacial da interface do sistema à custa do aumento do potencial químico do componente que se adsorve naquele sistema (MYERS, 1999). Se a interface é do tipo sólido-fluido, a fase sólida é denominada de adsorvente e os grupos funcionais com os quais o adsorvato interage são denominados sítios de adsorção. A espécie que se adsorve é denominada adsorvato (ATKINS, 1999).

Do ponto de vista energético, a adsorção pode ser química (quimissorção) ou física (fisissorção). No caso de adsorção física, a transferência do adsorvato para a superfície do adsorvente envolve uma interação intermolecular relativamente fraca, geralmente interações de Van der Waals. A adsorção química, entretanto, envolve a troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvato e grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente, resultando em uma reação química. Termodinamicamente, a magnitude da variação de entalpia envolvida na fisissorção está, em geral, abaixo de  $10 \text{ kcal mol}^{-1}$ , ou seja, da ordem de uma condensação/vaporização. Já na adsorção química este valor é acima de  $20 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Enquanto a adsorção química é altamente específica, a adsorção física é não específica. Como nem todas as superfícies sólidas dos materiais possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato, os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de interações envolvidas na adsorção física e química, que não são, portanto, independentes (NASCIMENTO et al., 2020).

A adsorção de um adsorvato presente num meio aquoso pode ser influenciada por diversos fatores, como a temperatura do sistema, a natureza do solvente e o pH do meio, assim como as propriedades do adsorvato e do adsorvente. As propriedades do adsorvente incluem sua área superficial específica, porosidade e polaridade da superfície, definida pelo teor e tipos grupos funcionais presentes na superfície. Por outro lado, as propriedades do adsorvato incluem sua polaridade, o tamanho da molécula/íon, sua solubilidade no meio e acidez ou basicidade (BRANQUILA e BRAGA, 2021). Nos últimos anos, a adsorção de diferentes contaminantes, incluindo íons de metais, tem sido investigada como técnica para desenvolvimento de processos de remediação ambiental devido ao seu baixo custo, facilidade de operação e bom desempenho.

### **3.4.1 Adsorção de Mn utilizando biocarvões**

Os processos de adsorção envolvendo íons metálicos têm sido amplamente avaliados utilizando-se diversos tipos de adsorventes, como é o caso dos biocarvões. Estes materiais possuem propriedades químicas e físicas como área superficial, grupos funcionais, porosidade, capazes de serem moduladas a fim de tornar os biocarvões adsorventes ainda mais eficientes

para remoção de metais potencialmente tóxicos específicos de soluções aquosas (GUILHEN, 2018). A remoção de manganês, por exemplo, já foi relatada usando biocarvões obtidos de diferentes biomassas submetidas a diferentes condições de pirólise e tratamento químicos, como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Desempenho de biocarvões provenientes de diferentes tipos de biomassa na remoção de Mn (II).

| <b>Biomassa</b>                               | <b>T<sup>a</sup> / °C</b> | <b>Modificação</b>                          | <b>q<sub>e</sub><sup>b</sup> (mg g<sup>-1</sup>)</b> | <b>Referência</b>                               |
|---|---------------------------|---|--|---|
| <b>Esterco de galinha</b>                     | 450                       | Não   | 2,8  | IDREES et al., 2018                             |
| <b>Esterco de curral</b>                      |                           |   | 6,6  |   |
| <b>Borra de café</b>                          | 700                       | Ativação CO <sub>2</sub> <sup>c</sup>       | 19,6   | CHWASTOWSKI et al., 2020                        |
| <b>Cascas de banana</b>                       | 600                       | Não   | 0,8  | KIM et al., 2020                                |
|   |                           | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> <sup>d</sup> | 2,3  |   |
| <b>Cascas de pomelo</b>                       | 500                       | Não   | 65,9   | AN et al., 2020                                 |
|   |                           | NaOH <sup>d</sup>                           | 163,2 <sup>e</sup>                                   |   |
| <b>Bambu</b><br>( <i>Bambusa beecheyana</i> ) | 600                       | Não   | 0,803  | WILAMAS,<br>VINITNANTHARAT<br>E PINISAKUL, 2023 |
|   |                           | KMnO <sub>4</sub>                           | 21,277   |   |
| <b>Cacho de dendê vazio</b>                   | 350                       | Não   | 8,2  | SAVITRI, REGUYAL<br>E SARMAH, 2023              |
|   | 400                       |   | 5,2  |   |
|   | 500                       |   | 5,5  |   |
|   | 600                       |   | 3,4  |   |
|   | 700                       |   | 1,2  |   |

<sup>a</sup>Temperatura de pirólise; <sup>b</sup>Quantidade adsorvida; <sup>c</sup>Processo de modificação do biocarvão, após processo de pirólise; <sup>d</sup>Processo de modificação da biomassa, antes do processo de pirólise; <sup>e</sup>Capacidade adsorvida obtida para uma concentração inicial de 3000 mg L<sup>-1</sup> de Mn(II).

Fonte: Da autora (2023).

Pode-se observar que são poucos os trabalhos utilizando biocarvões para a remoção de manganês de meios aquosos. Além disso, para os materiais obtidos sem modificação química (pré ou pós-pirólise), os valores de adsorção tendem a ser mais baixos em relação aos materiais modificados, com destaque para as cascas de pomelo modificada com NaOH, que apresentaram a maior capacidade de adsorção. Neste contexto, fica evidente que, a fim de melhorar a capacidade adsorvida destes materiais, a superfície dos biocarvões deve ser modificada, por pré-tratamento da matéria-prima ou ativação do material já pirolisado.

Dentre as diversas biomassas precursoras para a produção de biocarvões, o uso do bagaço de cana-de-açúcar tem mostrado potencial nas mais diversas áreas (HAFSHEJANI et al., 2016), incluindo o uso como adsorvente em processos de remediação ambiental para uma série de contaminantes. Por exemplo, Nie et al. (2018) avaliaram a disponibilidade de metais em um estudo de campo com adição de biocarvões obtidos a partir do bagaço de cana-de-açúcar

em uma plantação de *Pak choi*. Os resultados mostraram que o biocarvão apresentou potencial para remediação dos solos contaminados com metais potencialmente tóxicos, além de melhorar a qualidade do solo, com consequente aumento das safras.

Cuba, Guimarães e Terán (2018) produziram biocarvões a partir de bagaço de cana-de-açúcar em temperatura de pirólise de 500°C, quimicamente ativado com ácido fosfórico, sob atmosfera inerte de N<sub>2</sub>. Os resultados mostraram que a capacidade de adsorção foi de 3,68 mg g<sup>-1</sup> para glifosato (formulação comercial) em meio aquoso.

Buthiyappan, Gopalan e Raman (2019) sintetizaram biocarvões provenientes do bagaço de cana-de-açúcar impregnados com óxido de ferro para remoção de quatro tipos de corante (azul de metileno, verde malaquita, vermelho reativo 535 e remazol brilliant blue) a fim de estudar remoções simultâneas desses compostos em efluentes industriais. Os resultados mostraram que o material teve potencial como um adsorvente eficaz e de baixo custo para remover corantes de águas residuais, removendo 93,7% da concentração total de corantes (concentração da solução de corante simulada em um comprimento de onda de 616 nm) e 88,8% da cor, com capacidade de adsorção dos corantes de 7,2 mg g<sup>-1</sup> em 6 h de tempo de contato usando 0,7 g L<sup>-1</sup> de BC em pH 8,4 em uma concentração inicial de corantes de 8,6 mg L<sup>-1</sup>.

Bai et al. (2021) produziram biocarvões a partir do bagaço de cana-de-açúcar modificado com nano-óxidos de ferro para a remoção de Cr(VI) em água. Os resultados apresentados mostraram uma capacidade máxima de adsorção estimada pelo modelo de Langmuir igual a 103,33 mg g<sup>-1</sup>, à 25°C. Além disso, a capacidade de adsorção do material se manteve relativamente alta após 4 ciclos de reutilização do adsorvente, o que implica em seu potencial uso no tratamento de águas residuais contendo cromo.

Entretanto, para o melhor do nosso conhecimento, ainda não é relatado na literatura o uso de biocarvões provenientes do bagaço de cana-de-açúcar, em especial com algum tipo de modificação, para a remoção de manganês em efluentes aquosos.

No contexto apresentado, fica claro que materiais de baixo custo e com tecnologia eficiente, como os biocarvões advindos de bagaço de cana-de-açúcar, apresentam grande relevância para estudos associados a processos adsorptivos de íons de metais potencialmente tóxicos, com uma promissora aplicação para remoção de manganês de águas contaminadas, como efluentes de atividades de mineração.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

O bagaço de cana-de-açúcar foi coletado em uma propriedade do município de Santo Antônio do Amparo, Minas Gerais. Para a modificação química da biomassa, produção dos biocarvões e estudos de adsorção, os reagentes utilizados foram hidróxido de sódio (98% m/m, Synth), ácido fosfórico (85% m/m, Synth), NaCl (99,5% m/m, Química Moderna), HCl (36,46%, Synth),  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  (99,5% m/m, Êxodo Científica),  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  (99%, Próquimios), biftalato de potássio (99,5%, Synth). Todas as soluções foram preparadas em água deionizada.

### 4.2 Métodos

#### 4.2.1 Produção dos biocarvões

O bagaço coletado foi previamente seco ao sol, cortado em pequenas partículas com tamanho de até 2 cm e seco em estufa a 60°C até massa constante. Então, uma porção de 100 g da amostra foi colocada em contato com 1500 mL de uma solução diluída de  $H_3PO_4$  1 mol  $L^{-1}$ , resultando em uma proporção de impregnação de 1:2 em massa de  $H_3PO_4$  para massa seca do bagaço. A mistura foi deixada sob agitação, a temperatura ambiente, por 24h, filtrada e lavada para remoção do excesso de ácido e então deixada em contato com água deionizada sob agitação por aproximadamente 15h. O pH final de lavagem foi de 6. Em seguida, a biomassa tratada foi submetida a filtração a vácuo para a retirada do excesso de água, seguida de secagem a 60°C até massa constante.

O mesmo procedimento foi realizado para o tratamento básico da biomassa, realizando-se uma mistura de 100 g da amostra seca do bagaço com 1500 mL de uma solução de NaOH 1 mol  $L^{-1}$  por 24 h, resultando em uma proporção de impregnação de 1:5 em massa de NaOH para massa seca de bagaço. O pH final da mistura após o contato com água foi de 9.

Os biocarvões foram produzidos em um forno do tipo mufla (SP-1200, SPLabor), a partir de 25 g da biomassa (tratada ou sem tratamento) que foram introduzidas em um cilindro oco recoberto com papel alumínio para limitar a entrada de oxigênio. Os cilindros foram introduzidos no forno a uma taxa de aquecimento de 20 °C  $min^{-1}$  desde a temperatura ambiente até a temperatura final de pirólise (400°C ou 500°C), na qual permaneceram por uma hora. Posteriormente, as amostras foram deixadas para esfriar até atingirem a temperatura ambiente. Os seis biocarvões produzidos (BC400ST, BC500ST, BC400TA, BC400TB, BC500TA e

BC500TB, onde ST = biomassa sem tratamento; TA = tratamento ácido e TB = tratamento básico) foram então macerados e peneirados para ajuste da granulometria em peneira de 100 mesh e armazenados em dessecador para as análises seguintes.

## **4.2.2 Caracterização das amostras**

### **4.2.2.1 FTIR**

Os espectros no infravermelho (IV) dos biocarvões foram obtidos na faixa entre  $400\text{ cm}^{-1}$  e  $4000\text{ cm}^{-1}$  utilizando o espectrômetro IRAfinity-1 no modo de reflexão total atenuada (ATR). Cada espectro foi obtido a partir de 32 varreduras da amostra com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Os espectros dos biocarvões submetidos a temperatura de pirólise a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , carregados com o Mn(II), também foram obtidos na mesma condição de análise. Neste caso, cada biocarvão foi misturado com uma solução de Mn(II) ( $750\text{ mg L}^{-1}$ ) em pH natural para saturar a superfície do adsorvente. Em seguida, o material foi filtrado, lavado até a completa remoção do íon metálico não adsorvido, seco até massa constante em estufa a  $60^{\circ}\text{C}$  e armazenado em dessecador previamente à análise.

### **4.2.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)**

Para avaliação da morfologia da estrutura microscópica dos biocarvões produzidos, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura LEO EVO 40 XVP com sistema EDS, empregando uma tensão de 20 kV, localizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural (LME), situado no Departamento de Fitopatologia da UFLA. O procedimento de preparo das amostras consistiu em depositar cerca de 8 mg de cada amostra sobre suportes de alumínio cobertos com fita de carbono dupla face. As amostras foram levadas para uma câmara de vácuo para remoção de possíveis impurezas no material que poderiam comprometer a geração de vácuo na câmara de análise do equipamento.

### **4.2.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)**

As análises de TGA foram realizadas utilizando um analisador DTG-60 AH-Shimadzu. Para cada análise, cerca de 10 mg de cada umas das amostras de biomassa tratada e sem tratamento e dos biocarvões preparados (BC400ST, BC500ST, BC400TA, BC400TB,

BC500TA e BC500TB) foram submetidas a uma taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  com temperatura variando entre  $25^{\circ}\text{C}$  e  $900^{\circ}\text{C}$ , em atmosfera inerte de  $\text{N}_2$  e com fluxo de gás de  $50 \text{ mL min}^{-1}$ .

#### 4.2.2.4 Determinação do pH no ponto de carga zero dos biocarvões (pHPCZ)

Para a determinação do pHPCZ de cada biocarvão, misturou-se 0,0250 g do adsorvente com 25,00 mL de uma solução de NaCl  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  com pH inicial previamente ajustado. Os valores de pH iniciais investigados foram 4,00; 5,00; 7,00; 9,00; 10,50 e 12,00, sendo obtidos pela adição de solução de HCl ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) ou de NaOH ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e utilizando-se um pHmetro mPA-210 (Tecnoyon). As amostras contendo as misturas do biocarvão com cada solução de pH ajustado foram agitadas em um período de 24h, e permaneceram em repouso por mais 24 h, e então foram submetidas a leitura do pH final do sobrenadante. Durante todo o tempo, as amostras foram mantidas em uma câmara de controle de temperatura à  $25^{\circ}\text{C}$  e cada análise foi realizada em duplicata.

#### 4.2.2.5 Titulação condutimétrica

Os números de funções ácidas e básicas dos biocarvões foram determinados por titulação condutimétrica conforme metodologia descrita na literatura (RODRÍGUEZ-LAGUNA et al., 2015; PEREIRA et al., 2020), adaptada. Para cada biocarvão foi preparada uma suspensão do adsorvente obtida pela mistura de 0,1000 g de material e 70,00 mL da solução de HCl  $0,03488 \text{ mol L}^{-1}$ . O valor de condutividade da suspensão foi então monitorado utilizando um condutímetro (MCA150), com um sistema porta amostra encamisado para controle de temperatura, realizado por um banho termostático (52112D) à  $25^{\circ}\text{C}$ , até que o valor permanecesse constante. Então, a suspensão foi titulada com uma solução de NaOH  $0,1958 \text{ mol L}^{-1}$ , adicionando-se alíquotas de 0,102 ou 0,300 mL da solução até que o volume total de titulante adicionado fosse de cerca de 16,0 mL. Previamente ao uso, a solução de NaOH foi padronizada utilizando biftalato de potássio como padrão primário e fenolftaleína como indicador ácido-base. A solução de NaOH foi então utilizada para padronizar a solução de HCl, também utilizando fenolftaleína como indicador. Experimentos de branco foram realizados através da titulação na ausência dos biocarvões.



Para a obtenção das curvas de condutividade, plotaram-se os dados de condutividades elétrica corrigida em função do volume de NaOH adicionado, em que a correção da condutividade elétrica experimental foi obtida pela Equação 1:

$$K_{\text{corrigida}} = K \frac{(V_i + V)}{V} \quad (1)$$

em que  $K$  e  $K_{\text{corrigida}}$ , são as condutividades elétricas ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ ) medidas experimentalmente e corrigida pelo fator de diluição da solução, respectivamente;  $V_i$  é o volume inicial (mL) do sistema titulado e  $V$  é o volume total da solução titulante (mL) adicionado ao sistema.

Posteriormente, as curvas de titulação condutimétrica foram seccionadas em diferentes regiões lineares e as equações que representam cada região foram determinadas por regressão linear usando o software Microcal OriginPro® 9.1 e os volumes de equivalência das titulações determinados pelo método de interseções. Os números de funções básicas e ácidas dos biocarvões foram então determinados de acordo com as equações 2 e 3.

$$n_{\text{funções básicas}} = \frac{C_{\text{NaOH}}(V_0 - V_1)}{m_{\text{BC}}} \quad (2)$$

$$n_{\text{funções ácidas}} = \frac{C_{\text{NaOH}}(V_2 - V_1)}{m_{\text{BC}}} \quad (3)$$

em que  $V_0$  (mL) é o volume do ponto de equivalência obtido na titulação do branco,  $V_1$  e  $V_2$  (mL) são os volumes de equivalência 1 e 2 obtidos na titulação da suspensão,  $m_{\text{BC}}$  é a massa de biocarvão e  $C_{\text{NaOH}}$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ) é a concentração da solução de NaOH.

### 4.2.3 Estudos de adsorção de manganês

#### 4.2.3.1 Efeito do pH sobre a capacidade de adsorção do Mn

Um volume de 10,00 mL de uma solução de manganês com concentração de  $20,0 \text{ mgL}^{-1}$  do metal, em pH previamente ajustado (2,00; 4,00; 6,00 ou 8,00) foi adicionado em frascos de vidro contendo 0,0200 g de cada biocarvão. As amostras foram mantidas sob agitação constante a 120 rpm durante 24h, a  $25^\circ\text{C}$ , em uma incubadora do tipo shaker 501-DE P8/T5 (ETHIK TECHNOLOGY). Então, as amostras foram filtradas em papel de filtro e diluídas com o solvente adequado quando necessário. Posteriormente, essas amostras foram submetidas à análise por FAAS em um espectrômetro de absorção atômica por chama (modelo AA-700, SHIMADZU) no Laboratório de Análise Foliar da UFLA, para determinação da concentração

de equilíbrio de Mn. Amostras preparadas da mesma forma na ausência de manganês, para cada valor de pH inicial investigado, foram utilizadas como branco. As análises foram realizadas em triplicata para cada condição avaliada.

A quantidade adsorvida ( $q_e$ ) de Mn no adsorvente foi obtida através da Equação 4:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (4)$$

em que  $C_i$  e  $C_e$  são, respectivamente, as concentrações inicial e de equilíbrio em solução, apresentadas em  $\text{mgL}^{-1}$ ,  $V$  é o volume de solução, em L, e  $m$  é a massa de adsorvente, em g.

A porcentagem de remoção (%R) foi obtida pela Equação 5:

$$\%R = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (5)$$

#### 4.2.3.2 Efeito da força iônica na adsorção de Mn(II)

O efeito da força iônica sobre a adsorção de Mn(II) foi avaliado utilizando 0,0200 g dos biocarvões BC400ST, BC400TA e BC400TB, misturados com 10,00 mL da solução de Mn(II) com concentração de  $20,0 \text{ mg L}^{-1}$  e concentração de NaCl de 0, 0,01 ou  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  todas preparadas em água deionizada sem ajuste prévio de pH. Após realizada todas as misturas, os sistemas ficaram sob agitação por 2 horas, a 120 rpm e à  $25^\circ\text{C}$ . Posteriormente, as amostras foram filtradas, submetidas à análise no espectrômetro de absorção atômica por chama e a %R de Mn(II) foi obtida pela equação 5. As análises foram realizadas em triplicata para cada condição analisada.

#### 4.2.3.3 Cinética de adsorção

Para avaliar a cinética de adsorção de Mn(II) sobre os biocarvões produzidos, curvas de quantidade adsorvida em função do tempo foram construídas em água deionizada (pH ~ 6). Para a determinação da quantidade adsorvida de Mn(II) para cada biocarvão em cada intervalo de tempo investigado ( $q_t$ ), uma massa de 0,0200 g do adsorvente foi misturada com 10,00 mL da solução do metal ( $20,0 \text{ mgL}^{-1}$ ). Após a preparação de cada amostra, elas foram submetidas a agitação constante de 120 rpm durante intervalos de tempo pré-definidos: 0; 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 7,0; 16,0 e 24,0 h. Então, interrompida a agitação para cada instante de tempo, as amostras

recolhidas foram imediatamente filtradas, sendo coletadas alíquotas do sobrenadante para adequada diluição e análise por espectroscopia de absorção atômica por chama.

A quantidade adsorvida em função do tempo (t), o valor de ( $q_t$ ), foi obtido pela equação 4, substituindo-se a concentração  $C_e$  por  $C_t$ , que denota a concentração de manganês após contado pelo tempo t.

A fim de examinar o possível mecanismo do processo de adsorção, os dados de cinética de adsorção para o BC400TB foram avaliados usando os modelos de pseudoprimeira ordem (PPO), pseudosegunda ordem (PSO) e Elovich.

A equação de pseudoprimeira ordem, também conhecida como equação de Lagergren, foi a primeira formulada para descrever empiricamente a adsorção em sistemas líquido-sólido (LAGERGREN, 1898), representada pela Equação 6.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (6)$$

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem estabelece que a velocidade da adsorção é dependente da quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio (HO e MCKAY, 1998), podendo ser expressa pela Equação 7.

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad (7)$$

Nas equações 6 e 7,  $k_1$  é a constante de velocidade de adsorção de pseudoprimeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ );  $k_2$  é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ );  $q_e$  e  $q_t$  são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t, respectivamente ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

A equação de Elovich (ROGINSKY e ZELDOVICH, 1934) foi desenvolvida inicialmente para o estudo cinético de adsorção química de um gás na superfície de um material sólido. Surpreendentemente essa equação tem sido aplicada com sucesso na adsorção de diferentes espécies químicas em meio líquido (NASCIMENTO et al., 2020). O modelo cinético de Elovich é representado pela Equação 8.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad (8)$$

em que  $\alpha$  é a taxa de adsorção inicial ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) e  $\beta$ , a constante de dessorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

O modelo simplificado de difusão intrapartícula, dado pela Equação 9 (WEBER E MORRIS, 1963) também foi avaliado:

$$q_t = k_d t^{0,5} + C \quad (9)$$

onde  $k_d$ , em  $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ , é a constante de taxa de difusão intrapartícula e  $C$ , em  $\text{mg g}^{-1}$ , é uma constante relacionada à espessura da camada limite.

#### 4.2.3.4 Isotermas de adsorção

Para a obtenção das isotermas de adsorção, foram misturados 0,0200 g de cada BC desejado e volumes de solução de Mn(II) em concentrações iniciais variando entre 0 e 750  $\text{mg L}^{-1}$  em um sistema de volume final de 10,0 mL. As amostras contendo a solução e o biocarvão foram agitadas a 120 rpm à 25 °C, por 24 h, e a quantidade de Mn(II) adsorvida para cada concentração inicial do metal foi obtida como descrito na seção 2.4.1. Para estabelecer uma correlação apropriada para as curvas de equilíbrio de adsorção, os dados de equilíbrio de adsorção foram ajustados usando os modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Temkin.

O modelo de Langmuir assume que a adsorção ocorre em sítios específicos e homogêneos na superfície do adsorvente, sendo cada sítio responsável pela adsorção de apenas uma molécula de adsorvato, não podendo ocorrer nenhuma adsorção adicional (LANGMUIR, 1916). A Equação 10 representa a equação da isoterma de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (10)$$

em que  $q_e$  é a quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $q_{max}$  é a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $K_L$  é a constante de interação adsorvato/adsorvente ( $\text{L mg}^{-1}$ ) e  $C_e$  é a concentração do adsorvato na solução na condição de equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

O modelo da isoterma de Freundlich é um modelo empírico que é utilizado para a descrição de sistemas nos quais o adsorvente possui superfície heterogênea (FREUNDLICH, 1906). A Equação 11 representa a isoterma de Freundlich:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (11)$$

em que  $q_e$  é a quantidade de soluto adsorvido ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $C_e$  é a concentração de equilíbrio em solução ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $n$  é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície e  $K_F$  é a constante de Freundlich associada à capacidade de adsorção ( $\text{mg L}^{-(1/n)} \text{g}^{-1} \text{L}^{1/n}$ ).

A isoterma de Redlich-Peterson (R-P) combina os dois modelos anteriores, aproximando-se de Langmuir em baixas concentrações, quando  $\beta$  tende a 1, e assumindo a forma do modelo de Freundlich em sistemas sob concentrações elevadas ou quando  $\beta$  tende a zero (FOO e HAMEED, 2010). A Equação 12 apresenta a isoterma de Redlich-Peterson em sua forma não linear,

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^\beta} \quad (12)$$

onde  $C_e$  é concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $q_e$  é a capacidade de adsorção no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_{RP}$  ( $\text{L g}^{-1}$ ) e  $a_{RP}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) são constantes relacionadas à capacidade de adsorção e à interação adsorvato-adsorvente, respectivamente, e  $\beta$  é um expoente que varia de 0 a 1 e está relacionado ao grau de heterogeneidade dos sítios de adsorção.

A isoterma de Temkin considera o efeito indireto das interações entre as moléculas de adsorvato na superfície do adsorvente, assumindo que a entalpia de adsorção diminui linearmente com o aumento da cobertura da superfície. A isoterma de Temkin é dada pela Equação 13:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(a_T C_e) \quad (13)$$

em que  $q_e$  é a quantidade de adsorção no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $R$  a constante universal dos gases ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura ( $K$ ),  $b$  é a constante de Temkin em relação à variação de entalpia de sorção,  $a_T$  é a constante da isoterma de Temkin ( $\text{L mg}^{-1}$ ) e  $C_e$  é concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

#### 4.2.3.5 Adsorção de Mn(II) na presença de Fe(II)

Experimentos de adsorção de Mn(II) na presença de Fe(II) foram realizados misturando-se 0,0200 g de cada biocarvão obtido na temperatura de 400°C (BC400ST, BC400TA e BC400TB) com 10,0 mL de uma solução de Mn(II), com concentração inicial de 20,0 mg L<sup>-1</sup>, e Fe(II), com concentrações de 0, 2,00, 20,0 ou 200 mg L<sup>-1</sup>. As amostras contendo os metais e cada biocarvão foram agitadas por 24 h a 120 rpm, filtradas, diluídas quando necessário com o solvente adequado e levadas para análise no espectrômetro de absorção atômica por chama. Posteriormente, a quantidade de Mn(II) e Fe(II) adsorvida para cada concentração inicial dos metais foi obtida de acordo com a equação 4 e a porcentagem de remoção utilizando a Equação 5.

#### 4.2.3.6 Adsorção de Mn em amostras reais

As amostras de contendo Mn foram coletadas em 2022 em drenos da Pilha de Disposição de Estéril e Rejeito (PDER), Alegria Sul, em Ouro Preto, Minas Gerais. Estas amostras foram gentilmente fornecidas pelo Prof. Dr. Leandro Vinícius Alves Gurgel do departamento de química da Universidade Federal de Ouro Preto. As amostras de água superficial (bruta) de dreno profundo (Amostra 1 e Amostra 2) foram armazenadas em temperatura inferior a 6 °C em refrigerador até a data da análise. Previamente aos ensaios em laboratório, estas amostras foram filtradas, a temperatura ambiente, usando filtro 0,45 µm. em um primeiro momento, as amostras filtradas foram diluídas adequadamente e levadas para análise de quantificação de Mn(II) e Fe(II). Posteriormente, os ensaios de adsorção foram realizados a 25,0°C misturando-se 0,0400 g do BC400TB com 20,0 mL do efluente filtrado. As amostras foram agitadas por 24 h a 120 rpm, filtradas, diluídas quando necessário com água deionizada e levadas para análise por FAAS. A quantidade de Mn(II) adsorvida foi calculada de acordo com a Equação 4. Análises físico-químicas de medidas de condutividade, pH e demanda química de oxigênio (DQO) das amostras antes e após a adsorção também foram realizadas. Todo o experimento foi realizado em triplicata.

#### 4.2.4 Tratamento estatístico

Para as análises de efeito do pH, efeito da força iônica na adsorção de Mn(II) e adsorção de Mn em amostras reais foi utilizado ANOVA (Analysis of variance) para avaliar se os grupos

de dados obtidos possuíam valores médios que não diferiam entre si de forma significativa e, posteriormente, o teste de Tukey para avaliar a diferença entre os tratamentos. Para análise dos dados, utilizou-se o software RStudio na versão 4.2.2, linguagem em ambiente R (TEAM, 2022) e os pacotes base do R "tibble" (MÜLLER; WICKHAM, 2021), "car" (FOX; WEISBERG, 2019), "ggplot2" (WICKHAM, 2016), "agricolae" (MENDIBURU, 2021), "dplyr" (WICKHAM; FRANÇOIS; HENRY; MÜLLER, 2015) e "readr" (WICKHAM, 2022).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Rendimento dos Biocarvões

A pirólise é a decomposição termoquímica da biomassa na ausência total ou parcial de oxigênio a temperaturas entre 250 e 900°C, processo que pode converter componentes lignocelulósicos, provenientes do bagaço de cana-de-açúcar, em biocarvões. Neste processo, algumas condições podem afetar o rendimento de obtenção destes materiais, como temperatura, taxa de aquecimento, tempo de residência, o tamanho das partículas e a natureza da matéria-prima (IWUOZOR et al., 2022). A Tabela 2 mostra os rendimentos dos biocarvões obtidos a partir do bagaço de cana-de-açúcar (sem tratamento ou tratado com ácido ou base) em diferentes temperaturas de pirólise.

Tabela 2. Rendimentos dos biocarvões obtidos.

| Biocarvão | Rendimento em massa (%) |
|-----------|-------------------------|
| BC400ST   | 30,06                   |
| BC400TA   | 35,80                   |
| BC400TB   | 25,52                   |
| BC500ST   | 25,32                   |
| BC500TA   | 31,89                   |
| BC500TB   | 22,88                   |

\*ST: sem tratamento; TA: tratamento ácido; TB: tratamento básico. Os rendimentos foram calculados dividindo-se a massa de biocarvão obtida após a pirólise pela massa inicial de biomassa (tratada ou não) introduzida no reator de pirólise.

Fonte: Da autora (2023).

Para a mesma biomassa, o aumento da temperatura de pirólise causou uma diminuição do rendimento dos biocarvões, o que pode estar associado à perda de compostos voláteis e/ou decomposição secundária de componentes de hemicelulose, celulose e lignina que sofrem desidratação e degradação térmica à medida que a temperatura aumenta. Esse processo leva formação de produtos orgânicos condensáveis e não condensáveis de baixo peso molecular (VEIGA et al., 2020; LL CUEVA et al., 2022). ALMEIDA et al. (2022) produziram biocarvões a partir do bagaço de cana-de-açúcar e observaram redução no rendimento de síntese com o aumento da temperatura final de pirólise, alcançando valores de  $26,04 \pm 0,49$ ;  $24,39 \pm 0,28$  e  $21,75 \pm 0,79$ , em temperaturas finais de pirólise de 450, 550 e 650 °C, respectivamente.

Observa-se que o tipo de modificação química realizada na biomassa também afetou os rendimentos entre os materiais obtidos para uma mesma temperatura de pirólise. Isso ocorreu,



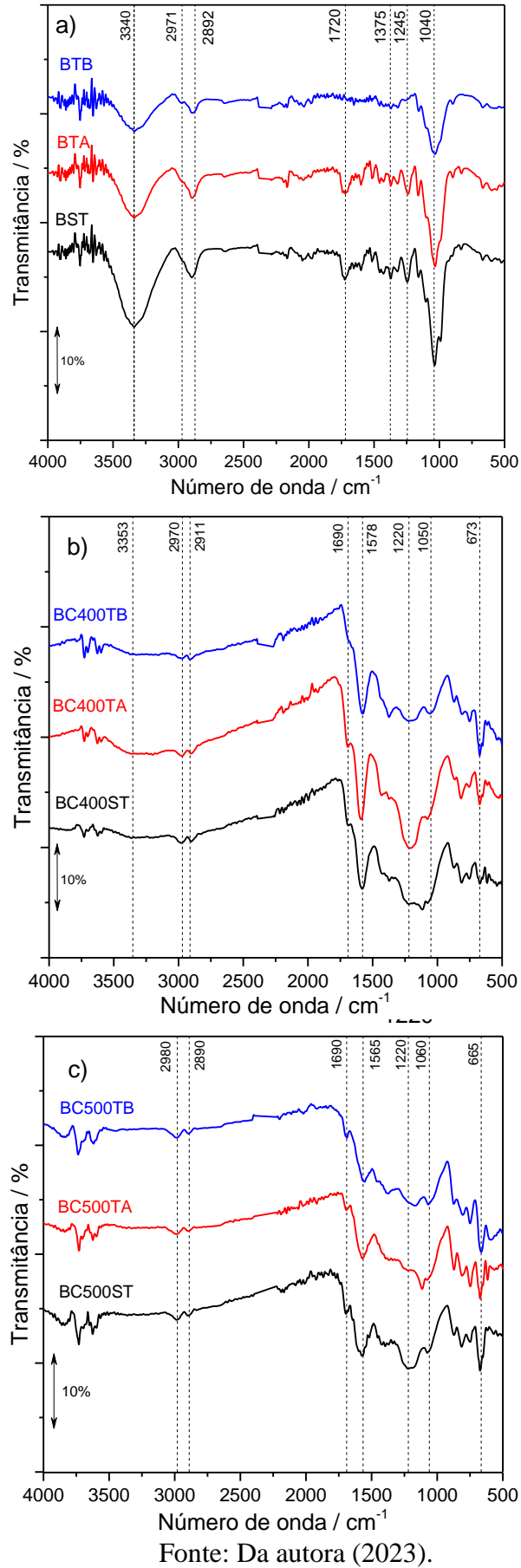
pois a modificação química da biomassa também é um fator que pode gerar alterações nas propriedades da biomassa, alterando sua estabilidade térmica (ver seção 5.4). A modificação ácida pode aumentar, por exemplo, a porosidade do biocarvão e a área superficial, provavelmente devido à capacidade do ácido de remover contaminantes da superfície, além de adicionar ou aumentar o número de grupos funcionais ácidos na superfície do material (LIU et al., 2020). O ácido fosfórico, especificamente, pode degradar estruturas aromáticas e alifáticas de biomassa e gerar pontes cruzadas de fosfato/polifosfato para inibir a contração ou encolhimento durante o desenvolvimento de poros (KALAIARASI et al., 2020). Já a modificação básica pode aumentar a alcalinidade da superfície do bioarvão e modificar sua estrutura porosa (AMALINA et al., 2022). Estas alterações de composição podem ser consideradas como fatores que fizeram com que os materiais obtidos a partir da biomassa modificada com o ácido apresentassem um maior rendimento em relação aos materiais obtidos a partir da biomassa sem tratamento ou tratada com a base.

## **5.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)**

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier é uma técnica que permite a obtenção de informações sobre os grupos funcionais presentes na superfície dos materiais. Essas informações são obtidas por meio dos espectros de absorção que apresentam as bandas de vibrações referentes a grupos funcionais específicos (POLASTRELI, 2019).

A Figura 1 apresenta os espectros de infravermelho obtidos para a biomassa de bagaço de cana-de-açúcar (modificada ou não) e os biocarvões obtidos, revelando as diferenças de composição superficial entre os materiais produzidos por meio das diferentes modificações químicas a temperaturas de pirólise.

**Figura 1.** - Espectros de FTIR da biomassa ST, TA e TB e seus respectivos biocarvões.



Observam-se as bandas na região de 3340-3353  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas a vibrações de estiramento  $-\text{OH}$  de água, álcoois e fenóis presentes nas amostras de biomassa. Essa banda apresentou uma tendência de desaparecimento para o BC400, desaparecendo completamente nos espectros dos biocarvões produzidos em temperatura mais alta (500°C).

As intensidades relativas das bandas observadas nas regiões de 2970-2911 e 2980-2890  $\text{cm}^{-1}$  para os biocarvões, associadas, respectivamente, à vibração de estiramento C–H assimétrico e simétrico de carbono  $\text{sp}^2$  e  $\text{sp}^3$ , diminuíram em relação a estas mesmas bandas observadas em 2892 e 2971  $\text{cm}^{-1}$  nos espectros das biomassas (DE CASTRO et al., 2022), sugerindo a perda de estruturas alifáticas da biomassa promovida pela pirólise.

As bandas em 1720  $\text{cm}^{-1}$  nos espectros das biomassas BST e BTA podem ser atribuídas ao alongamento das ligações  $-\text{C}=\text{O}$  de grupos carboxílicos ou carbonílicos (VEIGA et al., 2020). Essas bandas foram observadas por volta de 1690  $\text{cm}^{-1}$  nos espectros de todos os BC, sugerindo que esses grupos começaram a se localizar em regiões de retirada de elétrons. Além disso, a ausência de bandas nesta região para a BTB sugere que o tratamento da biomassa com NaOH promoveu a remoção de espécies contendo grupos carbonila/carboxílico.

Bandas em 1040  $\text{cm}^{-1}$  no espectro de biomassa podem ser atribuídas a vibrações esqueléticas do anel de piranose C–O–C (LL CUEVA et al., 2022). Esta banda apareceu em maior número de onda para os BC, especialmente aqueles obtidos de BST e BTA (1050  $\text{cm}^{-1}$  para BC400TB, 1068  $\text{cm}^{-1}$  para BC500TB e 1075  $\text{cm}^{-1}$  para BC400TA, BC500TA, BC400ST e BC500ST). Esse deslocamento pode estar associado ao processo de grafitação que fortalece a ligação C-O.

Em torno de 1578  $\text{cm}^{-1}$  foram observadas bandas intensas para todos os BC produzidos a 400°C, que podem ser atribuídas a grupos  $\text{R-COO}^-$  ou  $\text{C}=\text{C}$  que se estendem de anéis aromáticos (BAKRI; JAYAMANI, 2016). No entanto, para os BC produzidos a 500 °C, foram observados deslocamentos desta banda com mínimos locais na transmitância: para BC500TB, as bandas foram observadas em 1567 e 1552  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto para BC500TA, apareceram em 1573 e 1563  $\text{cm}^{-1}$ . Isso mostra que em temperaturas mais altas, diferentes modificações da biomassa alteraram a estrutura eletrônica da região aromática dos biocarvões. O estiramento de C-H com alta intensidade a partir de estruturas aromáticas também foi encontrado em torno de 673-663  $\text{cm}^{-1}$  (KIM et al., 2020).

Para os BC obtidos sem tratamento e a partir do tratamento ácido, foram observadas bandas em aproximadamente 1220  $\text{cm}^{-1}$ , provavelmente associada a vibrações de ligação  $\text{P}=\text{O}$ ,  $\text{P}-\text{O}-\text{C}$  ou  $\text{P}=\text{OOH}$  (PENG et al., 2017). A presença de fósforo no BC sem pré-tratamento pode estar relacionada à sua presença natural na biomassa (CAI et al., 2022). Já para o BC500TA,

foi observado uma banda em  $1114\text{ cm}^{-1}$  que pode estar associada a vibrações C–O–P e P–O–P (PENG et al., 2017).

A análise de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) mostrou que o BC400TA apresentou uma porcentagem de massa elementar superficial de fósforo de 0,5960% m/m, valor apenas levemente superior ao encontrado para a amostra BC400ST (0,4485 m/m), corroborando com as bandas associadas às vibrações envolvendo a ligação P–O.

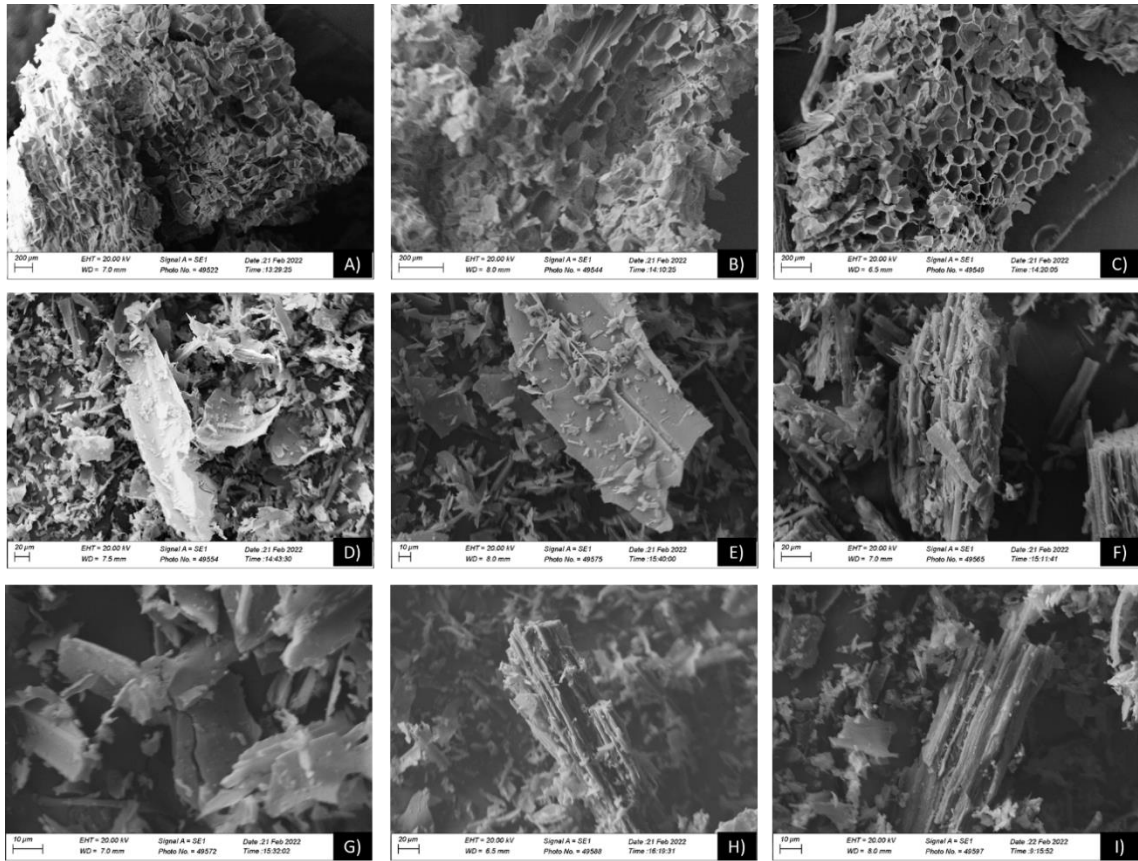
Contudo, a partir dos espectros observados sugere-se que as composições e as intensidades das bandas tendem a estar relacionadas a temperatura de pirólise e modificação química dos materiais.

### **5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura permite avaliar as estruturas de superfície em diversos materiais, onde as imagens capturadas podem revelar como o processo de obtenção de um material pode modificar dramaticamente a morfologia da sua superfície (AMALINA et al., 2022).

A Figura 2 mostra a morfologia das biomassas modificadas e sem modificação e seus respectivos biocarvões produzidos a 400 e 500 °C. As Figuras 2A, 2B e 2C mostram que a modificação química da biomassa foi capaz de alterar a estrutura porosa da biomassa. A biomassa modificada com o ácido apresentou perda da estrutura mais definida de colmeias da superfície em relação a biomassa tratada com base, na qual observaram-se grandes estruturas de poros abertos na superfície (LIU et al., 2020). Além disso, nota-se um inchaço da matéria-prima, modificando a estrutura dos poros por meio de reações de intercalação envolvendo o  $\text{Na}^+$  (BENTLEY et al., 2022).

**Figura 2.** - Fotomicrografias da (A) biomassa sem tratamento, (B) biomassa tratada com ácido, (C) biomassa tratada com base, (D) BC400ST, (E) BC400TA, (F) BC400TB, (G) BC500ST, (H) BC500TA e (I) BC500TB.



Fonte: Da autora (2023).

Analisando-se as micrografias dos biocarvões observa-se que independentemente da temperatura de pirólise utilizada, os materiais não mantiveram as características morfológicas da biomassa. Para os biocarvões obtidos a partir da biomassa não tratada e com tratamento ácido, observa-se uma estrutura esfoliada e sem forma bem definida. Para os biocarvões modificados com base, estruturas tridimensionais mais aparentes com a presença de canaletas percorrendo longitudinalmente a superfície do material puderam ser observadas, mostrando que este tipo de tratamento permitiu uma melhor manutenção das estruturas de poro.

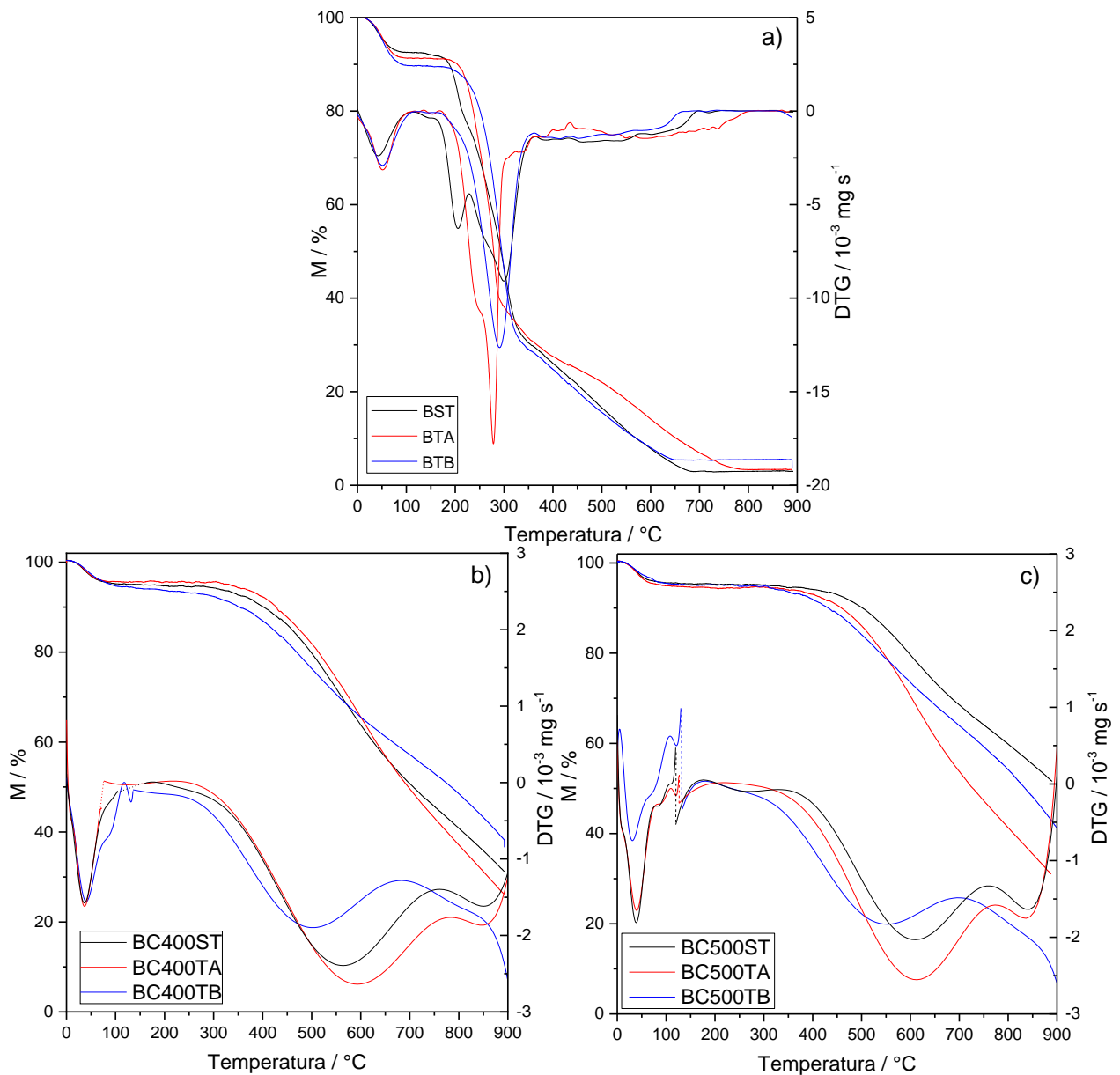
Almeida et al. (2022) também avaliaram a morfologia do bagaço de cana-de-açúcar e verificaram aspecto de microestruturas típicas decorrentes das estruturas teciduais originais. Para os biocarvões produzidos a 450 e 550 °C, observou-se que o processo de pirólise resultou no aparecimento de trincas na superfície do biocarvão, causadas pela liberação de material orgânico volátil proveniente da degradação dos constituintes da matriz lignocelulósica. Por outro lado, a biomassa tratada com ácido avaliada por Savou et al. (2019) indicou que após o

pré-tratamento com ácido, o bagaço foi danificado, pois foi observada a desintegração da superfície do material.

#### 5.4 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica é uma técnica essencial que permite investigar como os constituintes da biomassa e/ou biocarvões se degradam termicamente (MIRANDA et al., 2021). A Figura 3 apresenta as curvas de comportamento térmico das biomassas sem e com tratamento, bem como de seus respectivos biocarvões obtidos a 400 e 500°C.

**Figura 3.** - Análise TGA e DTG das (a) biomassas ST, TA e TB e seus respectivos biocarvões obtidos em (b) 400 e (c) 500°C.



Fonte: Da autora (2023).

Basicamente, o processo de degradação térmica de materiais lignocelulosicos podem apresentar três estágios. Após a remoção da umidade da biomassa, ocorre a decomposição da hemicelulose por apresentar baixa estabilidade térmica. O pico seguido pelo ombro da hemicelulose corresponde à decomposição da celulose, o principal componente da parede celular da biomassa. E, finalmente, perdas de massa em temperaturas mais altas, em um processo mais lento devido a sua estrutura mais complexa e termicamente mais estável que a hemicelulose e a celulose, a lignina e espécies inorgânicas (GALINA et al., 2019).

É possível observar, para todos os materiais, uma primeira etapa de perda de massa referente à perda de umidade e volatilização de compostos de baixa massa molar da biomassa e dos biocarvões, que ocorre até cerca de 100°C (LI e CHEN, 2018). Para as biomassas, o início da degradação térmica dos compostos lignocelulósicos foi observado por volta de 189°C para BTA e 187°C para BTB, enquanto para BST, a degradação começou a 160°C, indicando que os pré-tratamentos da biomassa aumentaram a estabilidade térmica da biomassa (Figura 3a). Para BST, a degradação envolveu três estágios bem definidos (Anexo A): o primeiro na faixa de 160 - 228 °C (perda de massa de 16,0%), seguido por um segundo na faixa de 228-363 °C (perda de massa de 47,0%), associada principalmente à decomposição de hemicelulose e celulose. E por último, uma perda de massa gradual e mais lenta de cerca de 30,0% ocorreu entre 363 e 698 °C, principalmente associada ao processo de decomposição da lignina.

Motaung e Anandjiwala (2015) também avaliaram a degradação térmica do bagaço de cana-de-açúcar, porém modificado com hidróxido de sódio e ácido sulfúrico, e os resultados mostraram que a biomassa modificada com base apresentou aumento na estabilidade térmica quando comparada à tratada com ácido, corroborando com os resultados obtidos neste trabalho.

Ao observar os termogramas referentes aos biocarvões (Figura 3b e 3c), nota-se que eles apresentaram maior resistência à degradação térmica quando comparados à biomassa. Para ambos os materiais, as curvas mostram um menor pico referente a hemicelulose, uma vez que as temperaturas de pirólise empregadas já teriam degradado a maior parte. Posteriormente, as amplas faixas de temperatura de degradação para os BC foram provavelmente porque essas amostras continham uma fração residual de celulose. Acima de 400 °C, as perdas de massa são comumente associadas à degradação de lignina, que é o constituinte mais recalcitrante da biomassa e é responsável pelo rendimento final do biocarvão. Isso porque a lignina começa a se decompor a 160 °C, um processo lento e estável que se estende até 900 °C, dificultando uma análise precisa de sua degradação (VEIGA et al., 2020).

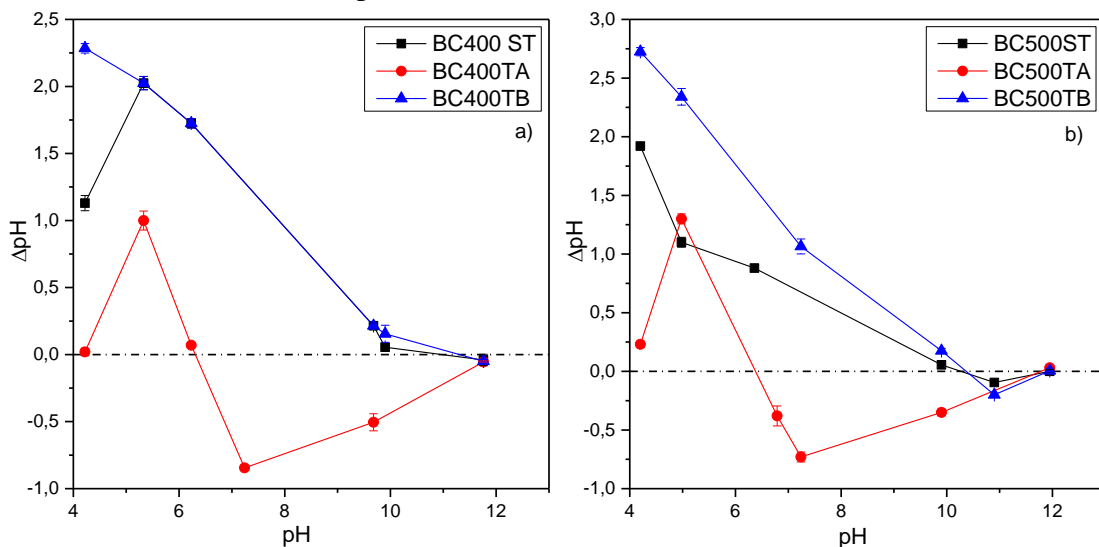
As diferenças de perda de massa podem estar relacionadas a composição de cada biocarvão, uma vez que materiais com maior teor de potássio, sódio e cálcio pode atuar como

catalisador do processo de pirólise, promovendo reações secundárias de decomposição de voláteis (SANTOS et al., 2012).

### 5.5 pH no ponto de carga zero

O pH no ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ) é um parâmetro importante para a caracterização de biocarvões e que fornece informações sobre as possíveis alterações superficiais de carga que a superfície do biocarvão pode sofrer quando aplicados em determinados meios. Este parâmetro indica o valor de pH no qual o adsorvente apresenta a carga eletricamente nula em sua superfície (OLIVEIRA, 2018). A Figura 4 mostra os resultados de  $\Delta pH$  versus pH obtidos para estimativa do ponto de carga zero dos biocarvões obtidos.

**Figura 4.** -  $\Delta pH$  versus  $pH_{inicial}$ , a 25°C, para os biocarvões produzidos em temperatura de pirólise de (a) 400 e (b) 500°C.



Fonte: Da autora (2023).

O  $pH_{PCZ}$  foi estimado como aquele em que o valor de  $\Delta pH$  foi igual a 0, sendo calculado pela intersecção da reta obtida por regressão linear na região da curva de  $\Delta pH$  versus  $pH_{inicial}$  em que os pontos apresentaram tendência linear. Os valores obtidos mostraram que os biocarvões obtidos a partir da biomassa tratada com base (10,20 e 10,39 para BC400TB e BC500TB, respectivamente) apresentaram valores de  $pH_{PCZ}$  similares àqueles obtidos a partir da biomassa sem tratamento (10,04 e 10,31 para BC400ST e BC500ST, respectivamente). Por outro lado, os biocarvões obtidos a partir da biomassa tratada com ácido fosfórico apresentaram valores de  $pH_{PCZ}$  bem mais baixos (6,31 e 6,42 para BC400TA e BC500TA, respectivamente),



sugerindo alterações importantes na natureza e/ou teor dos grupos ácidos e básico de superfície dos biocarvões.

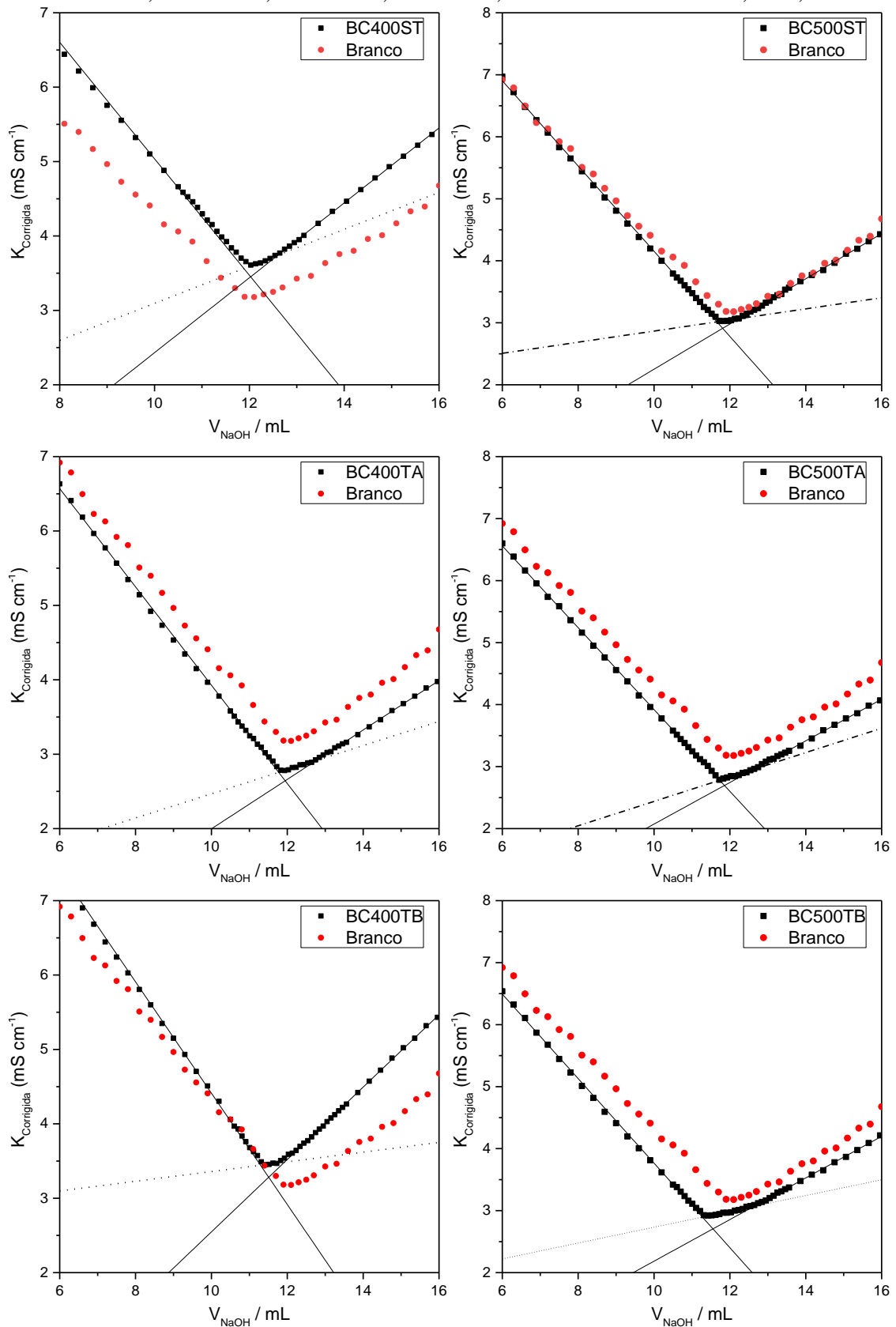
Observa-se que independente do tipo de modificação química da biomassa, os valores de  $pH_{PCZ}$  foram praticamente independentes da temperatura de pirólise, mas com uma leve tendência de aumento com o aumento da temperatura. Geralmente, altas temperaturas de pirólise removem grupos oxigenados acídicos da superfície dos biocarvões, responsáveis pela formação das cargas negativas, tornando o conteúdo desses grupos relativamente menor do que o de sítios que atuam como bases de Lewis livres de oxigênio (LU et al., 2013).

KALAIARASI et al. (2020) obtiveram biocarvões a partir da pirólise da biomassa de erva daninha aguapé (*Eichhornia crassipes*) a 450°C. Os resultados de  $pH_{PCZ}$  foram de 7,60 e 5,80 para o biocarvão sem modificação e modificado com ácido fosforico, respectivamente. Isso sugeriu que a modificação ácida foi capaz de inserir prótons na superfície do biocarvão modificado que fez com que o  $pH_{PCZ}$  dele fosse menor em relação ao biocarvão não modificado.

## 5.6 Titulação Condutimétrica

A titulação condutimétrica permite obter informações sobre os grupos funcionais presentes na superfície dos biocarvões que estão protonados ou desprotonados. A estimativa do número de grupos ácidos e básicos na superfície dos biocarvões baseia-se nas diferenças das curvas de titulação condutimétrica obtidas quando uma solução de HCl (sem biocarvão) e uma suspensão de biocarvão em solução de HCl são tituladas com NaOH, nas mesmas condições de temperatura, pressão e concentração da solução de HCl. As curvas de titulação condutimétrica obtidas no experimento controle e nos experimentos na presença dos biocarvões (BC400ST, BC400TA, BC400TB, BC500ST, BC500TA e BC500TB) são apresentadas na Figura 5.

**Figura 5.** - Curvas de titulação condutimétrica para a titulação de NaOH 0,1958 mol L<sup>-1</sup> sobre 70 mL de HCl 0,034885714 mol L<sup>-1</sup>, na ausência (branco) e na presença de 0,1000 g de BC400ST, BC400TA, BC400TB, BC500ST, BC500TA e BC500TB, a 25,0 °C.



Fonte: Da autora (2023).

A partir da Figura 5 podemos observar que as curvas relativas à titulação do branco apresentaram um perfil em V, com duas regiões lineares distintas. Esse é o perfil típico das curvas de titulação condutimétrica envolvendo a titulação de um ácido forte por uma base forte (ou vice-versa) e o mínimo da curva ocorre no valor de volume de titulante necessário para neutralizar a solução do titulado (RODRÍGUEZ-LAGUNA et al., 2015).

As curvas de titulação condutimétrica obtidas na presença dos biocarvões, por outro lado, apresentaram um perfil distinto daquele obtido para a curva de titulação do branco, em que três regiões lineares estão presentes. As três regiões da curva podem ser interpretadas da seguinte forma: a região I (parte decrescente da curva) corresponde à neutralização do ácido forte, isto é, o HCl; a região II (primeira região linear crescente da curva) corresponde à neutralização de grupos ácidos fracos presentes na superfície dos biocarvões); e a região III (última parte linear da curva) corresponde ao aumento da condutividade gerado pela adição do excesso de titulante (PEREIRA et al., 2020). As curvas obtidas foram necessárias para o cálculo do número de funções ácidas e básicas para cada biocarvão de acordo com as equações 2 e 3, respectivamente. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Número de funções ácidas e básicas dos biocarvões obtidos por titulação condutimétrica.

| Biocarvão | $n_{\text{funções ácidas}} \text{ (mmol g}^{-1}\text{)}$ | $n_{\text{funções básicas}} \text{ (mmol g}^{-1}\text{)}$ |
|-----------|--|---|
| BC400ST   | 1,41   | 0,39  |
| BC400TA   | 1,94   | 0,60  |
| BC400TB   | 1,23   | 1,54  |
| BC500ST   | 1,13   | 0,83  |
| BC500TA   | 1,76   | 0,69  |
| BC500TB   | 2,64   | 1,57  |

Fonte: Da autora (2023).

Independentemente da temperatura de pirólise, o tratamento ácido aumentou o valor de  $N_{\text{FA}}$  quando comparado com o valor obtido para os BC de bagaço sem pré-tratamento, o que pode explicar os menores valores de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  observados para BC400TA e BC500TA. No entanto, em relação ao  $N_{\text{FB}}$ , os valores aumentaram ligeiramente a medida que a temperatura de pirólise aumentou.

Quando o bagaço foi tratado com NaOH, o número de grupos básicos foi quase 4 e 2 vezes maior do que o biocarvão de bagaço sem pré-tratamento, a 400 e 500°C, respectivamente, provavelmente devido à incorporação de grupos contendo átomos de oxigênio de caráter básico.

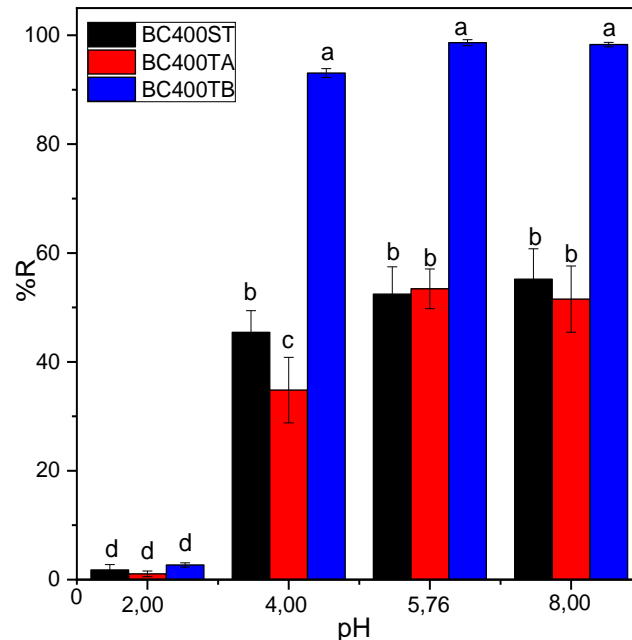
Isso sugere que a pirólise pode promover o processo de evaporação de compostos voláteis contendo grupamentos químicos oxigenados, usualmente grupos ácidos e básicos, que pode ocorrer mais intensamente com o aumento da temperatura de pirólise.

### 5.7 Efeito do pH

O pH é um parâmetro importante que influencia fortemente a carga das espécies que participam do processo de adsorção. Em função da presença de diferentes grupos funcionais protonáveis na estrutura dos biocarvões, a carga líquida em sua superfície depende do pH do meio, sendo fundamental avaliar o efeito deste parâmetro que pode ser favorecido ou não no processo de adsorção de íons metálicos (NAVARRO et al., 2021).

A Figura 6 mostra a porcentagem de remoção (%R) de Mn(II) em diferentes valores de pH inicial da solução para os biocarvões obtidos a 400 °C. Os estudos foram conduzidos em valor de pH inicial entre 2,0 e 8,0, já que o Mn(II) precipita na forma de hidróxido em pH acima de 8,0 (CHOWDHURY et al., 2015).

**Figura 6.** - Porcentagem de remoção de Mn(II) em função do pH em BC400, a 25 °C, sob agitação por 24h a 120 rpm. Dosagem de BC: 2,00 g L<sup>-1</sup>. As letras apresentadas no gráfico indicam se médias são estatisticamente iguais pelo teste de Tukey a 5% de significância.



Fonte: Da autora (2023).

A partir do gráfico podemos observar que a porcentagem de remoção (%R) de Mn(II) nos biocarvões dependeu do pH. Em pH 2, a remoção de Mn sobre BC400 foi quase nula, provavelmente devido à repulsão eletrostática entre a superfície do BC e os íons Mn<sup>2+</sup>, além da

competição dos íons  $H^+$  com os íons  $Mn^{2+}$  pelos sítios de adsorção. À medida que o pH aumentou até 5,76 (pH sem ajuste), a %R aumentou, permanecendo quase constante a partir deste pH. Com o aumento do pH, as cargas positivas na superfície dos materiais provavelmente foram removidas, aumentando o número de sítios carregados negativamente e/ou neutros, o que diminuiu a repulsão eletrostática entre a superfície dos adsorventes e o íon  $Mn(II)$ . Além disso, em pH mais elevado ocorre a diminuição da competição dos íons  $H^+$  com os íons  $Mn^{2+}$  devido a redução da concentração de prótons, explicando o aumento do %R (CHOWDHURY et al., 2015; SHOKRY; HAMAD, 2016; ZHAO et al., 2020).

Efeitos semelhantes foram apresentados por outros estudos avaliando a adsorção de Mn em materiais carbonáceos. Idrees et al. 2018 obtiveram biocarvões a partir de esterco de aves e esterco de curral em forno do tipo mufla mufla a 450 °C sob condições limitadas de oxigênio. Os resultados também indicaram o aumento da eficiência de remoção à medida que o pH aumentou. Em pH 2,0 a remoção obtida foi de 60% enquanto em valores de pH superiores a 4,0 foram de mais de 80% de remoção de Mn, para uma concentração de 50 mg L<sup>-1</sup> e dosagem de 10 g L<sup>-1</sup>, independentemente do tipo de biocarvão. An et al. (2020) produziram um biocarvão a 500 °C sob fluxo de gás N<sub>2</sub> sem modificação e modificado com NaOH derivados da casca do pomelo e obtiveram uma %R de aproximadamente 10% em pH 2,0 e 99% em valores de pH acima de pH 4,0, para uma concentração de 50 mg L<sup>-1</sup> e dosagem de 4 g L<sup>-1</sup>. Estes estudos apresentam efeitos de %R similares aos resultados apresentados neste estudo.

O BC400TA, que é o biocarvão com menor PZC (6,31) e provavelmente o material com menor carga líquida positiva (ou maior negativa) em sua superfície, como resultado da desprotonação de grupos ácidos em sua superfície ( $N_{FA} = 1,94 \text{ mmol g}^{-1}$ ), apresentou %R tão baixa quanto aquela observada para o BC400ST. Já o BC400TB, com o maior valor de PZC e o menor número de grupos ácidos ( $N_{FA} = 1,23 \text{ mmol g}^{-1}$ ) dentre os BC obtidos a 400°C, foi o material com melhor desempenho de adsorção para pH inicial superior a 2,00. Estes resultados sugerem que as atrações eletrostáticas por formação de complexos de esfera externa não foram as principais interações responsáveis pela ocorrência do processo de adsorção que pudesse explicar a diferença de adsorção entre os materiais avaliados. Provavelmente, há um papel importante dos sítios básicos, que estão em maior quantidade na superfície do BC400TB ( $N_{FB} = 1,54 \text{ mmol g}^{-1}$ ), para interagir com o íon metálico, provavelmente através de interações específicas, incluindo a formação de complexo de esfera interna com grupos oxigenados (AHMED; EL-ROUDI; SALEM, 2015).

Segundo Peng et al. (2017), a complexação entre grupos funcionais -COOH/-OH de biocarvões e íons metálicos geralmente aumenta sua capacidade de adsorção, sugerindo que

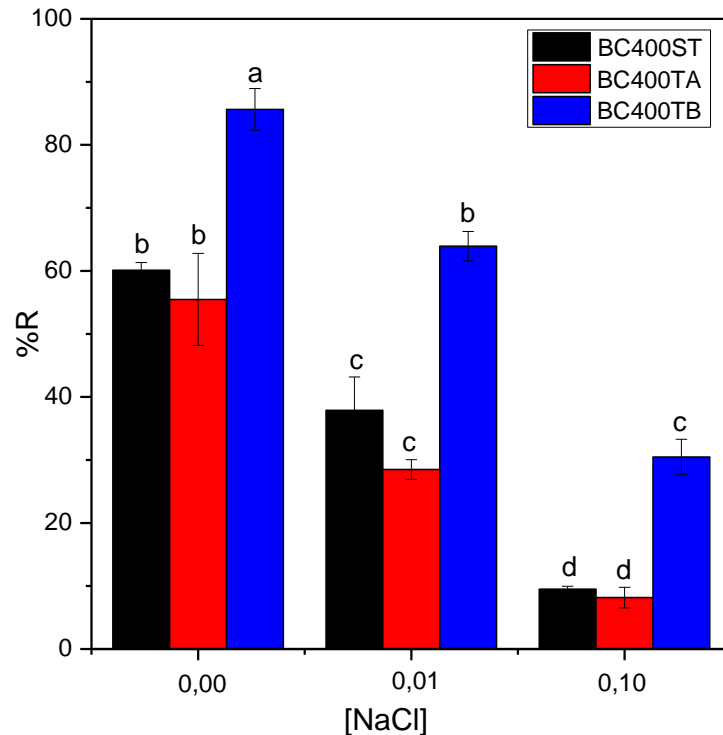
grupos funcionais de biocarvões contendo oxigênio podem fornecer locais para adsorção de íons metálicos. Em seu estudo, a complexação foi um fator importante na adsorção de Cu(II) e Cd(II).

### 5.8 Efeito da força iônica sobre a adsorção de Mn(II)

O efeito da força iônica resulta da modificação das forças atrativas e repulsivas que existem entre os íons de um eletrólito e os íons envolvidos em um equilíbrio. Assim adição de íons à um sistema pode causar interferências no equilíbrio da solução e em algumas de suas propriedades (RIBEIRO, 2010). Um dos efeitos que podem ser gerados pelo aumento da força iônica é a alteração da capacidade de adsorção de um material, como os biocarvões.

A Figura 7 apresenta o efeito da força iônica na remoção de Mn nos BC400ST, BC400TA e BC400TB, em concentrações de 0,01 e 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl.

**Figura 7.** - Efeito da [NaCl] na adsorção de Mn(II), a 25 °C, pH do meio sem ajuste (~ 6), sob agitação por 2h a 120 rpm. Dosagem de BC: 2,00 g L<sup>-1</sup>. As letras apresentadas no gráfico indicam se médias são estatisticamente iguais pelo teste de Tukey a 5% de significância.



Fonte: Da autora (2023).

Observa-se que as %R de Mn(II) para os BC400 diminuíram gradualmente com o aumento da força iônica. Quando a concentração de NaCl aumentou de 0 para 0,01 mol L<sup>-1</sup>, as eficiências de remoção de Mn(II) para BC400ST, BC400TA e BC400TB diminuíram de 60, 55

e 85% para 38, 28 e 64%, respectivamente. Ao aumentar a concentração de NaCl dez vezes, os valores de %R diminuiram para 9, 8 e 30%.

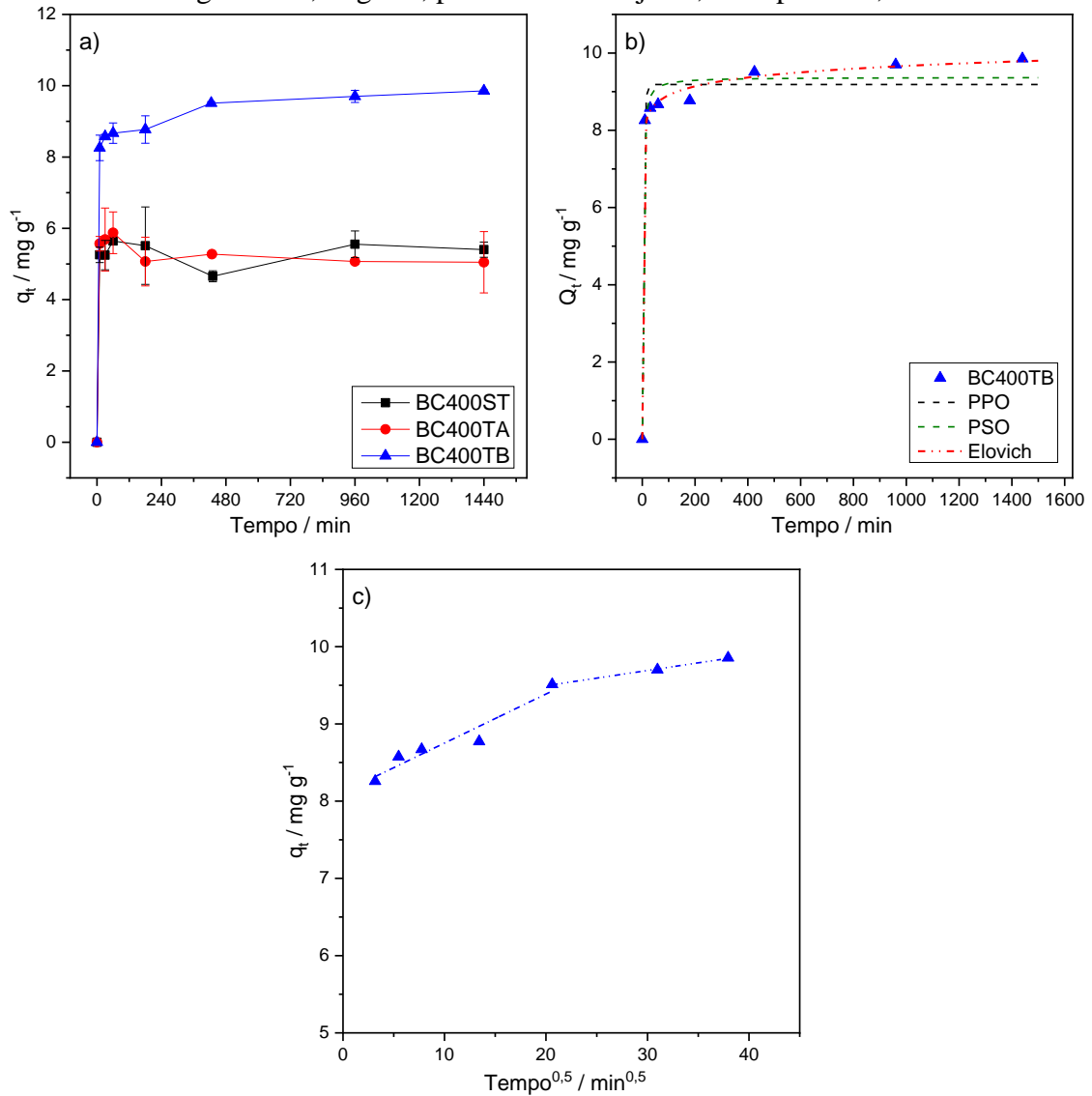
Estes resultados implicam que o aumento da força iônica poderia reforçar a repulsão eletrostática entre o metal e as superfícies dos biocarvões. Além disso, sugere-se que as superfícies dos BC estariam positivas, possibilitando a compressão da dupla camada elétrica, consequentemente reduzindo a disponibilidade de locais de adsorção nas superfícies através da agregação de partículas dos biocarvões. Em solução, o Mn(II) encontra-se cercado por um ambiente iônico carregado por cargas negativas devido a atração e repulsão eletrostática dos íons cloretos e sódios, respectivamente. Esse efeito de blindagem leva a uma diminuição a repulsão global que ocorre entre os sítios do BC e o Mn(II), ambos positivamente carregados, e a um aumento da solubilidade dos íons Mn(II), tornando-se maior à medida que a concentração dos íons do eletrólito presente em solução fica maior (KIM et al., 2020; RIBEIRO et al., 2010). Assim, os resultados sugerem que a competição entre Mn(II) e outras espécies positivas com os sítios de adsorção, principalmente os sítios básicos, é importante para reduzir a adsorção de Mn(II) por complexação.

Esses resultados corroboram com aqueles obtidos por Kim et al. (2020) que obtiveram que um aumento da força iônica de 0 para  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , as eficiências de remoção de Mn diminuiram de 35% e 54% para 21% e 32% para biocarvões obtidos a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  em um forno tubular sob condições de  $\text{N}_2$  a partir de resíduos da casca de banana sem modificação e modificados com ácido fosfórico, respectivamente.

## 5.9 Cinética de adsorção

Estudos de cinética de adsorção podem revelar a influência do tempo de contato sobre a quantidade de adsorvato adsorvida pelo material adsorvente durante o processo de adsorção, o que afeta aplicações industriais e práticas do adsorvente (BAI et al., 2021), bem como apontar os mecanismos pelos quais a adsorção acontece. A Figura 8a apresenta as curvas de cinética de adsorção de Mn(II) para BC400ST, BC400TA e BC400TB.

**Figura 8.** - (a) Curvas de cinética de adsorção de Mn(II) em biocarvões obtidos a 400°C; (b) Curvas PPO, PSO e Elovich ajustadas aos dados experimentais de BC400TB; (c) Modelo Weber-Morris ajustado para BC400TB. Concentração inicial de Mn(II) de 20,0 mg L<sup>-1</sup>, dosagem de 2,00 g L<sup>-1</sup>, pH inicial sem ajuste, 120 rpm e 25,0 °C.



Fonte: Da autora (2023).

A quantidade de Mn(II) adsorvida pelos biocarvões aumentou rapidamente, sendo que nos 10 primeiros minutos do estágio inicial do processo de adsorção o estado equilíbrio foi atingido para BC400ST e BC400TA. No entanto, para o BC400TB nota-se que a adsorção aumentou gradualmente mesmo após os 10 minutos. Devido ao perfil das curvas, modelos cinéticos (modelos PPO, PSO, Elovich e Weber-Morris) foram aplicados apenas para BC400TB (Figuras 8b e 8c) e os parâmetros cinéticos obtidos para cada modelo ajustado são mostrados na Tabela 4.



Tabela 4. Parâmetros cinéticos estimados para adsorção de Mn(II) em BC400TB obtidos a partir de análise de regressão não linear usando diferentes modelos.

| <b>Parâmetro</b>                               | <b>BC400TB</b>         |
|--|------------------------|
| $q_e$ (exp) / mg g <sup>-1</sup>               | 9,855                  |
| <b>Modelo Cinético de Pseudoprimeira Ordem</b> |                        |
| $q_e$ (teo) / mg g <sup>-1</sup>               | 9,185                  |
| $K_1$ /min <sup>-1</sup>                       | 0,227                  |
| $R^2$  | 0,978                  |
| ERRSQ  | 1,618                  |
| <b>Modelo Cinético de Pseudosegunda Ordem</b>  |                        |
| $q_e$ (teo) / mg g <sup>-1</sup>               | 9,371                  |
| $K_2$ /min <sup>-1</sup>                       | 0,063                  |
| $R^2$  | 0,986                  |
| ERRSQ  | 1,001                  |
| <b>Modelo Cinético de Elovich</b>              |                        |
| $A$ / mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>     | 1,93 x 10 <sup>9</sup> |
| $B$ / mg g <sup>-1</sup>                       | 3,041                  |
| $R^2$  | 0,998                  |
| ERRSQ  | 0,152                  |
| <b>Modelo Cinético de Weber-Morris*</b>        |                        |
| $K_d$ / mg g <sup>-1</sup> min <sup>-0,5</sup> | 0,064                  |
| $C$ / mg g <sup>-1</sup>                       | 8,116                  |
| $R^2$  | 0,924                  |

\* Obtido por regressão linear no primeiro estágio de adsorção.

Fonte: Da autora (2023).

Observa-se que embora os valores de ERRSQ e  $R^2$  tenham sido próximos a unidade para os modelos PPO, PSO e Elovich ( $R^2 > 0,978$ ), este último forneceu o melhor ajuste aos dados cinéticos, com maior coeficiente de determinação (0,998) e menor ERRSQ (0,152). Embora a equação de Elovich tenha sido aplicada com sucesso à quimissorção de diferentes adsorvatos em diferentes adsorventes, este modelo pode descrever vários mecanismos de adsorção, incluindo difusão em massa e difusão de superfície (TRAN et al., 2017). Para avaliar esses mecanismos, o modelo Weber-Morris foi avaliado.

O gráfico de difusão intrapartícula (Figura 8c) exibiu dois estágios de adsorção. A reta linear representando o primeiro sugere que a difusão intrapartícula foi importante como mecanismo de adsorção do íon. No entanto, como essa linha não interceptou a origem ( $C \neq 0$ ), o mecanismo de difusão intrapartícula não é a única etapa determinante da velocidade do processo de transferência de massa. Isso sugere que a adsorção do Mn(II) também foi determinada por difusão através da camada de solvente que envolve a superfície do BC400TB.

Alcançar o equilíbrio de adsorção em curto tempo de contato indica a eficiência do material. Para aplicação em remediações ambientais, por exemplo, um menor tempo de contato é favorecido porque um menor tempo operacional aumentará a eficiência do processo e minimizará o custo da remoção de metal (SHAFIQ, ALAZBA & AMIN 2018).

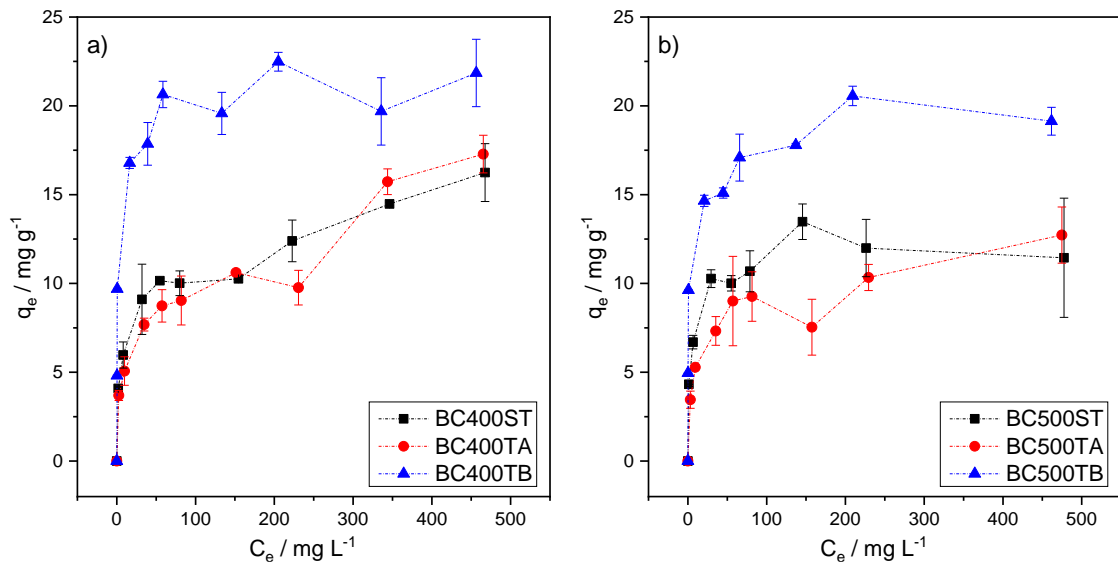
An et al. (2020) produziram biocarvões a 500 °C sob fluxo de gás N<sub>2</sub> sem modificação e modificado com NaOH derivados da casca do pomelo. O estudo cinético de adsorção utilizando solução de Mn(II) com concentração inicial de 50, 100, 500, 1000, 2000 e 3000 mg L<sup>-1</sup>, em pH 5,5 e com dosagem do adsorvente de 4g L<sup>-1</sup>, a 120 rpm e 30 °C mostrou que os dados cinéticos para o material sem modificação foram melhor ajustados ao modelo de Elovich ( $R^2$  variando entre 0,920 e 0,998). Mas para o BC modificado com NaOH, os dados cinéticos foram melhor ajustados pelo modelo de pseudo-segunda ordem ( $R^2$  variando entre 0,963 e 1,000).

### 5.10 Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção é uma curva que possibilita interpretações moleculares a respeito do processo de interação entre um soluto e uma interface. Seus parâmetros físico-químicos, juntamente com os pressupostos termodinâmicos subjacentes, fornecem uma visão sobre o mecanismo de adsorção, as propriedades da superfície, bem como o grau de afinidade dos adsorventes (FOO e HAMEED, 2010).

A Figura 9 mostra as isotermas Mn(II) nos biocarvões obtidos em diferentes pré-modificações químicas e temperaturas de pirólise, a 25,0 °C.

**Figura 9.** - Isotermas de adsorção de Mn em BC obtidos em a) 400 °C e b) 500 °C, em pH sem ajuste, agitação de 120 rpm e dosagem de adsorvente de 2,00 g L<sup>-1</sup>, a 25 °C.



Fonte: Da autora (2023).

Pode-se observar que independente da temperatura de pirólise empregada, os materiais obtidos a partir de biomassa pré-tratada com NaOH apresentaram o melhor desempenho para adsorção de manganês. Na temperatura de pirólise de 400 °C, enquanto BC400TB atingiu capacidade máxima de adsorção ( $\sim 22 \text{ mg g}^{-1}$ ) em concentração de equilíbrio em torno de 200  $\text{mg L}^{-1}$ , o aumento dos valores de  $C_e$  para BC400ST e BC400TA promoveu o aumento dos valores de  $q_e$  em todas as faixas de concentração investigada. Esses resultados mostram que a natureza dos sítios de adsorção determinada pelo tipo de pré-tratamento foi importante para definir a adsorção. Especificamente, as maiores inclinações em pequenos valores de  $C_e$  para as isotermas de BC400TB e BC500TB indicam a interação mais favorável entre Mn(II) com os sítios básicos. Além disso, deve-se ressaltar que os resultados do MEV (seção 5.3) sugeriram que o tratamento básico da biomassa proporcionou uma estrutura mais porosa nos biocarvões, o que também pode contribuir com maiores quantidades adsorvidas (AN et al., 2020; CHOWDHURY et al., 2015).

Para o BC400ST e BC400TA o desempenho de adsorção foi semelhante. Para o BC500ST, a quantidade adsorvida foi ligeiramente maior que BC500TA em baixa concentração de equilíbrio, o que pode ser atribuído à diminuição do  $N_{\text{FB}}$  (Tabela 2) promovida pelo pré-tratamento ácido nesta temperatura de pirólise. Apesar disso, não houve grandes diferenças entre os desempenhos de adsorção do material promovidos pelo aumento da temperatura de pirólise.

A Tabela 5 mostra os parâmetros ajustados dos modelos de isoterma não lineares de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Temkin para todos os sistemas avaliados. As curvas com os ajustes obtidos são mostradas no Anexo B.

Entre os diferentes modelos, não há um que descreva os dados experimentais para todos os sistemas avaliados. Para a adsorção de Mn(II) em BC400ST, Freundlich e R-P (ambos com  $R^2 = 0,955$  e  $ERRSQ = 5,19$ ) forneceram os melhores ajustes. Este material apresentou o parâmetro  $b$  menor, sugerindo maior heterogeneidade dos sítios superficiais.

Outros autores também obtiveram melhor ajuste à isoterma de Freundlich para a adsorção de Mn. Idrees et al. (2018) obtiveram biocarvões a partir de esterco de aves e esterco de curral em forno do tipo mufla a 450 °C, sob condições limitadas de oxigênio sem qualquer tipo de modificação de biomassa. Com base nos valores do coeficiente de determinação, o modelo de Freundlich foi o modelo mais adequado para os dados de adsorção em todas as temperaturas avaliadas. Kim et al. (2020) produziram biocarvões a partir de cascas de banana para remoção de manganês e ferro, empregando pré-tratamento da biomassa com ácido fosfórico e a adsorção de Mn(II) também seguiu o modelo da isoterma de Freundlich ( $R^2 = 0,993$ ).

Tabela 5. Parâmetros de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Temkin obtidas para análise da adsorção de Mn(II).

| Parâmetros  | BC400ST | BC400TA | BC400TB | BC500ST | BC500TA | BC500TB |
|---|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| <b>Langmuir</b>   |         |         |         |         |         |         |
| $q_{\text{máx}}$ (mg g <sup>-1</sup> )                                | 13,68   | 15,82   | 20,14   | 11,84   | 10,53   | 17,51   |
| $K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )   | 0,071   | 0,022   | 1,342   | 0,262   | 0,098   | 1,958   |
| $R^2$   | 0,808   | 0,797   | 0,921   | 0,883   | 0,784   | 0,862   |
| ERRSQ   | 26,52   | 40,63   | 22,13   | 7,771   | 13,17   | 27,77   |
| <b>Freundlich</b>   |         |         |         |         |         |         |
| n   | 4,313   | 3,171   | 7,526   | 7,010   | 4,663   | 7,461   |
| $K_F$ (mg <sup>1-(1/n)</sup><br>(g <sup>-1</sup> ) L <sup>1/n</sup> ) | 3,698   | 2,308   | 10,31   | 5,568   | 3,264   | 9,261   |
| $R^2$   | 0,955   | 0,913   | 0,860   | 0,796   | 0,870   | 0,938   |
| ERRSQ   | 5,188   | 16,02   | 40,34   | 12,69   | 12,24   | 11,88   |
| <b>Redlich-Peterson</b>   |         |         |         |         |         |         |
| $A_{RP}$ (L <sup>b</sup> mg <sup>-b</sup> )                           | 18,34   | 680,0   | 2,281   | 0,151   | 0,951   | 0,112   |
| $K_{RP}$ (L g <sup>-1</sup> )   | 69,15   | 1570    | 35,41   | 2,060   | 3,969   | 2,404   |
| $\beta$   | 0,771   | 0,684   | 0,945   | 1,022   | 0,828   | 1,016   |
| $R^2$   | 0,955   | 0,913   | 0,954   | 0,895   | 0,881   | 0,905   |
| ERRSQ   | 5,186   | 13,85   | 12,95   | 9,618   | 7,014   | 92,52   |
| <b>Temkin</b>   |         |         |         |         |         |         |
| B (mg L <sup>-1</sup> )   | 1,236   | 1,047   | 1,164   | 1,741   | 1,521   | 1,406   |
| $a_T$ (L mg <sup>-1</sup> )   | 2,796   | 0,927   | 97,03   | 22,56   | 2,652   | 204,5   |
| $R^2$   | 0,920   | 0,826   | 0,920   | 0,862   | 0,874   | 0,967   |
| ERRSQ   | 9,279   | 27,40   | 22,55   | 8,457   | 7,429   | 6,143   |

Fonte: Da autora (2023).

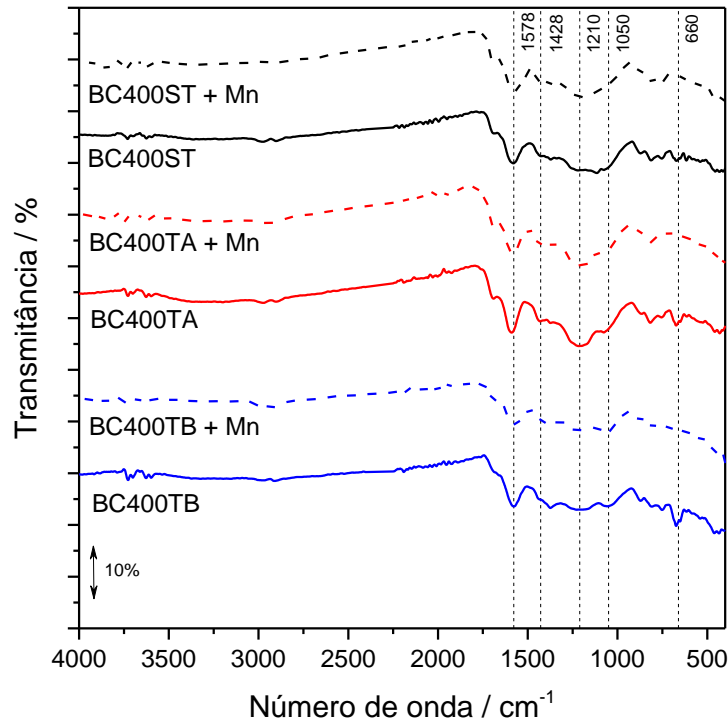
Já para o BC400TB, o modelo de R-P forneceu o melhor ajuste ( $R^2 = 0,954$  e  $ERRSQ = 12,95$ ), mas com o parâmetro  $\beta$  muito próximo da unidade (0,945), sugerindo que a adsorção ocorre em monocamada em sítios mais homogêneos. Estes resultados também podem ser corroborados pelos resultados titulação condutimétrica que mostraram diferentes números de funções ácidas e básicas na superfície dos biocarvões, onde o BC400TB apresentou uma maior número de funções básicas em sua superfície, provavelmente os sítios mais importantes para a adsorção do Mn(II). An et al. (2020), por outro lado, que produziram biocarvões a 500 °C sob fluxo de gás N<sub>2</sub> sem modificação e modificado com NaOH derivados da casca do pomelo, apresentaram os dados de isotermas de Mn(II) mais bem ajustados ao modelo de Freundlich ( $R^2 > 0,96$ ).

Os dados para BC500ST e BC500TA foram melhor ajustados pelo modelo de R-P, com valor de  $\beta$  tornando-se mais próximo a unidade comparado aos modelos aplicados aos respectivos biocarvões obtidos em 400°C, indicando que o aumento da temperatura de pirólise levou a formação de sítios de superfície do adsorvente mais homogêneos. Para o BC500TB, os dados foram melhor ajustados pelo modelo de Temkin, que também assume heterogeneidade dos sítios de adsorção e pode estar relacionado ao elevado aumento no número de grupos ácidos da superfície desse biocarvão.

### 5.11 FTIR após a adsorção

Mudanças na química de superfície dos biocarvões obtidos a 400°C após adsorção de Mn(II) foram determinadas por análises espectroscópicas de FTIR para avaliar a natureza adsortiva do processo, ou seja, investigar a ocorrência de quimio ou fisiossorção. A Figura 10 apresenta os espectros de FTIR dos BC400ST, BC400TA e BC400TB antes e após adsorção de Mn(II).

**Figura 10.** - Espectros de FTIR dos biocarvões obtidos a 400 °C por diferentes tipos de modificação química antes e depois da adsorção de Mn em pH natural. Todos os biocarvões foram saturados com o metal antes da análise.



Fonte: Da autora (2023).

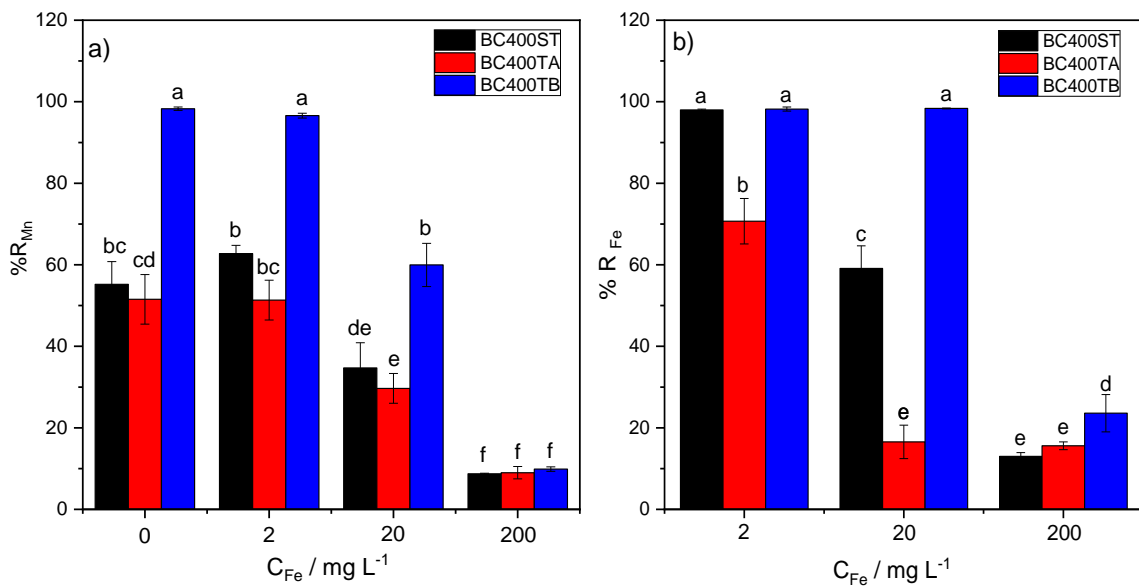
Comparando os espectros dos biocarvões contendo o metal adsorvido com aqueles antes do processo de adsorção, notou-se a presença de novas bandas e o deslocamento de outras, confirmando a adsorção do íon metálico e mostrando que algumas interações específicas foram formadas entre o Mn(II) e os sítios de adsorção dos materiais.

Para todos os biocarvões, a banda em  $617\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída à vibração de estiramento de K–O e Ca–O (DAIMARY et al., 2022), desapareceu após a adsorção de Mn(II). Além disso, bandas na região de  $750\text{--}600$ ,  $600\text{--}450$  e  $450\text{--}200\text{ cm}^{-1}$  foram completamente alteradas após o processo de adsorção. Essas faixas de número de onda correspondem aos modos de estiramento, dobramento e balanço da ligação Mn–O, respectivamente (PARIKH e CHOROVER, 2005), sugerindo a formação da ligação de Mn–O na superfície dos biocarvões. Novas bandas em  $1679$  (alongamento C=O),  $1644$  (alongamento  $\text{COO}^-$  assimétrico) e  $1454\text{ cm}^{-1}$  (alongamento  $\text{COO}^-$  simétrico) também apareceram nos espectros após a adsorção de Mn(II), sugerindo que os grupos carbonila e os grupos carboxila livres que se converteram em carboxilatos desempenharam um papel importante na complexação do metal.

### 5.12 Adsorção de Mn(II) na presença de Fe(II)

Pensando em aplicações reais, diversas espécies concomitantes podem afetar o processo de remoção de manganês pelos adsorventes para o tratamento de águas contaminadas. Dentre os vários metais potencialmente tóxicos utilizados nas atividades industriais, por exemplo a indústria mineral, o Mn e Fe são conhecidos como os principais poluentes inorgânicos que afetam a qualidade da água (KIM et al., 2020), sendo geralmente encontrados juntos (MARSIDI; ABU HASAN; SHEIKH ABDULLAH, 2018). Desta forma, com intuito de avaliar o efeito da presença de íons ferro em soluções contendo manganês, experimentos de adsorção contendo os dois íons metálicos foram conduzidos, simulando-se o efeito da adsorção competitiva sobre a remediação ambiental. A Figura 11 apresenta a %R de Mn(II) na presença de Fe(II) para os bicarvões obtidos a 400°C.

**Figura 11.** - (a) Efeito da concentração inicial de Fe sobre a porcentagem de remoção de Mn(II) (concentração inicial de 20,0 mg L<sup>-1</sup>); (b) %R de Fe(II), em diferentes concentrações iniciais, na presença de 20,0 mg L<sup>-1</sup> de Mn(II). Dosagem de adsorvente de 2,00 g L<sup>-1</sup>, 120 rpm, 25 °C e pH inicial ~ 6. As letras apresentadas no gráfico indicam se as médias são estatisticamente iguais pelo teste de Tukey a 5% de significância.



Fonte: Da autora (2023).

Para a concentração inicial de Fe(II) de 2,00 mg L<sup>-1</sup>, a %R de Mn(II) não foi alterada em relação ao sistema na ausência de Fe(II). No entanto, para todos os materiais, à medida que a concentração inicial de Fe(II) aumentou, a %R de Mn(II) diminuiu, alcançando valores de cerca de apenas 10% de remoção para a concentração inicial de Fe(II) de 200 mg L<sup>-1</sup>, sugerindo uma competição dos íons Fe(II) com o Mn(II) pelos sítios de adsorção dos materiais.



Comparando-se os valores de %R para Fe(II) (Figura 11b) e Mn(II) no sistema contendo a mesma concentração dos dois íons metálicos, observa-se que os materiais BC400ST e BC400TB apresentaram maior capacidade de remoção para o Fe(II) em relação ao Mn(II), mas para o BC400TA, o íon adsorvido preferencialmente foi o Mn(II).

As diferenças preferenciais de adsorção entre Fe(II) e Mn(II) podem estar relacionadas às características desses adsorvatos em termos de eletronegatividade e raio iônico. A eletronegatividade, que é a medida da capacidade do elemento para atrair elétrons numa ligação química, é maior para o Fe(II) do que para o Mn(II), sendo 1,8 e 1,5, respectivamente (KIM et al., 2020). O Mn(II) é menos eletronegativo e possui um raio iônico maior que o Fe(II), o que indica maiores constantes de ligação do Fe(II) ao oxigênio nos sítios de adsorção para formação de complexos de esferas internas (PERSSON, 2010), especialmente para BC400ST e BC400TB, com alto  $pH_{PZC}$ . Por outro lado, sítios negativos que podem ser formados na superfície do BC400TA devido à desprotonação de grupos contendo fósforo contribuem para favorecer complexos da esfera externa com Mn(II), um íon menos hidratado que o Fe(II) (MARCUS, 1994).

### **5.13 Adsorção de Mn em amostras reais**

Muitas vezes negligenciado, o manganês é um dos contaminantes mais comuns nas águas de mina e efluentes das minerações em Minas Gerais (MAO et al., 2022; QUEIROZ et al., 2021). Neste contexto, a aplicação do BC400TB, material que apresentou melhor performance de adsorção em todas as condições avaliadas sob condições controladas de laboratório, como adsorvente de Mn em águas residuais de drenos profundos da Pilha de Disposição de Estéril e Rejeito (PDER) foi examinada. A Tabela 6 apresenta as características do efluente analisado, antes e após o contato com o BC400TB.

Tabela 6. Dados físico-químicos de efluente de drenos da Pilha de Disposição de Estéril e Rejeito (PDER), antes e após contato com BC400TB. Condições de adsorção: 0,0400 g de BC400TB + 20,0 mL do efluente filtrado, 120 rpm por 24 h, a 25,0°C.

| <b>Amostra de Efluente</b>                     | <b>1</b>                       | <b>2</b>                       |
|--|--------------------------------|--------------------------------|
| <b>Antes da adsorção</b>                       |                                |                                |
| <b>Concentração Mn<br/>(mg L<sup>-1</sup>)</b> | 18,44 ± 0,31                   | 10,94 ± 0,07                   |
| <b>Concentração Fe<br/>(mg L<sup>-1</sup>)</b> | <LD                            | <LD*                           |
| <b>pH</b>                                      | 7,65 ± 0,01                    | 7,29 ± 0,01                    |
| <b>Condutividade</b>                           | 246 μS cm <sup>-1</sup> ± 2,46 | 460 μS cm <sup>-1</sup> ± 4,60 |
| <b>Após a adsorção</b>                         |                                |                                |
| <b>pH</b>                                      | 8,89 ± 0,01                    | 8,78 ± 0,01                    |
| <b>Condutividade</b>                           | 317 μS cm <sup>-1</sup> ± 3,17 | 523 μS cm <sup>-1</sup> ± 5,23 |
| <b>Concentração Mn<br/>(mg L<sup>-1</sup>)</b> | 7,12 ± 0,17                    | 3,75 ± 0,07 mg L <sup>-1</sup> |
| <b>% R de Mn</b>                               | 61,4 ± 0,90                    | 65,8 ± 0,70                    |

\*Abaixo do limite de detecção

**Fonte:** Da autora (2023).

Neste trabalho, as amostras provenientes de drenos da PDER revelaram que os efluentes continham uma elevada concentração de manganês (18,44 e 10,94 mg L<sup>-1</sup>, para as amostras 1 e 2, respectivamente). Quanto aos níveis de Fe(II) total, o íon não foi detectado. Segundo a resolução n° 430 do CONAMA, de 13 de maio de 2011, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, a concentração máxima permitida de Mn e Fe para descarte de efluentes é de 1 e 10 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Isso mostra que a concentração de manganês total está acima do padrão exigido e os efluentes necessitam de um tratamento adequado antes de serem lançados nos corpos hídricos.

Após colocadas em contato com o BC400TB, os resultados mostraram uma remoção de 61,4 e 65,8% de manganês para as amostras 1 e 2, respectivamente. Para as amostras de efluentes 1 e 2, os teores de Mn(II) após adsorção foram de 7,12 e 3,75 mg L<sup>-1</sup>, não atingindo o valor máximo permitido pela legislação. Deve-se observar que as condições de remoção nas amostras de efluentes ocorreram em condições de alta condutividade elétrica, indicando a presença de outros íons nas amostras. Os resultados obtidos anteriormente mostraram que o aumento da força iônica (seção 5.8) foi capaz de reduzir a adsorção de Mn(II) de forma intensa em elevadas concentrações de NaCl. Isso pode explicar os valores de %R de manganês mais

baixos nas amostras reais do que aquele observado para análises em amostras sintéticas contendo  $20,0 \text{ mg L}^{-1}$  do metal. O pH e a DQO do efluente também foram avaliados. Os valores obtidos se mostraram dentro das condições de padrões de lançamento de efluentes. Para o pH, valores entre 5 e 9 (CONAMA,2011), mesmo após a adsorção. Para os resultados de DQO, o valor obtido foi abaixo do limite de quantificação do método e, portanto, abaixo do máximo estabelecido pela Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG N.º 1/2008 de até  $180 \text{ mg L}^{-1}$  (MINAS GERAIS, 2008).

Kim et al. (2020) produziram biocarvões a partir de cascas de banana para remoção de manganês e ferro, empregando pré-tratamento da biomassa com ácido fosfórico. Os resultados mostraram que as eficiências de remoção de Mn e Fe usando os biocarvões foram aumentadas com o aumento das dosagens de adsorvente devido ao aumento da disponibilidade de sítios de adsorção nas superfícies adsorvente. Considerando a possibilidade de modulação desse parâmetro, deve-se destacar que em condições reais o uso de colunas de adsorção em leito fixo pode ser considerado, onde o material BC400TB apresenta elevado potencial de aplicação como adsorvente em amostras reais de mineração contendo Mn.

## 6 CONCLUSÃO

Este estudo investigou a influência dos diferentes tipos de pré-tratamento de bagaço de cana-de-açúcar (sem tratamento, com ácido fosfórico ou com hidróxido de sódio) em diferentes temperaturas de pirólise na produção de biocarvões para remoção de Mn em efluentes aquosos.

Os estudos de adsorção mostraram que a remoção de Mn pode ser aplicada em uma ampla faixa de pH (4,00 a 8,00) de forma eficiente. Além disso, o equilíbrio de adsorção foi alcançado em curto tempo de contato, indicando eficiência cinética do material. As isotermas de adsorção mostraram que dentre os diferentes modelos isotérmicos, não houve apenas um que pudesse descrever os dados experimentais para todos os sistemas, no qual o BC400TB apresentou a maior capacidade adsortiva. Efeitos como aumento da força iônica e a adição de mais uma espécie química, como íons ferro no sistema, fez com que a %R reduzisse de forma significativa.

Pensando em aplicações reais, o BC400TB, material que apresentou melhor performance de adsorção em todas as condições avaliadas sob condições controladas de laboratório, foi utilizado como adsorvente de Mn em águas residuais reais. Os resultados mostraram uma remoção de aproximadamente 60%. Desta forma, considerando o conceito de economia circular, a produção de biocarvões a partir do bagaço de cana-de-açúcar é uma opção interessante para remoção de Mn de efluentes.

## REFERÊNCIAS

- AHMED, S. A.; EL-ROUDI, A. M.; SALEM, A. A. Removal of Mn (II) from ground water by solid wastes of sugar industry. **Journal of Environmental Science and Technology**, v. 8, p. 338, 2015.
- AHMED, W.; KHUSHNOOD, R. A.; MEMON, S. A.; AHMAD, S.; BALOCH, W. L.; USMAN, M. Effective use of sawdust for the production of eco-friendly and thermal-energy efficient normal weight and lightweight concretes with tailored fracture properties, **Journal of Cleaner Production**, v. 184, p. 1016-1027, 2018.
- ALMEIDA, S. G. C.; TARELHO, L. A. C.; HAUSCHILD, T.; COSTA, M. A. M; DUSSÁN, K. J. Biochar production from sugarcane biomass using slow pyrolysis: Characterization of the solid fraction. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 179, p. 109054, 2022.
- AMALINA, F.; RAZAK, A. S. A.; KRISHNAN, S.; SULAIMAN, H.; ZULARISAM, A.W.; NASRULLAH, M. Advanced techniques in the production of biochar from lignocellulosic biomass and environmental applications. **Cleaner Materials**, v. 6, p. 100137, 2022.
- AN, Q.; MIAO, Y.; ZHAO, B.; LI, Z.; ZHU, S. An alkali modified biochar for enhancing Mn<sup>2+</sup> adsorption: Performance and chemical mechanism. **Materials Chemistry and Physics**, v. 248, p. 122805, 2020.
- ATKINS, P. W. **Físico-Química**, LTC- Livros Técnicos e Científicos, v. 3, 6ª ed., Rio de Janeiro, 1999.
- BAI, L.; SU, X.; FENG, J.; MA, S. Preparation of sugarcane bagasse biochar/nano-iron oxide composite and mechanism of its Cr (VI) adsorption in water. **Journal of Cleaner Production**, v. 320, p.128723, 2021.
- BAKRI, M. K. B.; JAYAMANI, E. Comparative study of functional groups in natural fibers: Fourier transform infrared analysis (FTIR). **Futuristic Trends Eng, Sci, Humanities, Technol FTESHT-16**, p. 167-164, 2016.
- BENTLEY, M. J.; KEARNS, J. P.; MURPHY, B. M.; SUMMERS, R. S. Pre-pyrolysis metal and base addition catalyzes pore development and improves organic micropollutant adsorption to pine biochar. **Chemosphere**, v. 286, Part 3, p. 131949, 2022.
- BEZERRA, T. L.; RAGAUSKAS, A. J. A review of sugarcane bagasse for secondgeneration bioethanol and biopower production. **Biofuels Bioproducts and Biorefining**, v.10, p. 634-647, 2016.

BISWAS, S.; MOHAPATRA, S. S.; KUMARI, U.; MEIKAP, B. C.; SEN, T. K.; Batch and continuous closed circuit semi-fluidized bed operation: Removal of MB dye using sugarcane bagasse biochar and alginate composite adsorbents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, p. 103637, 2020.

BOULANGER, M. B. M. Toxicidade e biorremoc o de mangan s pela cianobact ria microcystis protocystis. Disserta o (Mestrado), Universidade Federal de Minas Gerais, 2018.

BUTHIYAPPAN, A.; GOPALAN, J.; Abdul Aziz Abdul RAMAN, A. A. A. Synthesis of iron oxides impregnated green adsorbent from sugarcane bagasse: Characterization and evaluation of adsorption efficiency. **Journal of Environmental Management**, v. 249, p. 109323, 2019.

BRANQUILA, C. E. R.; BRAGA M. C. B. Adsorption of organic and inorganic pollutants onto biochars: Challenges, operating conditions, and mechanisms. **Bioresource Technology Reports**, v. 15, p. 100728, 2021

CAI, L.; GONG, X.; DING, H.; LI, S.; HAO, D.; YU, K.; MA, Q.; SUN, X.; MUNEER, M. A. Vermicomposting with food processing waste mixtures of soybean meal and sugarcane bagasse. **Environmental Technology & Innovation**, v. 28, p. 102699, 2022.

CÂNDIDO, G. C. Remoc o de  ons mangan s (Mn(II)) utilizando a microalga *Chlorella vulgaris*. Disserta o (Mestrado), Universidade Federal de Ouro Preto, 2018.

CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA- CEPEA; CONFEDERAÇÃO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA DO BRASIL – CNA. Relatório: Após alcançar patamar recorde em 2021, PIB do agronegócio recua 4,22% em 2022. Disponível em: <<https://www.cepea.esalq.usp.br/upload/kceditor/files/PIB-DO-AGRONEGOCIO-2022.17M AR2023.pdf>> Acesso em: 28 de março de 2023.

CHAHINEZ, H.-O.; ABDELKADER, O.; LEILA, Y.; TRAN, H. N. Preparac o de biochar derivado do pec olo de palma em uma etapa: Caracterizac o e aplicac o para adsorc o de corante violeta cristal em  gua. **Tecnologia Ambiental e Inova o**, v. 19, p. 100872, 2020.

CHOWDHURY, Z. Z.; HASAN, M. R.; HAMID, S B. A.; SAMSUDIN, E. M.; ZAIN, S M.; KHALID, K. Catalytic pretreatment of biochar residues derived from lignocellulosic feedstock for equilibrium studies of manganese, Mn(ii) cations from aqueous solution. **The Royal Society of Chemistry Advances**, v. 5, p. 6345-6356, 2015.

CHWASTOWSKI, J.; BRADLO, D.; ZUKOWSKI, W. Adsorption of Cadmium, Manganese and Lead Ions from Aqueous Solutions Using Spent Coffee Grounds and Biochar Produced by Its Pyrolysis in the Fluidized Bed Reactor. **Materials**, v. 13, p. 2782, 2020.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Disponível em: <[http://conama.mma.gov.br/?option=com\\_sisconama&task=arquivo.download&id=627](http://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=627)>. Acesso em: 11 de fevereiro de 2023.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Disponível em: <[http://pnqa.ana.gov.br/Publicacao/RESOLUCAO\\_CONAMA\\_n\\_357.pdf](http://pnqa.ana.gov.br/Publicacao/RESOLUCAO_CONAMA_n_357.pdf)>. Acesso em: 27 de abril de 2023.

CUBA, R. M. F.; GUIMARÃES, M. S.; TERÁN, F. J. C. Produção de biocarvão a partir de bagaço de cana-deaçúcar para remoção de glifosato (formulação comercial) em meio aquoso. 1º Congresso Sul-Americano de Resíduos Sólidos e Sustentabilidade, Gramado, 2018.

CUÑA, L. J. Q. Desenvolvimento de um sensor eletroquímico com nanopartículas de ouro e ftalocianina de cobre para a detecção de metais potencialmente tóxicos. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, 2021.

DENG, H.; LI, Q.; HUANG, M.; LI, A.; ZHANG, J.; LI, Y.; LI, S.; KANG, C.; MO, W. Removal of Zn(II), Mn(II) and Cu(II) by adsorption onto banana stalk biochar: adsorption process and mechanisms. **Water Science and Technology**, v. 82, p. 2962–2974, 2020.

DE CASTRO, A.; MARTINHO, F. S.; BARBOSA, M.L.; FRANCA, J. R.; SOARES, J. R.; FERREIRA, G. M. D.; FERREIRA, G. M. D. Influence of Methyl Groups in Triphenylmethane Dyes on Their Adsorption on Biochars from Coffee Husks. **Water Air Soil Pollut** v. 233, p. 2-21, 2022.

DAIMARY, N.; EL-DIEHY, K. S. H.; BORUAH, P.; DEKA, D.; BORA, U.; KAKATI, B. K. Potato peels as a sustainable source for biochar, bio-oil and a green heterogeneous catalyst for biodiesel production. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 10, p. 107108, 2022.

DASHTI, A.; RAJI, M.; HARAMI, H. R.; ZHOU, J. L.; ASGHARI, M. Biochar performance evaluation for heavy metals removal from industrial wastewater based on machine learning: Application for environmental protection. *Separation and Purification Technology*, v. 312, p. 123399, 2023.

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

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Grandes contribuições para a agricultura brasileira - agronegócio. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/grandes-contribuicoes-para-a-agricultura-brasileira/agroindustria#:~:text=A%20agroind%C3%BAstria%20tem%20participa%C3%A7%C3%A3o%20de,com%20a%20economia%20de%20mercado>> Acesso em: 07 de março de 2023.

ENAIME, G.; BAÇAOU, A.; YAACOUBI, A.; LÜBKEN M. Biocarvão para tratamento de águas residuais - tecnologias de conversão e aplicações. **Applied Sciences**, v. 10, p.3492, 2020.

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

FOX J.; WEISBERG, S. An {R} Companion to Applied Regression, 2019 Disponível em: <<https://socialsciences.mcmaster.ca/jfox/Books/Companion/>> Acesso: 08 de março de 2023.

FREUNDLICH, H. M. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385-470, 1906.

GALINA, N. R.; LUNA, C. M. R.; LAFARCE, G.; ÁVILA, I. Comparative study on combustion and oxy-fuel combustion environments using mixtures of coal with sugarcane bagasse and biomass sorghum bagasse by the thermogravimetric analysis. **Journal of the Energy Institute**, v. 92, p. 741-754, 2019.

GAUTAM, R.K.; SHARMA, S.K.; MAHIYA, S.; CHATTOPADHYAYA, M.C. Chapter 1 Contamination of Heavy Metals in Aquatic Media: Transport, Toxicity and Technologies for Remediation. **The Royal Society of Chemistry**, p.1–24, 2015.

GUILHEN, S. N. Síntese e caracterização de biocarvão obtido a partir do resíduo de coco de macaúba para remoção de urânio de soluções aquosas. Tese (Doutorado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2018.

HAMMO, M. M.; AKAR, T.; SAYIN, F.; CELIK, S.; AKAR, S. Efficacy of green waste-derived biochar for lead removal from aqueous systems: Characterization, equilibrium, kinetic and application. **Journal of Environmental Management**, v. 289, p. 112490, 2021.

HAFSHEJANI L. D.; HOOSHMAND, A.; NASERI, A. A.; MOHAMMADI, A. S.; ABBASI, F.; AMIT BHATNAGAR, A. Removal of nitrate from aqueous solution by modified sugarcane bagasse biochar. **Ecological Engineering**, v. 95, p. 101-111, 2016.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, p. 115-124, 1998.

UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA – IUPAC **Livro de Ouro** Disponível em: < <https://goldbook.iupac.org/terms/search> > Acesso em 30 de março de 2023.

IDREES, M.; BATTOOL, S.; ULLAH, H.; HUSSAIN, Q.; AL-WABEL, M. I.; AHMAD, M.; HUSSAIN, A.; RIAZ, M.; OK, Y. S.; KONG, J. Adsorption and thermodynamic mechanisms of manganese removal from aqueous media by biowaste-derived biochars. **Journal of Molecular Liquids**, v. 266, p. 373-380, 2018.



INCE, M.; INCE, O. K. An Overview of Adsorption Technique for Heavy Metal Removal from Water/Wastewater: A Critical Review. **International Journal of Pure and Applied Sciences**, v. 3, p. 10–19, 2017.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola**. Tabela 7832 - Área plantada, área colhida e produção, por ano da safra e produto das lavouras. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/tabela/7832#resultado>>. Acesso em 7 de março de 2023.

INSTITUTO MINEIRO DE GESTÃO DAS ÁGUAS - IGAM. Relatório Técnico: monitoramento da qualidade das águas superficiais do rio Doce no estado de Minas Gerais. Minas Gerais, 2015.

IWUOZOR, K. O.; EMENIKE, E. C.; IGHALO, J. O.; OMOARUKHE, F. O.; OMUKU, P. E.; ADENIYI, A. G. A Review on the thermochemical conversion of sugarcane bagasse into biochar, **Cleaner Materials**, v. 6, p. 100162, 2022.

JIAO, Y.; ZHANG, C.; SU, P.; TANG, Y.; HUANG, Z.; MA, T. A review of acid mine drainage: Formation mechanism, treatment technology, typical engineering cases and resource utilization. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 170, p. 1240-1260, 2023.

JUSOH, B. A.; CHENG, W.; BAIXA, W.; NORA'AINI, A.; NOOR, M. M. M. Estudo sobre a remoção de ferro e manganês em águas subterrâneas por carvão ativado granular. **Dessalinização**, v. 182, p. 347–353, 2005

KALAIARASI, R.; PARAMESWARI, E.; DAVAMANI, V.; SHARMILA, D. J. S. Exploring the Potential of Biochar Activated with Phosphoric Acid towards Hexavalent Chromium Removal. **International Research Journal of Pure and Applied Chemistry**, v. 21, p. 1-11, 2020.

KIRKBY, E. A.; RÖMHELD, V. Micronutrientes na fisiologia de plantas: micronutrientes na fisiologia de plantas: micronutrientes na fisiologia de plantas: funções, absorção e mobilidade. Encarte Técnico, **Informação agronômicas**, n. 118, 2007.

KIM, H.; KO, R-A.; LEE, S.; CHON, K. Removal Efficiencies of Manganese and Iron Using Pristine and Phosphoric Acid Pre-Treated Biochars Made from Banana Peels. **Water**, v. 12, p. 1173, 2020.

KOWITWIWAT, A.; SAMPANPANISH, P. Phytostabilization of arsenic and manganese in mine tailings using *Pennisetum purpureum* cv. Mott supplemented with cow manure and acacia wood-derived biochar. **Heliyon**, v. 6, p. 04552, 2020.

KUMAR, P.S.; GAYATHRI, R.; RATHI, B. S. A review on adsorptive separation of toxic metals from aquatic system using biochar produced from agro-waste. **Chemosphere**, v. 285, p. 131438, 2021.

KWON, G.; BHATNAGAR, A.; WANG, H.; KWON, E.E.; SONG, H. A Review of Recent Advancements in Utilization of Biomass and Industrial Wastes into Engineered Biochar. **Journal of Hazardous Materials**, v. 400, p. 123242, 2020.

RODRÍGUEZ-LAGUNA, N.; ROJAS-HERNÁNDEZ A.; RAMÍREZ-SILVA M. T.; HERNÁNDEZ-GARCÍA L.; ROMERO-ROMO M. An exact method to determine the conductivity of aqueous solutions in acid-base titrations. **Journal of Chemistry**, 2015.

LAGERGREN, S. K. About the Theory of So-called Adsorption of Soluble Substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens**, v. 24, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. The dissociation of hydrogen into atoms. III. The mechanism of the reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, p. 1145-1156, 1916.

LEBRUN, M.; MACRI, C.; MIARD, F.; HATTAB-HAMBLI, N.; MOTELICA-HEINO, M.; MORABITO, D.; BOURGERIE, S., Effect of biochar amendments on As and Pb mobility and phytoavailability in contaminated mine technosols phytoremediated by *Salix*. **Journal of Geochemical Exploration**, part B, v. 182, p. 149–156, 2017.

LEE, H-S.; SHIN, H-S. Competitive adsorption of heavy metals onto modified biochars: Comparison of biochar properties and modification methods. **Journal of Environmental Management**, v. 299 p. 113651, 2021.

LI, S.; HARRIS, S.; ANANDHI, A.; CHEN, G.; Predicting biochar properties and functions based on feedstock and pyrolysis temperature: A review and data syntheses **Journal of Cleaner Production**, v. 215, p. 890-902, 2019.

LI, S.; CHEN, G. Thermogravimetric, thermochemical, and infrared spectral characterization of feedstocks and biochar derived at different pyrolysis temperatures. **Waste Management**, v. 78, p. 198-207, 2018.

LIU, C.; WANG, W.; WU, R.; LIU, Y.; LIN, X.; KAN, H.; ZHENG, Y. Preparação de biocarvão modificado por ácido e álcali para remoção do pigmento azul de metileno. **American Chemical Society Omega**, v. 5, p. 30906–30922, 2020.

LU, H.; ZHANG, W.; WANG, S.; ZHUANG, L.; YANG, Y.; QIU, R. Characterization of sewage sludge-derived biochars from different feedstocks and pyrolysis temperatures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 102, p. 137-143, 2013.

LL CUEVA, Z.; GRIFFIN, G.J.; WARD, L. P.; MADAPUSI, S.; SHAH, K. V.; PARTHASARATHY, R. A study of chemical pre-treatment and pyrolysis operating

conditions to enhance biochar production from rice straw. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 163, p. 105455, 2022.

MA, Y.; QI, Y.; YANG, L.; WU, L.; LI, P.; GAO, F.; QI, X.; ZHANG, Z. Adsorptive removal of imidacloprid by potassium hydroxide activated magnetic sugarcane bagasse biochar: Adsorption efficiency, mechanism and regeneration, **Journal of Cleaner Production**, v. 292, p. 126005, 2021.

MAO, Q.; WEI, D.; YAN, B.; LUO, S.; SÉVIOUR, T. W.; WEI, Z.; XIE, X.; LUO, L. Removal of manganese in acidic solutions utilizing *Achromobacter* sp. strain QBM-4 isolated from mine drainage. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 165, p. 920-928, 2022.

MARSIDI, N.; HASAN, H. A.; ABDULLAH, S. R. S. A review of biological aerated filters for iron and manganese ions removal in water treatment. **Journal of Water Process Engineering**, v. 23, p. 1-12, 2018.

MATOS, T. T. S.; FORNARI, M. R.; MANGRICH, A. S.; SCHULTZ, J.; BATISTA, E. M. C. C.; RIBEIRO, R. O. C.; ROMÃO, L. P. C.; YAMAMOTO, C. I.; GRASEL, F. S.; BAYER, C.; DIECKOW, J.; BITTENCOURT, J. A. Low temperature production of biochars from different biomasses: Effect of static and rotary lab reactors and application as soil conditioners. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 105472, 2021.

MANDAL, S.; PU, S.; ADHIKARI, S.; MA, H.; KIM, D-H.; BAI, Y.; HOU, D. Progresso e perspectivas futuras em compósitos de biochar: Aplicação e reflexão no ambiente do solo. **Avaliações críticas em ciência e tecnologia ambiental**, v. 51, p. 219-271, 2021.

MARTINS, R. S. F.; GONÇALVES, F. G.; SEGUNDINHO, P. G. A.; LELIS, R. C. C.; PAES, J. B.; LOPEZ, Y. M.; CHAVES, I. L. S.; OLIVEIRA, R. G. E. Investigation of agro-industrial lignocellulosic wastes in fabrication of particleboard for construction use. **Journal of Building Engineering**, v.43, p. 102903, 2021.

MARCUS, Y. A simple empirical model describing the thermodynamics of hydration of ions of widely varying charges, sizes, and shapes. **Biophysical Chemistry**, v. 51, p. 111-127, 1994.

MENDIBURU, F. *Agricolae: Statistical Procedures for Agricultural Research*, 2021. Disponível em: <<https://CRAN.R-project.org/package=agricolae>> Acesso: 08 de março de 2023.

MINAS GERAIS (Estado). Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG no 01, de 05 de Maio de 2008. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://pnqa.ana.gov.br/Publicacao/Delibera%C3%A7%C3%A3o%20Normativa%20Conjunta%20COPAM%20CER>>

H%20N.%C2%BA%201,%20de%2005%20de%20Maio%20de%202008.pdf > Acesso: 04 de maio de 2023.

MIRANDA, N. T.; MORE, I. L. M. S.; MORE, R. M. F. S.; MACIEL, M. R. L. Sugarcane bagasse pyrolysis: A review of operating conditions and products properties. **Renewable and Sustainable Energy Review**, v. 149, p. 111394, 2021.

MOTAUNG, T. E.; ANANDJIWALA, R. D. Effect of alkali and acid treatment on thermal degradation kinetics of sugar cane bagasse. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 472-477, 2015.

MÜLLER K.; WICKHAM H. Tibble: Simple Data Frames, 2022. Disponível em: <<https://CRAN.R-project.org/package=tibble>> Acesso: 08 de março de 2023.

MYERS D. Surfaces, interfaces, and colloids: principles and application. Second Edition, John Wiley & Sons, 1999.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2ª ed., Fortaleza, 2020.

NAVARRO, K. O. N. Estudo da adsorção de Cd(II) e Ni(II) em biocarvões produzidos a partir de casca de café. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, 2021.

NIE, C.; YANG, X.; NIAZI, N. K.; XU, X.; WEN, Y.; RINKLEBE, J.; OK, Y.S.; XU, S.; WANG, H. Impact of sugarcane bagasse-derived biochar on heavy metal availability and microbial activity: A field study. **Chemosphere**, v. 200, p. 274-282, 2018.

NUAMSRINUAN, N.; NAEMCHANTHARA, P.; LIMSUWAN, P.; NAEMCHANTHARA, K. Fabrication and Characterization of Particle Board from Coffee Husk Waste. *Mecânica e materiais aplicados*, v.891, p. 111-116, 2019.

NKELE, K.; MPENYANA-MONYATSI, L.; MASINDI, V. Challenges, advances and sustainabilities on the removal and recovery of manganese from wastewater: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 377, p. 134152, 2022.

OLIVEIRA, Y. R. Estudo da adsorção de Cu (II) utilizando biocarvões de palha de café conilon. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Espírito Santo, 2018.

PARIKH, S. J.; CHOROVER, J. FTIR Spectroscopic Study of Biogenic Mn-Oxide Formation by *Pseudomonas putida* GB-. **Geomicrobiology Journal**, v. 22, p. 207-218, 2005.

PATIL, D. S.; CHAVAN, S. M.; OUBAGARANADIN, J. U. K. A review of technologies for manganese removal from wastewaters. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 468-487, 2016.

PENG, H.; GAO, P.; CHU, G.; PAN, B.; PENG, J.; XING, B. Enhanced adsorption of Cu(II) and Cd(II) by phosphoric acid-modified biochars. **Environmental Pollution**, v. 229, p. 846-853, 2017.

PEREIRA A. R.; SOARES L. C.; TEODORO F. S.; ELIAS, M. M. C.; FERREIRA, G. M. D.; SAVEDRA, M. L.; SIQUEIRA, M. F.; MARTINEAU-CORCOS, C.; SILVA, L. H. M.; PRIM, D.; GURGEL, L. V. A. Aminated cellulose as a versatile adsorbent for batch removal of As(V) and Cu(II) from mono- and multicomponent aqueous solutions". **Journal of Colloid and Interface Science** v. 576, p. 158-175, 2020.

PERSSON, I. Hydrated metal ions in aqueous solution: How regular are their structures? **Pure and Applied Chemistry**, v. 82, p1901-1917, 2010.

POLASTRELI, D. L., Caracterização química de biocarvão proveniente da casca de eucalipto da espécie "Eucalyptus grandis" em diferentes condições de pirólise. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Espírito Santo, 2019.

POTGIETER, J. H.; MCCRINDLE, R.I.; SIHLALI, Z.; SCHWARZER, R.; BASSON, N. Remoção de ferro e manganês de água com alto teor de carbono orgânico. Parte I: O efeito de vários coagulantes. **Water, Air, and Soil Pollution**, v.162, p. 49–59, 2005.

QUEIROZ, H. M.; YING, S. C.; ABERNATHY, M.; BARCELOS, D.; GABRIEL, F. A.; OTERO, X. L.; NÓBREGA, G.; BERNARDINO, A. F.; FERREIRA, T. O. Manganese: The overlooked contaminant in the world largest mine tailings dam collapse. *Environment International*, v. 146, p. 106284, 2021.

QUYEN, V.; PHAM, T-H.; KIM, J.; THANH, D. M.; THANG, P. Q.; LE, Q. V.; JUNG, S. H.; KIM, T. Biosorbent derived from coffee husk for efficient removal of toxic heavy metals from wastewater. **Chemosphere**, v.284, p. 131312, 2021.

R CORE TEAM. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, 2022. Disponível em: <<https://www.R-project.org/>> Acesso: 3 de Fevereiro de 2023.

RAFIQUE, M. I.; USMAN, A. R. A.; AHMAD, M.; AL-WABEL, M. I. Immobilization and mitigation of chromium toxicity in aqueous solutions and tannery waste-contaminated soil using biochar and polymer-modified biochar. **Chemosphere**, v. 266, p. 129198, 2021.

RAMOS, M.H.C. Remoção de cor, ferro e manganês de águas com matéria orgânica dissolvida por pré-oxidação com dióxido de cloro, coagulação e filtração Dissertação (Mestrado) – Universidade de Ribeirão Preto, 2010.

REHMAN, M.Z.; RIZWAN, M.; ALI, S.; FATIMA, N.; YOUSAF, B.; NAEEM, A.; SABIR, M.; RAZA, H.; SIK, Y. Contrasting effects of biochar compost and farm manure on alleviation of nickel toxicity in maize (*Zea mays* L.) in relation to plant growth, photosynthesis and metal uptake. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 133, p. 218–225, 2016.

RIBEIRO J. Química Analítica I. Núcleo de Educação Aberta e a Distância, Vitória, 2010.

ROGINSKY, S. Z.; ZELDOVICH, J. Die katalytische oxydation von kohlenmonoxyd auf mangandioxyd. **Acta Physicochima USSR**, v. 1, p. 554, 1934.

RODRÍGUEZ-LAGUNA, N.; ROJAS-HERNÁNDEZ, A.; RAMÍREZ-SILVA, M. T.; HERNÁNDEZ-GARCÍA, L.; ROMERO-ROMO, M. An Exact Method to Determine the Conductivity of Aqueous Solutions in Acid-Base Titrations. **Journal of Chemistry**, v. 2015, p. 2090-9063, 2015.

RUDI, N. N.; MUHAMAD, M. S.; CHUAN, L. T.; ALIPAL, J.; OMAR, S.; HAMIDON, N.; HAMID, N. H. A.; SUNAR, N. M.; ALI, R.; HARUN, H. Evolution of adsorption process for manganese removal in water via agricultural waste adsorbents. **Heliyon**, v. 6, e05049, 2020.

SHAFIQ, M.; ALAZBA, A. A.; AMIN, M. T. Remoção de metais pesados de efluentes usando tamareira como biossorvente: uma revisão comparativa. **Sains Malaysiana**, v. 47, p. 35-49, 2018.

SANTOS, K. G.; LOBATO, F. S.; LIRA, T. S.; MURATA, V. V.; BARROZO, A. S. Sensitivity analysis applied to independent parallel reaction model for pyrolysis of bagasse. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, p. 1989-1996, 2012.

SAVITRI, S.; REGUYAL, F.; SARMAH, A. K. A feasibility study on production, characterisation and application of empty fruit bunch oil palm biochar for  $Mn^{2+}$  removal from aqueous solution, **Environmental Pollution**, v. 318, p. 120879, 2023.

SAVOU, V.; GRAUSE, G.; KUMAGAI, S.; SAITO, Y.; KAMEDA, T.; YOSHIOKA, T. Pyrolysis of sugarcane bagasse pretreated with sulfuric acid. **Journal Of The Energy Institute**, v. 92, p. 1149-1157, 2019.

SONWANI, R. K.; SWAIN, G.; GIRI, B. S.; SINGH, R.S.; RAI, B. N.; Biodegradation of Congo red dye in a moving bed biofilm reactor: Performance evaluation and kinetic modeling. **Bioresource Technology**, v. 302, p. 122811, 2020.

SOUZA, C.C.; SUZUKI, K. N.; LATINI, R. M.; CANESIN, F. P.; TEIXEIRA, A. M. R. F.; BERNEDO, A. V. B. Estudo de propriedades físico-químicas na avaliação da adsorção em biocarvão produzido com folhas de amendoeira-da-praia. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.26, n.1, p. 171-179, 2021.

SHI, T.; JIA, S.; CHEN, Y.; WEN, Y.; DU, C.; GUO, H.; WANG, Z. Adsorption of Pb(II), Cr(III), Cu(II), Cd(II) and Ni(II) onto a vanadium mine tailing from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, v. 169, p. 838-846, 2009.

SHOKRY, H.; HAMAD, H. Effect of superparamagnetic nanoparticles on the physicochemical properties of nano hydroxyapatite for groundwater treatment: adsorption mechanism of Fe (II) and Mn (II). **RSC advances**, v. 6, p. 82244-82259, 2016.

TRAZZI, P.A.; HIGA, A. R.; DIECKOW, J.; MANGRICH, A. S.; HIGA, R. C. V. Biocarvão: realidade e potencial de uso no meio florestal. **Ciência Florestal**, v. 28, p. 875-887, 2018.

TRAN, H. N.; YOU, S-J.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; CHAO, H-P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88-116, 2017.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA Drinking Water Regulations and Contaminants. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sdwa/drinking-water-regulations-and-contaminants#Primary>> Acesso: 07 de março de 2023.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA Coal Mining Effluent Guidelines. Disponível em: <<https://www.ecfr.gov/current/title-40/chapter-I/subchapter-N/part-434>> Acesso: 07 de março de 2023.

VEIGA, P. A. S.; SCHULTZ, S.; MATOS, T. T. S.; FORNARI, M. R.; COSTA, T. G.; MEURER, L.; MANGRICH, A. S. Production of high-performance biochar using a simple and low-cost method: Optimization of pyrolysis parameters and evaluation for water treatment. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 148, p. 104823, 2020.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of Sanitary Engineering Division ASCE**, v. 89, p. 31- 59, 1963.

WICKHAM H. Ggplot2: Elegant Graphics for Data Analysis, 2016. Disponível em: <<https://ggplot2.tidyverse.org>> Acesso: 08 de março de 2023.

WICKHAM, H.; FRANÇOIS, R.; HENRY, L.; MÜLLER, K.; VAUGHAN, D., 2015. Disponível em: <<https://CRAN.R-project.org/package=dplyr>> Acesso: 08 de março de 2023.

WICKHAM, H.; HESTER, J.; BRYAN, J. Readr: Read Rectangular Text Data, 2022. Disponível em: <<https://CRAN.R-project.org/package=readr>> Acesso: 08 de março de 2023.

WILAMAS, A.; VINITNANTHARAT, S.; PINISAKUL, A. Manganese Adsorption onto Permanganate-Modified Bamboo Biochars from Groundwater. **Sustainability**, v.15, p. 6831, 2023.

WU, J.; YANG, J.; FENG, P.; HUANG, G.; XU, C.; LIN, B.; High-efficiency removal of dyes from wastewater by fully recycling litchi peel biochar. **Chemosphere**, v. 246, p. 125734, 2020.

YANG, L.; WU, Y.; WANG, Y.; AN, W.; JIE, J.; SUN, K., WANG, X. Effects of biochar addition on the abundance, speciation, availability, and leaching loss of soil phosphorus. **Science of the Total Environment**, v. 758, p. 143657, 2020.

YANKOVYCH, H.; NOVOSELTSEVA, V.; KOVALENKO, O.; BEHUNOVA, D. M.; KANUCHOVA, M.; VACLAVIKOVA, M.; MELNYK, I. New perception of Zn(II) and Mn(II) removal mechanism on sustainable sunflower biochar from alkaline batteries contaminated water. **Journal of Environmental Management**, v. 292, p. 112757, 2021.

ZHAO, X.; WANG, J.; WANG, S.; XING, G. Successive straw biochar application as a strategy to sequester carbon and improve fertility: A pot experiment with two rice/wheat rotations in paddy soil. **Plant and Soil**, v. 378, p. 279-294, 2014.

ZHAO, L.; ZHENG, W.; MAŠEK, O.; CHEN, X.; GU, B.; . SHARMA, B. K.; CAO, X. Roles of Phosphoric Acid in Biochar Formation: Synchronously Improving Carbon Retention and Sorption Capacity **Journal of Environmental Quality** v. 46, p. 393-401, 2017.

ZHAO, W.; REN, B.; HURSTHOUSE, A.; JIANG, F. The adsorption of Mn (II) by insolubilized humic acid. **Water Science and Technology**, v. 82, p. 747-758, 2020.

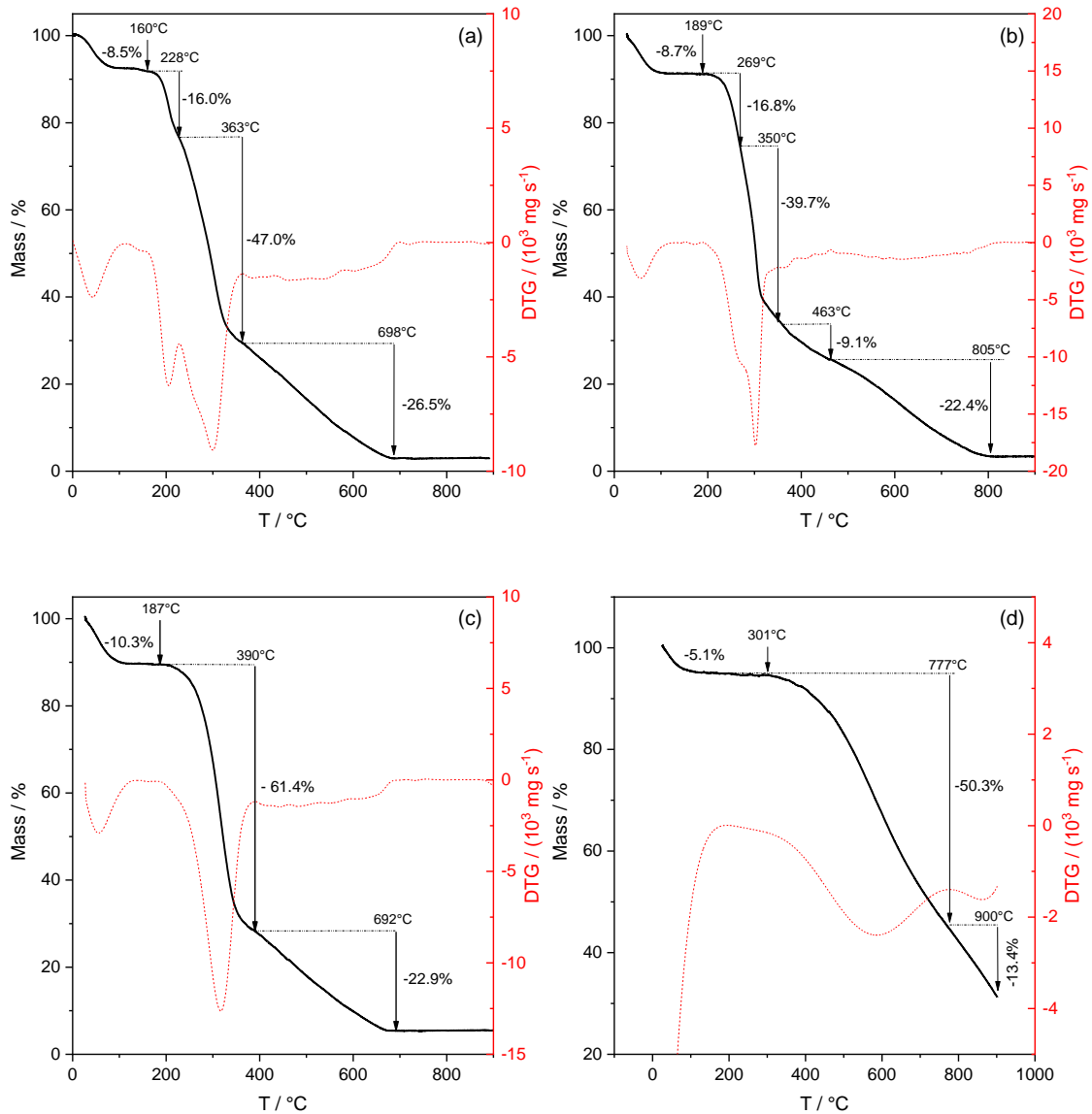
ZHU, S.; HO, S-H.; JIN, C.; DUAN, X.; WANG, S. Nanostructured manganese oxides: natural/artificial formation and their induced catalysis for wastewater remediation. **Environmental Science: Nano**, v. 7, p. 368-396, 2020.

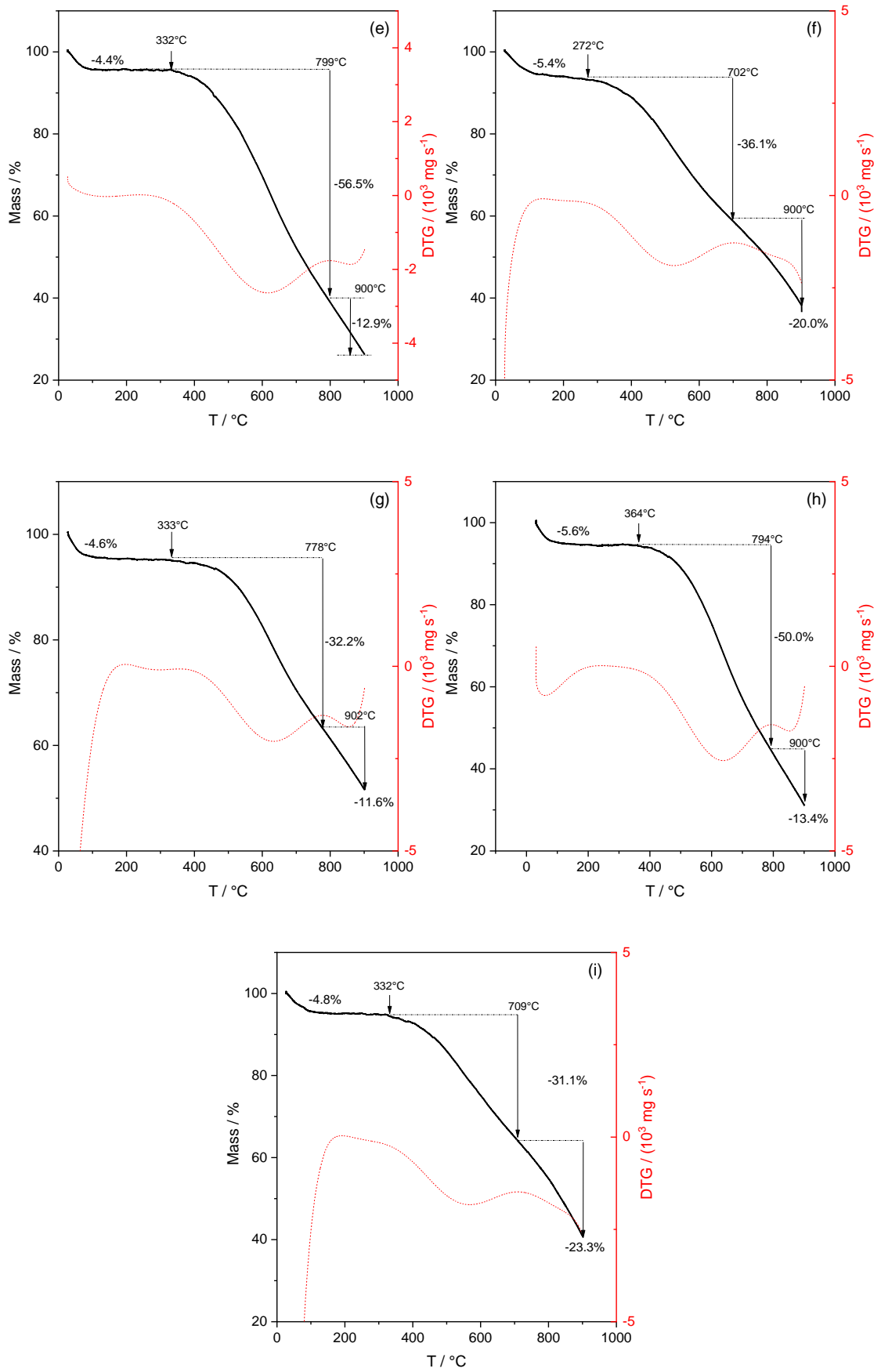


## Anexo A - TGA e DTG das biomassas e dos BC obtidos a 400 e 500 °C

A Figura 1A apresenta os estágios de perdas de massa dos materiais obtidos.

**Figura 1A.** Estágios de perda de massa para cada material avaliado. As temperaturas nas setas indicam o ponto de início ou fim do estágio de degradação. As temperaturas do estágio de perda de compostos de baixo peso molecular não são mostradas. (a) BST, (b) BTA, (c) BTB, (d) BC400ST, (e) BC400TA, (f) BC400TB, (g) BC500ST, (h) BC500TA, and (i) BC500TB.



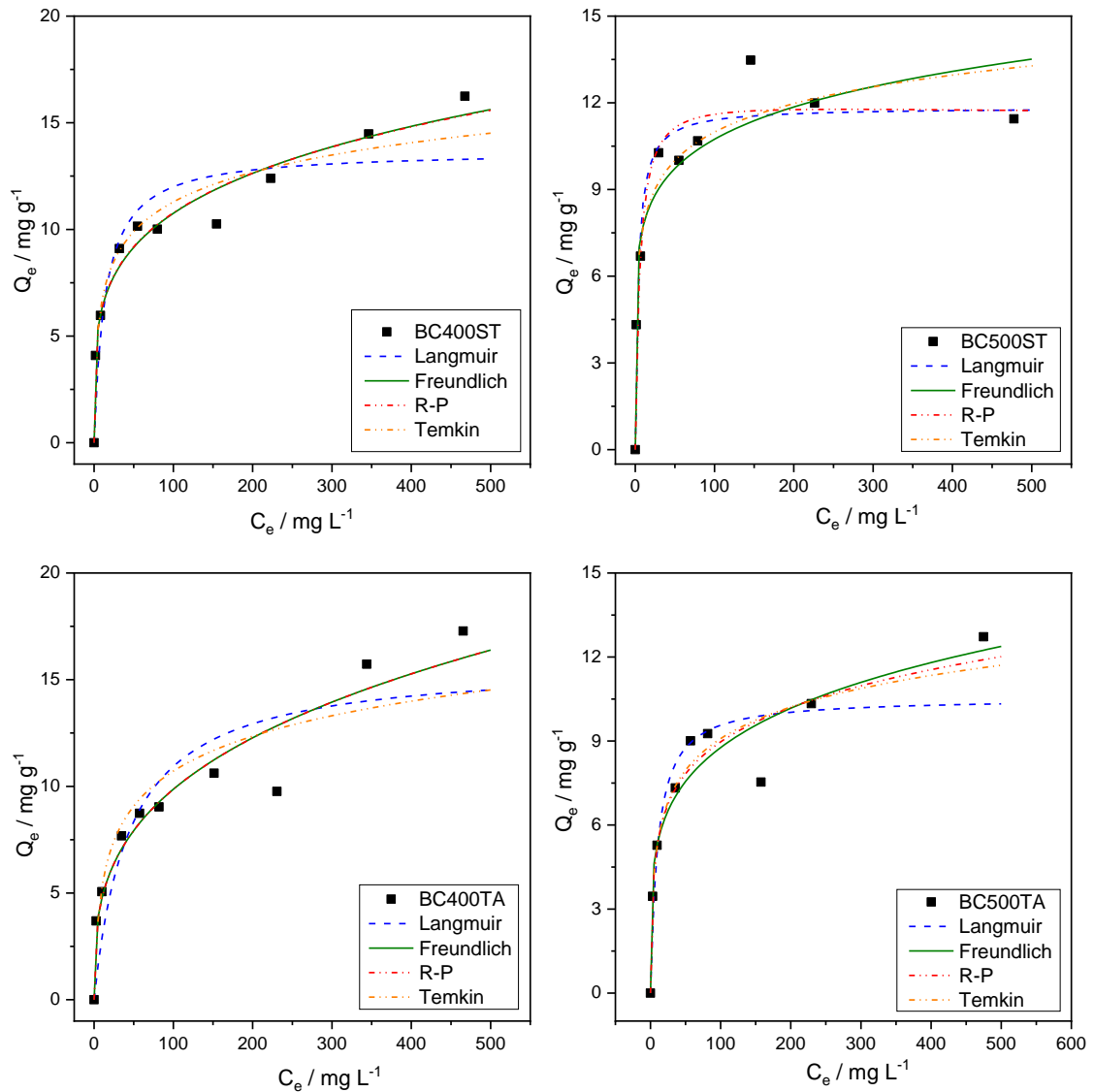


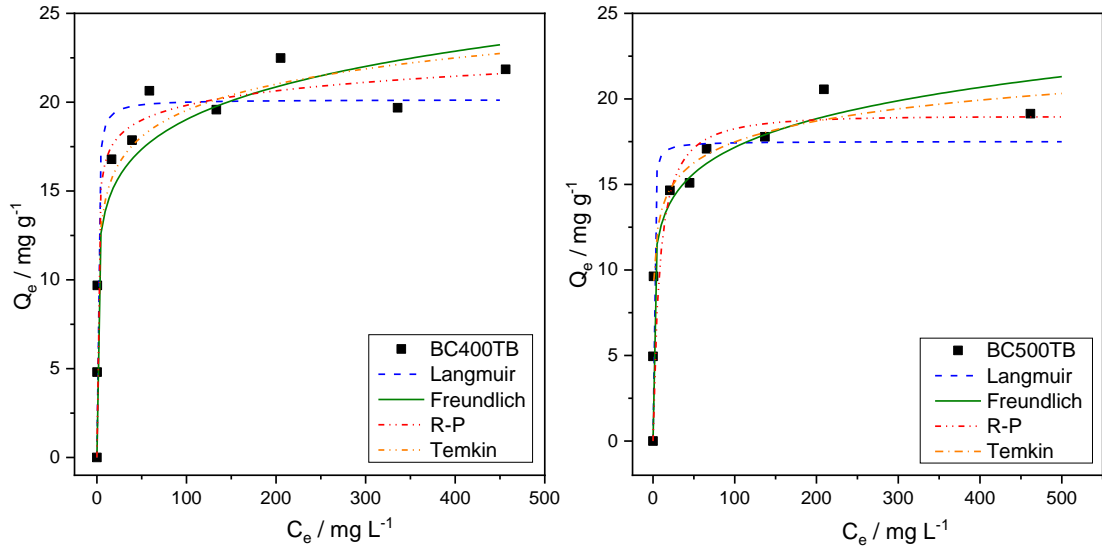
Da autora (2023).

## Anexo B - Ajuste dos modelos de isotermas de adsorção para os BC obtidos a 400 e 500 °C

A Figura 2B apresenta as curvas ajustadas pelos modelos de isotermas de adsorção para os materiais obtidos a 400 e 500 °C.

**Figura 2B.** Curvas ajustadas pelos modelos não lineares de Langmuir, Freundlich, R-P e Temkin. Faixa de concentração inicial de Mn(II) de 0 a 750 mg L<sup>-1</sup>, dosagem de biocarvão de 2,00 g L<sup>-1</sup>, 120 rpm e 25,0 °C, pH inicial ~ 6.





Da autora (2023).