

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE  
CAMPUS SOROCABA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA E  
MONITORAMENTO AMBIENTAL

LUANA MARIA TAVARES ROSA

**RESÍDUOS ORGÂNICOS NATURAIS E BIOCHARS: PRODUÇÃO DE  
MATERIAL COM ELEVADA CAPACIDADE ADSORTIVA POR METAIS  
POTENCIALMENTE TÓXICOS**

Sorocaba

2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE  
CAMPUS SOROCABA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA E  
MONITORAMENTO AMBIENTAL

LUANA MARIA TAVARES ROSA

**RESÍDUOS ORGÂNICOS NATURAIS E BIOCHARS: PRODUÇÃO DE  
MATERIAL COM ELEVADA CAPACIDADE ADSORTIVA POR METAIS  
POTENCIALMENTE TÓXICOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia e Monitoramento Ambiental da Universidade Federal de São Carlos, *Campus* Sorocaba, como requisito para a obtenção do título de Doutora em Biotecnologia e Monitoramento Ambiental.

Orientação: Profa. Dra. Luciana Camargo de Oliveira

Coorientação: Prof. Dr. Walter Ruggeri Waldman

Financiamento: CAPES

Sorocaba

2023

Tavares Rosa, Luana Maria

Resíduos orgânicos naturais e biochars : produção de material com elevada capacidade adsortiva por metais potencialmente tóxicos / Luana Maria Tavares Rosa -- 2023.  
109f.

Tese de Doutorado - Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba

Orientador (a): Luciana Camargo de Oliveira

Banca Examinadora: Luciana Camargo de Oliveira, Wander Gustavo Botero, Paulo Sergio Tonello, Luciane Pimenta Cruz Romão, Fabio Minoru Yamaji

Bibliografia

1. Química Ambiental. I. Tavares Rosa, Luana Maria. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano -  
CRB/8 6979



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade  
Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia e Monitoramento Ambiental

### **Folha de Aprovação**

---

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Luana Maria Tavares Rosa, realizada em 02/02/2023.

#### **Comissão Julgadora:**

Profa. Dra. Luciana Camargo de Oliveira (UFSCar)

Prof. Dr. Wander Gustavo Botero (UFAL)

Prof. Dr. Paulo Sergio Tonello (UNESP)

Profa. Dra. Luciane Pimenta Cruz Romão (UFS)

Prof. Dr. Fábio Minoru Yamaji (UFSCar)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia e Monitoramento Ambiental.

## AGRADECIMENTOS

*Gostaria de agradecer primeiramente a Deus por ter me guiado e me iluminado nessa caminhada.*

*À minha orientadora Profa. Dra. Luciana Camargo de Oliveira pelos ensinamentos e apoio ao longo dessa trajetória.*

*Ao meu coorientador Prof. Dr. Walter Ruggeri Waldman por todo o apoio e criatividade, que me inspiram sempre.*

*A Mônica Aparecida de Almeida por ter me ensinado tanto e mostrado da melhor forma o seu amor por tudo o que fez. Com saudades, mas sei que onde estiver está olhando por mim.*

*A minha vó Diva, que com seu jeitinho único fez de tudo por nós. Com saudades, mas sei que onde estiver está olhando por mim.*

*A minha família e especialmente aos meus pais Neusa e Antonio por serem minha fortaleza em todos os momentos.*

*Aos meus amigos de longa data e aos que essa caminhada me apresentou, meu muito obrigada por sempre serem meu apoio e me acolherem nos momentos em que eu mais precisava.*

*Aos Professores Dr. Wander Gustavo Botero e Fábio Minoru Yamaji e as Professoras Dra. Janaina Braga do Carmo e Elisabete Alves Pereira pela colaboração.*

*Aos técnicos administrativos e amigos Leonardo Machado Pitombo, Heidi Samantha Moraes Utsunomiya e Flávio Sampaio de Campos Rodrigues, sempre estavam dispostos a me ajudar em todos os momentos que precisei.*

*Ao Laboratório de Pesquisa em Metais e Matéria Orgânica Natural, pela oportunidade em desenvolver este projeto.*

*Ao Laboratório de Bioenergia e Materiais Lignocelulósicos, UFSCar - Sorocaba.*

*Ao Laboratório de Fertilidade do Solo, UFSCar - Sorocaba.*

*Ao Programa de Pós-graduação em Biotecnologia e Monitoramento Ambiental, UFSCar - Sorocaba.*

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

*A Universidade Federal de São Carlos (UFSCar - Sorocaba) pela infraestrutura.*

*E a cada pessoa que me acompanhou nessa jornada e que de alguma forma contribuiu para a realização do presente trabalho, meu muito obrigada.*

*"Que os nossos esforços desafiem as impossibilidades. Lembrai-vos que as grandes proezas da história foram conquistadas daquilo que parecia impossível..."*

Charles Chaplin

## RESUMO

ROSA, Luana Maria Tavares. Resíduos orgânicos naturais e biochars: produção de material com elevada capacidade adsorptiva por metais potencialmente tóxicos. 2023. 109f. Tese (Doutorado em Biotecnologia e Monitoramento Ambiental) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2023.

O gerenciamento de resíduos e o desenvolvimento de alternativas eficientes ambientalmente estão entre as questões mais abordadas atualmente. Para uma melhor compreensão das potencialidades de diferentes resíduos orgânicos naturais que nem sempre possuem aplicação específica, este trabalho aborda em três objetivos principais: realizar uma revisão sistemática da literatura para avaliar a distribuição de pesquisas realizadas com enfoque nas relações entre a conversão de resíduos orgânicos naturais em biochars e sua interação na adsorção de metais potencialmente tóxicos (MPT); caracterizar e avaliar a capacidade de adsorção de íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  por diferentes resíduos orgânicos naturais *in natura* e biochars; utilizar uma máquina de café expresso para a extração de substâncias húmicas (SH). A revisão realizada compreendeu o período de 2002 à 2022 nas bases Scopus e Google Acadêmico, seguido de simulações no VOSviewer. Os resíduos orgânicos naturais e biochars foram caracterizados quanto aos teores de matéria orgânica, metais totais e estruturalmente por técnicas espectroscópicas na região do infravermelho por transformada de Fourier, ressonância magnética nuclear e ordenada de difusão, análise termogravimétrica, espectrofotometria na região do ultravioleta visível, espectrometria de fluorescência, pH, pH<sub>pcz</sub>, estereomicroscopia e microscopia eletrônica de varredura com análise por espectroscopia de raios-X por dispersão em energia, os quais foram submetidos a ensaios de adsorção. A extração das SH utilizando máquina de café expresso foi comparada com as frações obtidas pela metodologia padrão descrita pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS). Os resultados da revisão demonstraram que houve um aprofundamento nos estudos voltados para as propriedades dos biochars provenientes de diferentes resíduos naturais, sendo selecionados 35 resíduos a partir dos quais foram verificadas quais condições experimentais favoreceram os processos de adsorção por MPT. A caracterização dos resíduos *in natura* e seus biochars possibilitou observar a heterogeneidade destes e as alterações estruturais após a pirólise, possibilitando um aumento da porosidade e área superficial que possivelmente favoreceram os ensaios de adsorção. Para os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  foram atingidas as capacidades de adsorção de  $3,8 \text{ mg g}^{-1}$  e de  $4,5 \text{ mg g}^{-1}$  em biochars de torta de filtro e serragem de eucalipto, respectivamente. A extração das SH utilizando a máquina de café possibilitou rendimentos de até 8,22% para as frações solúveis das SH e de 90,90% para a fração pouco solúvel, e de 15,57% para as frações solúveis das SH e 59,01% para a fração pouco solúvel das SH, utilizando a metodologia proposta pelo IHSS. Os resultados obtidos possibilitaram evidenciar o crescente avanço das pesquisas voltadas para a mitigação dos impactos causados pela disposição inadequada de resíduos orgânicos naturais, ressaltando as possibilidades de cada resíduo orgânico natural e seus biochars na retenção de MPT. Por fim, as extrações realizadas utilizando uma máquina de café expresso demonstraram ser uma alternativa viável para o fracionamento das SH, sendo capaz de contribuir para sua extração em microescala com aplicabilidades em estudos em escala laboratorial e em aplicações didáticas para o ensino das propriedades das SH.

Palavras-chave: Gerenciamento de resíduos. Cádmio. Chumbo. Adsorção. Pirólise. IHSS.

## ABSTRACT

ROSA, Luana Maria Tavares. Natural organic residue and biochars: production of material with high adsorption capacity for potentially toxic metals. 2023. 109p. Thesis (PhD in Biotechnology and Environmental Monitoring) - Federal University of São Carlos, Sorocaba, 2023.

Waste management and the development of environmentally efficient alternatives are among the most discussed issues today. For a better understanding of the potential of different natural organic residues that do not always have a specific application, this work addresses three main objectives: to carry out a systematic review of the literature to evaluate the distribution of research carried out with a focus on the relationships between the conversion of natural organic residues in biochars and their interaction in the adsorption of potentially toxic metals (PTM); characterize and evaluate the adsorption capacity of  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  ions by different natural organic residues in natura and biochars; use an espresso coffee machine to extract humic substances (HS). The review carried out covered the period from 2002 to 2022 in the Scopus and Google Scholar databases, followed by simulations in VOSviewer. The natural organic residues and biochars were characterized in terms of organic matter, total metals and structurally by spectroscopic techniques in the infrared region by Fourier transform, nuclear magnetic resonance and diffusion ordinate, thermogravimetric analysis, spectrophotometry in the visible ultraviolet region, spectrometry fluorescence, pH, pHzpc, stereomicroscopy and scanning electron microscopy with energy dispersion X-ray spectroscopy analysis, which were submitted to adsorption tests. The HS extraction using an espresso machine was compared with the fractions obtained by the standard methodology described by the International Society of Humic Substances (IHSS). The results of the review showed that there was a deepening in the studies focused on the properties of biochars from different natural residues, with 35 residues being selected from which the experimental conditions favored the adsorption processes by PTM were verified. The characterization of in natura residues and their biochars made it possible to observe their heterogeneity and structural alterations after pyrolysis, allowing an increase in porosity and surface area that possibly favored the adsorption tests. For  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  ions, adsorption capacities of  $3.8 \text{ mg g}^{-1}$  and  $4.5 \text{ mg g}^{-1}$  were achieved in filter cake and eucalyptus sawdust biochars, respectively. The extraction of HS using the coffee machine allowed yields of up to 8.22% for the soluble fractions of HS and 90.90% for the poorly soluble fraction, and 15.57% for the soluble fractions of HS and 59, 01% for the poorly soluble fraction of HS, using the methodology proposed by the IHSS. The results obtained made it possible to highlight the growing progress of research aimed at mitigating the impacts caused by the inadequate disposal of natural organic waste, highlighting the possibilities of each natural organic waste and its biochars in the retention of PTM. Finally, the extractions carried out using an espresso coffee machine proved to be a viable alternative for the fractionation of HS, being able to contribute to its microscale extraction with applicability in studies on a laboratory scale and in didactic applications for teaching the properties of HS.

Keywords: Waste management. Cadmium. Lead. Adsorption. Pyrolysis. IHSS.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Mapa bibliométrico agrupando o número de publicações por áreas de ocorrência a partir da distribuição dos estudos realizados no período de 2002 a 2022.....	19
<b>Figura 2</b> – Avaliação do número de estudos envolvendo resíduos de fontes naturais para produção e aplicação de biochar a partir da distribuição dos estudos utilizando “ <i>biochar</i> ” e “ <i>biowaste</i> ”, “ <i>biochar</i> ” e “ <i>organic waste</i> ” e “ <i>biochar</i> ” e “ <i>waste</i> ”, como palavras-chave.....	20
<b>Figura 3</b> – Mapa bibliométrico das pesquisas agrupando o número de publicações por áreas de ocorrência utilizando “ <i>inorganic pollutants</i> ” e “ <i>inorganic pollutants</i> ” e “ <i>biochar</i> ”, como palavras-chave.....	21
<b>Figura 4</b> – Mapa bibliométrico das pesquisas agrupando o número de publicações por áreas de ocorrência utilizando “ <i>biochar</i> ” e “ <i>heavy metals</i> ”, “ <i>biochar</i> ” e “ <i>potentially toxic elements</i> ” e “ <i>biochar</i> ” e “ <i>potentially toxic metals</i> ”, como palavras-chave.....	22
<b>Figura 5</b> – Distribuição de MPT em compartimentos ambientais e suscetibilidade de cada compartimento ambiental à mobilidade de MPT de diferentes fontes.....	23
<b>Figura 6</b> – Distribuição das principais pesquisas sobre resíduos orgânicos naturais no mundo. Mapeamento de potenciais fontes de resíduos orgânicos naturais no mundo e aplicações na remoção de metais potencialmente tóxicos.....	30
<b>Figura 7</b> – Amostras iniciais. (A) Solo; (B) Torta de filtro; (C) Serragem de eucalipto.....	45
<b>Figura 8</b> – Reatores empregados para o preparo dos biochars. (A) Aço inox; (B) Cadinho de Porcelana.....	47
<b>Figura 9</b> – Elementos quantificados presentes nas amostras de solo, RMON, TF e SE.....	60
<b>Figura 10</b> – Espectros na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das amostras dos resíduos <i>in natura</i> : RMON, SE e TF.....	62
<b>Figura 11</b> – Espectros na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das amostras dos biochars de SE e TF obtidos em cadinhos de porcelana e reator de aço inox.....	63
<b>Figura 12</b> – Curvas obtidas pela análise termogravimétrica TG e DTG das amostras sob atmosfera inerte de N <sub>2</sub> (A e B).....	66
<b>Figura 13</b> – Curvas obtidas pela análise termogravimétrica TG e DTG das amostras sob atmosfera de ar sintético (A e B).....	66
<b>Figura 14</b> – Relação entre o ponto de carga zero (pH <sub>pcz</sub> ) encontrado a partir das superfícies das amostras de RMON, SE, TF, BSEP, BTFP, BSEA e BTFA, a partir da ΔpH em função do pH inicial.....	72

<b>Figura 15</b> – Estereomicroscopias das amostras de RMON (A), SE (B), TF (C), BSEP (D), BTFP (E), BSEA (F), BTFA (G).....	73
<b>Figura 16</b> – Micrografias das amostras de RMON (A), SE (B) e TF (C).....	74
<b>Figura 17</b> – Micrografias das amostras de BSEP (A) e BSEA (B).....	75
<b>Figura 18</b> – Micrografias das amostras de BTFP (A) e BTFA (B).....	75
<b>Figura 19</b> – Distribuição química das espécies de Cd em função da variação dos valores de pH.....	76
<b>Figura 20</b> – Distribuição química das espécies de Pb em função da variação dos valores de pH.....	77
<b>Figura 21</b> – Distribuição das espécies químicas de Cd <sup>2+</sup> e Pb <sup>2+</sup> em função da variação dos valores de pH.....	78
<b>Figura 22</b> – Influência do tempo de contato na adsorção de Cd <sup>2+</sup> pelos diferentes resíduos orgânicos naturais e biochars.....	79
<b>Figura 23</b> – Influência do tempo de contato na adsorção de íons Pb <sup>2+</sup> pelos diferentes resíduos orgânicos naturais e biochars.....	79
<b>Figura 24</b> – Capacidade de adsorção de íons Cd <sup>2+</sup> pelos diferentes resíduos orgânicos naturais e biochars.....	81
<b>Figura 25</b> – Capacidade de adsorção de íons Pb <sup>2+</sup> pelos diferentes resíduos orgânicos naturais e biochars.....	81
<b>Figura 26</b> – Ensaio de adsorção proporção solo/adsorvente 0,5:1 (m/m).....	85
<b>Figura 27</b> – Ensaio de adsorção proporção solo/adsorvente 1:0,5 (m/m).....	86
<b>Figura 28</b> – Preparo da amostra de solo e extração das SH utilizando máquina de café expresso.....	101

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Comparação da taxa de remoção de MPT em diferentes biochars provenientes de resíduos orgânicos naturais.....	26
<b>Tabela 2</b> – Nomenclatura e descrição das amostras utilizadas. ....	47
<b>Tabela 3</b> – Descrição dos elementos determinados, linhas de emissão e seus respectivos limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) para as amostras de solo, RMON, TF e SE.....	49
<b>Tabela 4</b> – Descrição dos elementos determinados, linhas de emissão e seus respectivos limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) para a amostra de solo.....	56
<b>Tabela 5</b> – Materiais e condições empregadas para a obtenção de biochar a partir de resíduos orgânicos naturais.....	58
<b>Tabela 6</b> – Caracterizações das amostras quanto aos teores de matéria orgânica e cinzas das amostras de solo, RMON, TF e SE.....	59
<b>Tabela 7</b> – Grupos funcionais associados aos espectros na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das amostras de RMON, SE, TF e biochars de SE e TF.....	64
<b>Tabela 8</b> – Razão das absorvâncias $E_4/E_6$ das amostras de solo e RMON.....	67
<b>Tabela 9</b> – Coeficiente de difusão para as classes de compostos presentes na estrutura das amostras. Condições: 17,500 mg em 0,50 mililitros de $D_2O$ , das amostras de RMON, SE, TF e biochars de SE e TF .....	68
<b>Tabela 10</b> – Parâmetros dos espectros de fluorescência para as amostras de RMON, SE, TF e biochars a partir da fluorescência sincronizada em 470 e 360 nm.....	69
<b>Tabela 11</b> – Valores de pH das para as amostras de RMON, SE, TF, BSEP, BTFP, BSEA e BTFA.....	71
<b>Tabela 12</b> – Ponto de carga zero encontrado a partir das superfícies das amostras de RMON, SE, TF, BSEP, BTFP, BSEA e BTFA.....	72
<b>Tabela 13</b> – Parâmetros cinéticos de adsorção dos íons $Cd^{2+}$ e $Pb^{2+}$ para as amostras de RMON, SE, TF, BSEP, BTFP, BSEA e BTFA.....	83
<b>Tabela 14</b> – Concentração dos metais quantificados em $mg\ kg^{-1}$ na amostra de solo.....	84
<b>Tabela 15</b> – Identificação e procedimentos experimentais utilizados para a extração das frações das SH utilizando uma máquina de café expresso.....	100

<b>Tabela 16</b> – Rendimento das extrações das SH por meio da utilização da máquina de café expresso em diferentes temperaturas comparando com a metodologia de extração mais utilizada pelos pesquisadores da área de acordo com o IHSS.....	103
<b>Tabela 17</b> – Valores de pH obtidos por meio da utilização da máquina de café expresso em diferentes temperaturas comparando com a metodologia de extração mais utilizada pelos pesquisadores da área de acordo com o IHSS.....	104
<b>Tabela 18</b> – Razão das absorvâncias $E_4/E_6$ da amostra de solo inicial e das amostras obtidas por meio da utilização da máquina de café expresso em diferentes temperaturas comparando com a metodologia de extração mais utilizada pelos pesquisadores da área de acordo com o IHSS.....	105

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AF	Ácidos fúlvicos ( <i>Fulvic acids</i> )
AH	Ácidos húmicos ( <i>Humic acids</i> )
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
DOSY	Espectroscopia ordenada de difusão
EDS	Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
IHSS	International Humic Substances Society
INPI	Instituto Nacional da Propriedade Intelectual
MON	Matéria orgânica natural
MP-AES	Espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas
MPT	Metais potencialmente tóxicos
pH <sub>pcz</sub>	pH do ponto de carga zero
RMN	Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear
RMON	Resíduo da extração alcalina de matéria orgânica natural
SE	Serragem de eucalipto
SH	Substâncias húmicas ( <i>Humic substances</i> )
TGA	Análise termogravimétrica
TF	Torta de filtro
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
UV-VIS	Espectrofotometria na região do ultravioleta visível
WHO	World Health Organization

## SUMÁRIO

<b>APRESENTAÇÃO DO TRABALHO.....</b>	<b>14</b>
<b>CAPÍTULO 1</b>	
<b>ADSORÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS POR BIOCHARS: INFLUÊNCIA EM COMPARTIMENTOS AMBIENTAIS.....</b>	<b>15</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>15</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>16</b>
<b>2 AVANÇOS NO CONTEXTO GLOBAL.....</b>	<b>18</b>
2.1. BIOCHAR A PARTIR DE RESÍDUOS ORGÂNICOS NATURAIS.....	18
2.2. COMPARTIMENTOS AMBIENTAIS E METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS..	23
2.3 FONTES DE RESÍDUOS ORGÂNICOS NATURAIS.....	25
2.4 APLICAÇÃO DE BIOCHAR PARA O TRATAMENTO DE DIFERENTES COMPARTIMENTOS AMBIENTAIS SOB A PRESENÇA DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS.....	26
<b>3 CONCLUSÃO.....</b>	<b>31</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>32</b>
<b>CAPÍTULO 2</b>	
<b>RESÍDUOS ORGÂNICOS NATURAIS E BIOCHARS PROMISSORES NA RETENÇÃO DE ÍONS CÁDMIO E CHUMBO.....</b>	<b>40</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>40</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>41</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>44</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	44
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	44
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>45</b>
3.1 COLETA DAS AMOSTRAS.....	45
3.2 TRATAMENTO DAS AMOSTRAS PARA OBTENÇÃO DOS RESÍDUOS.....	46
<b>3.2.1 Resíduo de MON.....</b>	<b>46</b>
<b>3.2.2 Torta de filtro.....</b>	<b>46</b>
<b>3.2.3 Serragem de eucalipto.....</b>	<b>46</b>
3.3 OBTENÇÃO DO BIOCHAR.....	46
3.4 IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	47

3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	48
3.5.1 Determinação do teor de matéria orgânica e cinzas.....	48
3.5.2 Determinação de metais totais nas amostras de resíduos orgânicos naturais.....	48
3.5.3 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	50
3.5.4 Análise Termogravimétrica (TG) .....	50
3.5.5 Espectrofotometria na região do ultravioleta visível (UV-VIS) .....	50
3.5.6 Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (RMN <sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C) e Espectroscopia ordenada de difusão (DOSY).....	51
3.5.7 Espectrometria de Fluorescência.....	51
3.5.8 pH e pH do ponto de carga zero (pH <sub>pcz</sub> ).....	52
3.5.9 Estereomicroscopia e microscopia eletrônica de varredura com análise por espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS).....	52
3.6 ESTUDOS DE ADSORÇÃO.....	53
3.6.1 Especificação com Visual MINTEQ.....	53
3.6.2 Estudo cinético da interação entre as amostras de resíduos orgânicos naturais por íons cádmio/chumbo.....	53
3.6.3 Modelos cinéticos de adsorção.....	55
3.6.4 Aplicação de RMON e BTFA na retenção de metais em solo contaminado.....	55
3.6.4.1 Determinação das concentrações de metais totais na amostra de solo.....	56
3.6.3.2 Ensaio de adsorção.....	56
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
4.1 OTIMIZAÇÃO DA OBTENÇÃO DE BIOCHAR.....	57
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	59
4.2.1 Determinação do teor de matéria orgânica e cinzas.....	59
4.2.2 Determinação das concentrações de metais totais.....	59
4.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	61
4.2.4 Análise Termogravimétrica (TG).....	64
4.2.5 Espectrofotometria na região do ultravioleta visível (UV-VIS).....	67
4.2.6 Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (RMN <sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C) e Espectroscopia ordenada de difusão (DOSY).....	68

<b>4.2.7 Espectrometria de Fluorescência.....</b>	<b>69</b>
<b>4.2.8 pH e pH do ponto de carga zero (pH<sub>pcz</sub>).....</b>	<b>70</b>
<b>4.2.9 Estereomicroscopia e microscopia eletrônica de varredura com análise por espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS).....</b>	<b>73</b>
<b>4.3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO.....</b>	<b>76</b>
<b>4.3.1 Especação com Visual MINTEQ.....</b>	<b>78</b>
<b>4.3.2 Estudo cinético da interação entre íons cádmio/chumbo pelas amostras de resíduos orgânicos naturais e biochars .....</b>	<b>78</b>
<b>4.3.3 Modelos cinéticos de adsorção.....</b>	<b>82</b>
<b>4.3.4 Aplicação de resíduos orgânicos naturais na retenção de metais em solo contaminado.....</b>	<b>84</b>
4.3.4.1 Determinação das concentrações de metais totais na amostra de solo.....	84
4.3.4.2 Ensaios de adsorção.....	84
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>87</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>88</b>
<b>CAPÍTULO 3</b>	
<b>MECANISMOS ALTERNATIVOS PARA A EXTRAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS: UTILIZAÇÃO DE MÁQUINA DE CAFÉ EXPRESSO.....</b>	<b>96</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>96</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>97</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>98</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	98
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	98
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>98</b>
3.1 AMOSTRA DE SOLO.....	98
3.2 MONTAGEM DAS CÁPSULAS E EXTRAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS....	99
3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	102
<b>3.3.1 Determinação de pH.....</b>	<b>102</b>
<b>3.3.2 Espectrofotometria na região do ultravioleta visível (UV-VIS).....</b>	<b>102</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>102</b>
4.1 RENDIMENTO DAS EXTRAÇÕES.....	102
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	103
<b>4.2.1 Determinação do pH.....</b>	<b>103</b>

<b>4.2.2 Espectrofotometria na região do ultravioleta visível (UV-VIS).....</b>	<b>104</b>
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>106</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>107</b>
<b>CONCLUSÃO GERAL.....</b>	<b>109</b>

## APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

O desenvolvimento desta Tese se baseou na integração de diferentes abordagens relacionadas a busca por alternativas capazes de atuar como aliadas em processos de remediação de solos e águas contaminadas por metais potencialmente tóxicos (MPT). A Tese está apresentada em três Capítulos que buscam contextualizar a abrangência das pesquisas voltadas para a remediação e minimização de impactos ambientais ocasionados pela disposição inadequada de MPT no ambiente.

No primeiro Capítulo, foi realizada uma revisão sistemática da literatura com o objetivo de compreender a distribuição e evolução de pesquisas realizadas, tendo por enfoque a utilização de resíduos orgânicos naturais como potenciais adsorventes para a remediação de diferentes compartimentos ambientais. Neste contexto, buscou-se evidenciar as propriedades de biochars obtidos a partir de resíduos orgânicos naturais para a retenção de MPT.

No segundo Capítulo, foi abordada a caracterização e aplicação de diferentes resíduos orgânicos naturais que se encontram disponíveis em abundância na matriz produtiva brasileira, para a retenção de íons cádmio ( $Cd^{2+}$ ) e chumbo ( $Pb^{2+}$ ). Os estudos de adsorção, possibilitaram determinar e comparar as capacidades adsorptivas de amostras de resíduos orgânicos naturais quando utilizados em sua forma *in natura* e na forma de biochars, sendo estes obtidos a partir da conversão da biomassa em biochars.

Por fim, no terceiro Capítulo, foi abordada a utilização de uma máquina de café expresso como uma alternativa para a extração de substâncias húmicas (SH). De modo a possibilitar a extração do resíduo da extração alcalina de matéria orgânica natural (RMON) em microescala, favorecendo estudos voltados para a extração de RMON em escala laboratorial e em aplicações didáticas para o ensino das propriedades do RMON de forma rápida e simples.

## **CAPÍTULO 1**

# **ADSORÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS POR BIOCHARS: INFLUÊNCIA EM COMPARTIMENTOS AMBIENTAIS**

### **RESUMO**

O desenvolvimento de alternativas para a minimização de impactos ambientais tem se mostrado cada vez mais relevantes, principalmente para o setor agroindustrial, o qual se destaca por ser um dos setores responsáveis pelo grande aporte de resíduos orgânicos naturais gerados mundialmente e que nem sempre possuem aplicação específica. Assim, neste contexto foi realizada uma revisão sistemática da literatura com o objetivo de compreender a distribuição das pesquisas realizadas recentemente, buscando evidenciar as relações entre a conversão de resíduos orgânicos naturais em biochars e como estas vêm influenciado no gerenciamento de resíduos. Para isso a metodologia utilizada se baseou no levantamento de dados nas bases de dados Scopus e Google Acadêmico, compreendendo o período de 2002 a 2022, utilizando palavras-chave que estivessem presentes em artigos de pesquisa, artigos de revisão, capítulos de livros e artigos de congresso. Após a coleta de dados, foram conduzidas simulações utilizando o software VOSviewer para que fosse possível agrupar as publicações por áreas de ocorrência dos estudos realizados e avaliar o número de estudos envolvendo a utilização de resíduos de fontes naturais para produção e aplicação de biochars. Com base nos resultados obtidos foi possível observar um aprofundamento nos estudos voltados para a compreensão das propriedades dos biochars provenientes de diferentes resíduos naturais, de modo a correlacionar quais os biochars mais aplicáveis para cada compartimento ambiental. Conjuntamente foi possível comparar a taxa de remoção de MPT em diferentes biochars provenientes de 35 resíduos que foram selecionados para este estudo, a partir dos quais foram verificadas quais condições experimentais favoreceram os processos de adsorção. Por fim, a revisão sistemática da literatura possibilitou ressaltar contribuições significativas de cada pesquisa e elencar quais os biochars mais aplicáveis à determinada condição ambiental.

Palavras-chave: Revisão sistemática da literatura. VOSviewer. Compartimentos ambientais. Agroindustrial.

## 1 INTRODUÇÃO

Os danos ambientais ocasionados nos diferentes compartimentos ambientais estão cada vez mais evidentes ao longo dos anos, sendo estes desencadeados principalmente pela intensa geração e disposição inadequada de resíduos, o que têm promovido a busca por alternativas que possam atuar no tratamento, redução e reutilização destes (GIANNETTI et al., 2020).

Os diferentes compartimentos ambientais que incluem solo, subsolo, sedimentos, águas superficiais, águas subterrâneas, ar e biota podem ser afetados principalmente por mecanismos de transporte e destinação de contaminantes no ambiente (DUURSMA; CARROLL, 1996). O que ressalta, a importância do desenvolvimento e implementação de medidas que possam reverter o cenário atual, o qual apresenta uma redução, principalmente dos recursos hídricos (água doce), em aproximadamente 20% nas últimas décadas (FAO, 2020).

Dados obtidos pelo Waste Atlas (<http://www.atlas.d-waste.com>) estimam que são gerados anualmente mais de 1,9 bilhão de toneladas de resíduos sólidos municipais ao redor do mundo e que aproximadamente 30% dos resíduos gerados não apresentam um sistema de coleta adequado (WASTE ATLAS, 2021). Países como Estados Unidos, China, Índia, Brasil e Indonésia se destacam como os países que mais geram resíduos sólidos no mundo (IPEA, 2021; LIIKANEN et al., 2018; WASTE ATLAS, 2021).

Nos últimos anos, pesquisas têm apontado os danos que a exposição frequente a determinados contaminantes presentes nos resíduos sólidos têm ocasionado. Dentre os contaminantes mais abundantes, os metais potencialmente tóxicos (MPT) se destacam, principalmente devido aos impactos que estes podem ocasionar em diferentes compartimentos ambientais, sendo assim, um dos grandes desafios para o controle de qualidade de água potável utilizada para abastecimento da população mundial (CHOWDHURY et al., 2016; DEFARGE; VENDÔMOIS; SÉRALINI, 2018).

A presença de MPT acima dos valores aceitáveis no ambiente, pode estar diretamente relacionado ao aumento de resíduos sólidos gerados, os quais muitas vezes são resultantes de práticas agrícolas insustentáveis, aumento populacional, práticas industriais inadequadas, atividades relacionadas a mineração, desastres ambientais, e outras fontes que não seguem os ciclos naturais de formação desses elementos (GEORGESCU et al., 2011; WUANA; OKIEIMEN, 2011).

Apesar da essencialidade de alguns metais para a vida biológica, elementos como alumínio (Al), arsênio (As), bário (Ba), cádmio (Cd), cromo (Cr), cobalto (Co), cobre (Cu),

ferro (Fe), chumbo (Pb), manganês (Mn), molibdênio (Mo), mercúrio (Hg), níquel (Ni), vanádio (V) e zinco (Zn), encontrados naturalmente no ambiente, podem se tornar tóxicos dependendo de sua concentração e tempo de exposição, ocasionando uma série de distúrbios nos organismos, tais como atividades carcinogênicas, mutagênicas, mentais, cardiovasculares, entre outros (CARVALHO; BOTERO; OLIVEIRA, 2022; FU; XI, 2020; PAZ et al., 2019; POURRET; HURSTHOUSE, 2019; SHABBIR et al., 2020; SHARAFI et al., 2019).

A elevada disponibilidade de MPT no ambiente pode apresentar ciclos cumulativos tanto em plantas quanto em animais, capazes de promover alterações em toda a cadeia trófica (PAZ et al., 2019; XU et al., 2018b). De modo que, o contato excessivo com esses compostos pode levar à formação de complexos capazes de se depositar em órgãos específicos levando a substituição de outros elementos essenciais aos organismos vivos, ocasionando um desequilíbrio, e uma série de falhas comportamentais no desenvolvimento biológico (FU; XI, 2020).

A exposição infantil, por exemplo, à altos níveis de Pb pode levar ao aparecimento de alterações cognitivas associadas à integridade estrutural do cérebro, no qual 94% das crianças testadas apresentaram níveis de Pb acima do valor de referência de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  (REUBEN et al., 2020).

Assim, a destinação correta de resíduos em conjunto com a minimização dos possíveis impactos que estes podem ocasionar ao ambiente vêm a fortalecer o desenvolvimento de materiais sustentáveis de fontes renováveis que sejam capazes de contribuir para a recuperação de áreas degradadas ao mesmo tempo que proporcionam a estabilização de metais que estão acima dos valores referência (QIN et al., 2021).

Dentre as abordagens de materiais capazes de mitigar os impactos causados pela alta disponibilidade de MPT no ambiente, a utilização de resíduos orgânicos naturais oriundos de atividades agroindustriais para a obtenção de biochars, têm alcançado visibilidade (LU et al., 2017; MOHAMED et al., 2017; SOUZA et al., 2019; ZHANG et al., 2016).

A produção de biochars a partir de resíduos orgânicos naturais, têm se mostrado como uma alternativa, uma vez que são capazes de elevar os teores de carbono orgânico do solo, elevar a atividade biológica, melhorar a capacidade de troca catiônica, aumentar a fertilidade do solo, favorecer a retenção de água e nutrientes, remover compostos tóxicos, melhorar a resistência de plantas à doenças, entre outros (ANTO et al., 2021; ARFAOUI; IBRAHIMI; TRABELSI, 2019; PARTHASARATHY et al., 2022; SPANU et al., 2020).

O uso de biochars provenientes de resíduos orgânicos naturais pode ser uma alternativa ambientalmente favorável em diferentes cenários, considerando que algumas

tecnologias só podem ser aplicadas em países desenvolvidos devido aos altos custos de obtenção e aplicação, possibilitando a obtenção de um produto com valor agregado capaz de reduzir o descarte de resíduos sólidos agroindustriais (HIGASHIKAWA et al., 2016; MUHAMMAD et al., 2020).

Nos últimos anos, pesquisas com enfoque na obtenção de biochars a partir de resíduos naturais, seja para fins de remediação ambiental ou aplicação agrícola, têm se destacado (ANTO et al., 2021; GUO et al., 2020; HIGASHIKAWA et al., 2016; LATA et al., 2019; LU et al., 2017; PARK et al., 2019; PUGLLA et al., 2020; YRJÄLÄ; RAMAKRISHNAN; SALO, 2022).

Neste contexto, esta revisão sistemática da literatura aborda os avanços e a distribuição das pesquisas desenvolvidas na área, estabelecendo conexões entre diferentes resíduos orgânicos naturais disponíveis ao redor do mundo e suas aplicações na produção de biochars capazes de adsorver com MPT.

## **2 AVANÇOS NO CONTEXTO GLOBAL**

### **2.1. BIOCHAR A PARTIR DE RESÍDUOS ORGÂNICOS NATURAIS**

Para que fosse possível compreender a distribuição das pesquisas recentes relacionadas à aplicação de resíduos orgânicos naturais, foram realizadas simulações usando o software VOSviewer (<https://www.vosviewer.com>).

Os dados aplicados nessas simulações foram inicialmente coletados na base de dados Scopus ([www.scopus.com](http://www.scopus.com)), destacando os últimos 20 anos nesta pesquisa (2002 – 2022). Para isso, considerou-se o panorama do uso de resíduos orgânicos naturais que são comumente descartados e estão disponíveis em grandes quantidades.

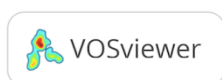
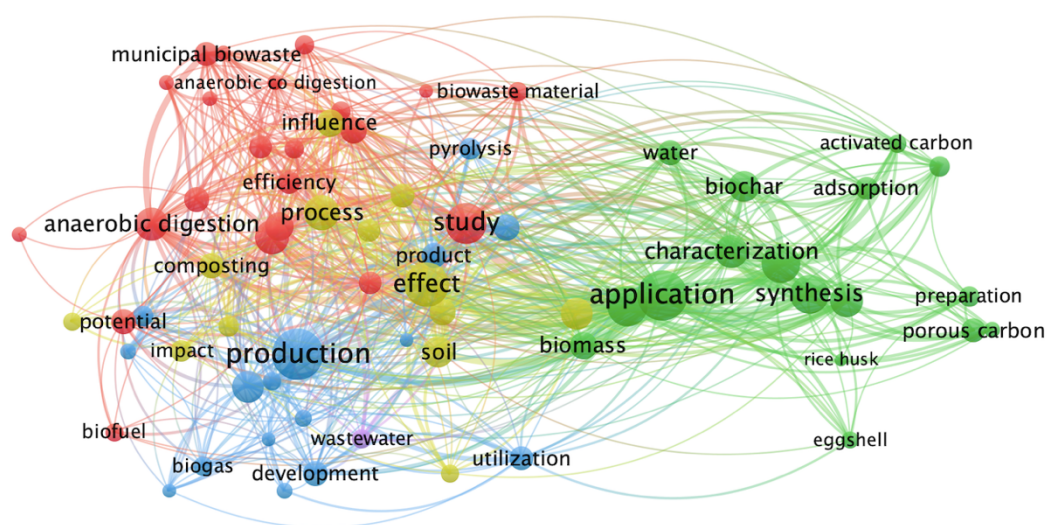
No software VOSviewer foi realizada a simulação de informações relevantes sobre o mapeamento bibliométrico da frequência dos termos e palavras-chave utilizados. Com base no período especificado, os resultados incluíram artigos de pesquisa, artigos de revisão, capítulos de livros e artigos de congresso.

A metodologia de revisão sistemática da literatura, se baseou na análise bibliométrica dos dados coletados na base de dados Scopus, investigando as publicações científicas de estudos da utilização de resíduos orgânicos naturais no período de 2002 – 2022. Ao todo foram encontrados 2.747 documentos que envolvem as respectivas palavras-chave “*biowaste*” (2.542), “*biowaste*” e “*biochar*” (161), e “*biowaste*” e “*biochar*” e “*adsorption*” (44).

Após as simulações com o software VOSviewer, os resultados da análise bibliométrica foram agrupados em 5 clusters considerando os 69 tópicos abordados, totalizando 841 links

entre os tópicos (Figura 1). Cada cluster foi distribuído pela respectiva cor e tamanho, conectados pelas linhas entre os círculos. Nesse contexto, foi possível evidenciar as principais pesquisas relacionadas ao processo de desenvolvimento e produção envolvendo resíduos orgânicos naturais (cluster azul), potenciais aplicações para os resíduos (cluster vermelho), processos e impactos ambientais (cluster amarelo), tratamento de efluentes (cluster roxo), efeitos da aplicação de resíduos orgânicos naturais (cluster verde).

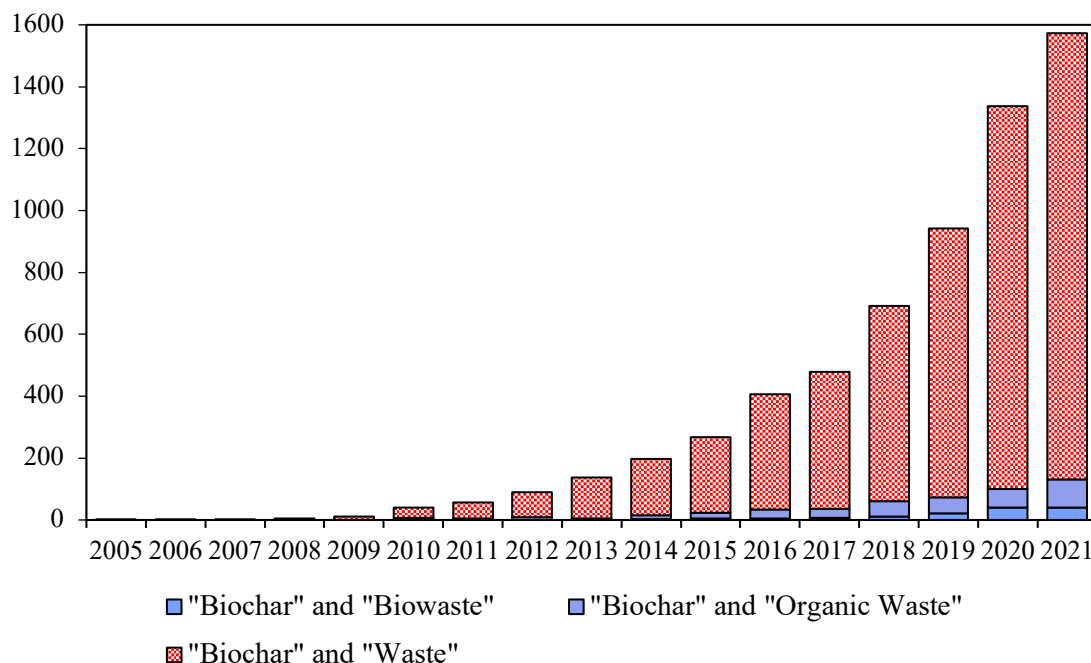
**Figura 1** – Mapa bibliométrico agrupando o número de publicações por áreas de ocorrência a partir da distribuição dos estudos realizados no período de 2002 a 2022.



Fonte: Elaboração própria com base em dados coletados na base de dados Scopus utilizando o software VOSviewer, março de 2022.

Com base na simulação do VOSviewer relacionada à aplicação de resíduos orgânicos naturais, foram realizadas pesquisas aprofundadas na base de dados Scopus para avaliar a evolução das publicações ao longo dos anos envolvendo a aplicação de biochars a partir de resíduos orgânicos naturais no mundo. Ao todo foram encontrados 6.235 documentos até o ano de 2021, que envolvem as palavras-chave “*biochar*” e “*biowaste*” (134), “*biochar*” e “*organic waste*” (367), e “*biochar*” e “*waste*” (5.734), considerando que esta base de dados apresentou um maior número de documentos indexados (Figura 2).

**Figura 2** – Avaliação do número de estudos envolvendo resíduos de fontes naturais para produção e aplicação de biochar a partir da distribuição dos estudos utilizando “*biochar*” e “*biowaste*”, “*biochar*” e “*organic waste*” e “*biochar*” e “*waste*”, como palavras-chave.



Fonte: Elaboração própria com base em dados coletados na base de dados Scopus, junho de 2022.

Os dados obtidos permitiram observar a distribuição de artigos baseados no interesse pela área de pesquisa realizada no mundo, envolvendo diferentes nomenclaturas para descrever a produção de biochar a partir de resíduos naturais, com destaque para os resíduos orgânicos naturais (*Biowaste*), resíduos orgânicos (*Organic Waste*) e resíduos (*Waste*), o que refletiu um crescente interesse neste campo de pesquisa (Figura 2).

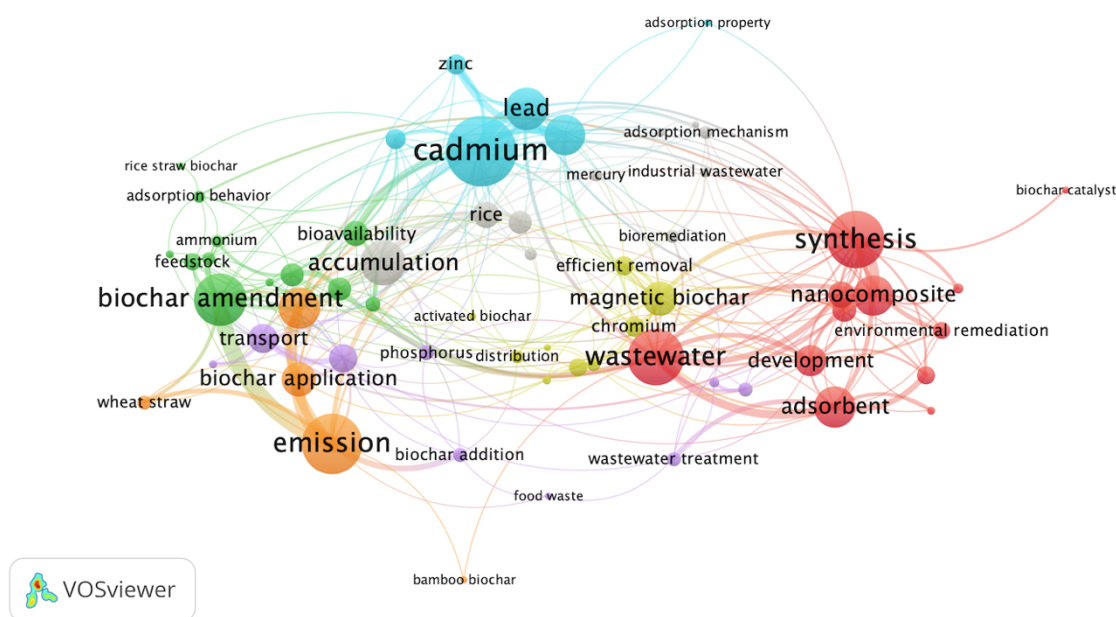
Dentre as palavras-chave aplicadas, predominaram os estudos envolvendo resíduos (*Waste*) e resíduos orgânicos (*Organic Waste*), desde 2010 até os dias atuais (Figura 2). No entanto, a utilização da terminologia “*Biowaste*” aumentou nesta área de pesquisa desde 2010, sendo possível observar o uso desta terminologia para definir resíduos naturais.

Nos últimos 20 anos, o enfoque no uso de resíduos para a produção de biochars vêm crescendo. No entanto, foi recentemente que mais de 95% da produção científica nesta área de estudo foi gerada, coincidindo com a alta demanda pela geração de alternativas para tratar os resíduos gerados, principalmente a partir do processamento da biomassa pela agroindústria.

Com base nas diferentes áreas de pesquisa para a aplicação de resíduos orgânicos naturais, foi realizada uma busca no Scopus a fim de relacionar a presença de poluentes inorgânicos e a sua relação com biochars, utilizando as palavras-chave “*inorganic pollutants*”

(2.213) e “*inorganic pollutants*” e “*biochar*” (83), encontrado um total de 2.296 documentos que foram ordenados por relevância, os primeiros 2.000 documentos de cada busca foram exportados para o VOSviewer para criar um mapa de coocorrência dos termos, baseado nos dados de texto dos arquivos coletados na base de dados Scopus (Figura 3).

**Figura 3** – Mapa bibliométrico das pesquisas agrupando o número de publicações por áreas de ocorrência utilizando “*inorganic pollutants*” e “*inorganic pollutants*” e “*biochar*”, como palavras-chave.



Fonte: Elaboração própria com base em dados coletados da base de dados Scopus utilizando o software VOSviewer, junho de 2022.

Após simulações com o software VOSviewer, os resultados da análise bibliométrica foi agrupado em 7 clusters com 64 tópicos abordados, totalizando 290 links entre os tópicos (Figura 3). Nesse contexto, foi possível compartimentar as pesquisas relacionadas aos principais poluentes inorgânicos encontrados (cluster azul), síntese do biochar (cluster vermelho), capacidade do biochar (cluster amarelo), mobilidade do poluente (cluster roxo), aplicação do biochar (cluster laranja), biodisponibilidade (cluster verde) e acúmulo de poluentes inorgânicos (cluster cinza).

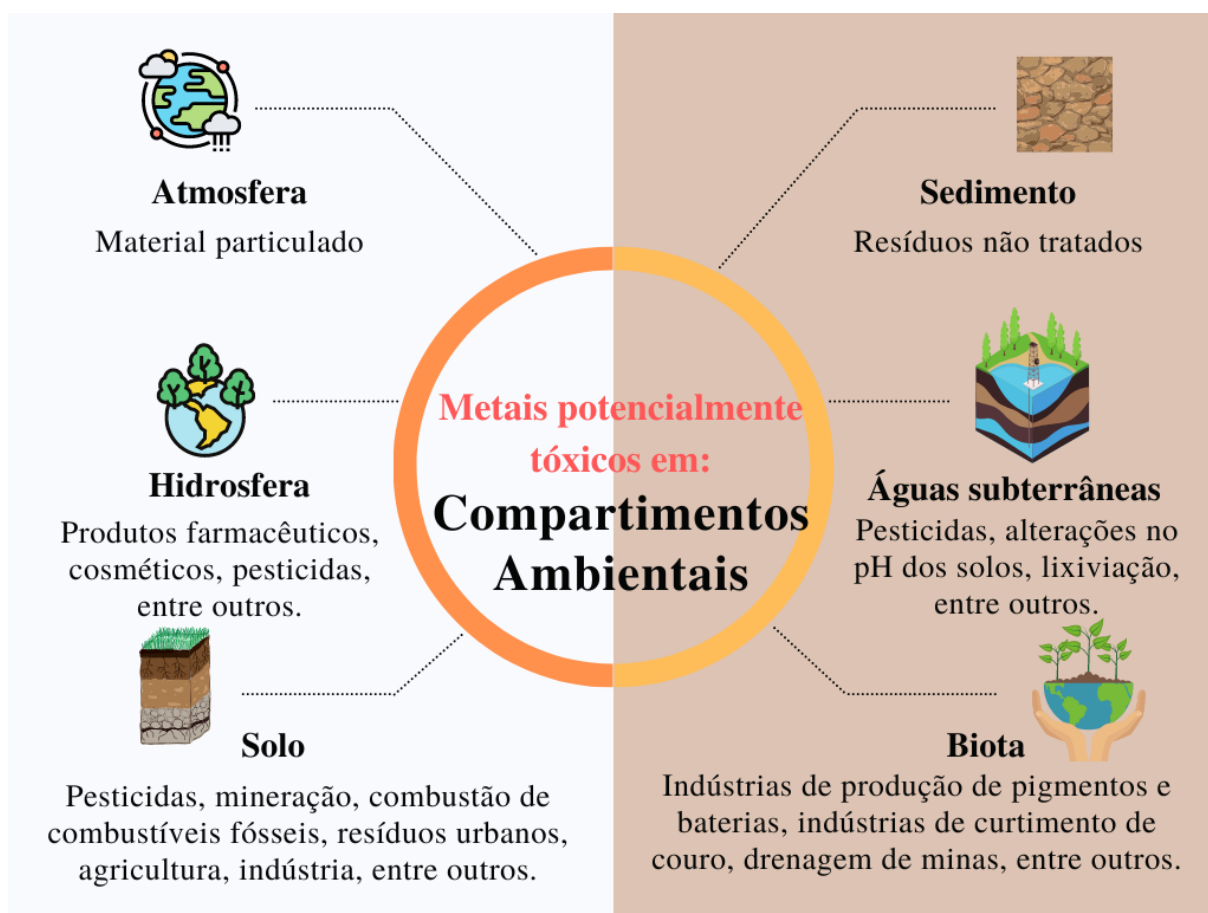
Por fim, foi conduzida outra busca na base de dados Scopus, considerando a interação entre biochars e poluentes inorgânicos, utilizando as palavras-chave “*biochar*” e “*heavy metals*” (2.865), “*biochar*” e “*potentially toxic elements*” (144) e “*biochar*” e “*potentially toxic metals*” (34), encontrado um total de 3.043 documentos que foram ordenados por



## 2.2. COMPARTIMENTOS AMBIENTAIS E METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS

A presença de MPT no ambiente pode afetar diretamente os compartimentos ambientais, especialmente a atmosfera, hidrosfera, solo, sedimento, água subterrânea e biota (Figura 5). Além das principais fontes de contaminantes, o uso intenso de agrotóxicos, fertilizantes, emissões veiculares, mineração, metalurgia, indústria de defensivos, exploração de petróleo e gás, e descarte incorreto de resíduos, têm contribuído para o agravamento dos efeitos sobre o ambiente (LUO et al., 2019; QIN et al., 2021; SOLEIMANI et al., 2018).

**Figura 5** – Distribuição de MPT em compartimentos ambientais e suscetibilidade de cada compartimento ambiental à mobilidade de MPT de diferentes fontes.



Fonte: Elaboração própria.

O efeito cumulativo no ambiente, ocasionado principalmente pelas atividades antropogênicas, têm intensificado a exposição dos diferentes compartimentos ambientais aos MPT (ANDRADE et al., 2019; QIN et al., 2021). Diante disso, a recuperação de compartimentos ambientais contaminados por MPT é um processo que pode envolver

diferentes interferentes, onde elementos como Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb e Zn, por exemplo, são extremamente tóxicos para a biota em determinadas concentrações (IORDACHE et al., 2022; XU et al., 2018a).

Estudos têm demonstrado que na maioria dos países ao redor do mundo, onde os impactos ambientais causados pelas atividades industriais e agrícolas não são rigorosamente monitorados e não há implementação de medidas mitigadoras, a presença de MPT como Pb, As, Cd, Ni acima dos valores recomendados podem ocorrer especialmente em áreas de águas subterrâneas (HUQ et al., 2019; KUBIER; WILKIN; PICHLER, 2019; KURWADKAR, 2019; MKUDE, 2015). Com base nesses dados, concentrações de MPT acima dos valores de referência tornam-se um sério risco à saúde, causando a toxicidade de plantas e organismos, contaminação da cadeia alimentar e perda de produtividade agrícola, gerando altos custos de remediação.

Dentre as fontes que mais contribuem para a disponibilidade de MPT no ambiente, o uso intenso de agrotóxicos é uma das que mais se destacam (DEFARGE; VENDÔMOIS; SÉRALINI, 2018). Por exemplo, em 1967 já existiam estudos que demonstravam a toxicidade de metais pesados no solo após a aplicação de pesticidas em plantações de arroz (GIMENO-GARCÍA; ANDREU; BOLUDA, 1996).

Dados coletados do Worldometer (<https://www.worldometers.info>), site que coleta e gera em tempo real dados estatísticos em âmbito mundial, revelam que países como China, Estados Unidos e Brasil são os que mais usam pesticidas, representando 1.763.000, 407.779 e 377.176 toneladas de pesticidas por ano, respectivamente (WORLDOMETER, 2022). O que favorece um ciclo de contaminação que segue da cadeia produtiva aos diversos compartimentos ambientais até atingir à mesa do consumidor final.

Um estudo realizado em 2019 permitiu demonstrar como os metais podem se acumular ao longo da cadeia trófica. Na produção de mel, por exemplo, quando um pesticida é lançado no ar e atinge uma determinada planta, este pode contaminar as flores que são polinizadas por abelhas e estas acabam transportando o pólen para o interior da colmeia. O mel resultante dessa colmeia, dependendo da sua localização, pode apresentar altas concentrações de metais como: As, Cd, Cr, Pb, Ni, Cu, Fe, entre outros, que além de bioacumular nas abelhas, pode afetar os consumidores em potencial de mel (FAKHRI et al., 2019).

O mesmo perfil de contaminação pode ser observado em outros gêneros alimentícios, por exemplo, em cogumelo, tomate, cebola, milho, arroz, soja, cevada, trigo e outros

alimentos que podem ser afetados por fatores que vão desde a produção até o armazenamento em silos (ATAMALEKI et al., 2019; KARAMI et al., 2021; KHANEGHAH et al., 2020).

Aliados à importância do monitoramento dos compartimentos ambientais, mapeamentos abordados no GSOCmap v.1.5.0 da FAO, mostram que entre os países ao redor do mundo, 14 países como Rússia, Canadá, Estados Unidos da América, China, Brasil, Indonésia, Austrália, Argentina, República Democrática do Congo, Cazaquistão, Papua Nova Guiné, Índia e Mongólia são os detentores dos maiores estoques de carbono orgânico do solo no mundo. O que representa quase 70% do carbono orgânico total global, destacando assim a importância da restauração e conservação desses ecossistemas como forma de mitigar a contaminação ambiental, principalmente causada pela alta disponibilidade de MPT (FAO, 2020).

### 2.3 FONTES DE RESÍDUOS ORGÂNICOS NATURAIS

O desenvolvimento de biochar com base em resíduos orgânicos naturais têm se destacado como uma estratégia promissora e viável para mitigar as elevadas concentrações de MPT em compartimentos ambientais, podendo ser aplicado em diferentes áreas e minimizando os impactos causados pelo descarte inadequado de resíduos (GUO et al., 2020; MUHAMMAD et al., 2020; PUGLLA et al., 2020; ZHANG et al., 2018).

Dentre as culturas agrícolas mais produzidas globalmente, destaca-se a produção de cana-de-açúcar, milho, trigo e arroz, ambos com ampla variedade de usos não consumíveis. Países como Índia e China estão entre os maiores produtores mundiais de arroz e trigo, produzindo aproximadamente 189,4 e 212,8 milhões de toneladas de arroz e 109,6 e 137,0 milhões de toneladas de trigo, respectivamente, em 2021 (FAO, 2022). Já a produção de milho é liderada pelos Estados Unidos, onde foram produzidas 383,94 milhões de toneladas na safra 2021/22 (USDA, 2022). Em termos de produção de cana-de-açúcar, o Brasil é o maior representante mundial, chegando a 585 milhões de toneladas na safra 2021/22 (CONAB, 2022).

Nesse contexto, os resíduos da produção desses produtos agrícolas têm aumentado gradativamente. Por exemplo, cerca de 50% do peso da planta de arroz é composto de palha de arroz, que é removida e descartada (LOGESWARAN et al., 2020). Em 2017, por exemplo, entre os países membros da União Europeia, foram gerados aproximadamente 86 milhões de toneladas de resíduos orgânicos naturais (BRUSSELAERS; VAN DER LINDEN, 2020). A composição principal desses resíduos é formada por palha, casca, raízes, caule, sementes, serragem, bagaço, folhas, polpa, entre outros (SADH; DUHAN; DUHAN, 2018).

Os impactos causados pela gestão inadequada do descarte de resíduos orgânicos naturais, contribui significativamente para diferentes emissões que podem sofrer lixiviação em aterros e corpos d'água, dentre uma série de outros impactos ambientais (BILAL et al., 2020; PARTHASARATHY et al., 2022). Dentre os resíduos orgânicos naturais com elevados níveis de MPT, se destacam o esterco de gado e o lodo de esgoto por apresentarem um alto risco de contaminação, o que possibilita ressaltar a importância da implementação de estratégias capazes de mitigar os impactos ambientais causados por índices insustentáveis de produção de resíduos, consumo de recursos e falta de gestão efetiva (QI et al., 2021).

#### 2.4 APLICAÇÃO DE BIOCHAR PARA O TRATAMENTO DE DIFERENTES COMPARTIMENTOS AMBIENTAIS SOB A PRESENÇA DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS

Os avanços nas pesquisas envolvendo os biochars, visando principalmente otimizar a sua produtividade e aplicação, possibilitou ampliar o conhecimento de suas propriedades. De modo que, a utilização de diferentes resíduos orgânicos naturais para o tratamento de áreas impactadas pode contribuir para o aumento da capacidade de adsorção e especiação de MPT (TRAKAL et al., 2014).

Nesse contexto, foi realizado um levantamento complementar no Google Acadêmico, utilizando as palavras-chave “*organic waste*”, “*biochar*”, “*potentially toxic metals*” e “*adsorption*” considerando o período de 2002 – 2022, para que fosse possível contemplar uma distribuição mais abrangente das fontes de resíduos orgânicos naturais ao redor do mundo.

A partir do levantamento realizado, foram selecionados os artigos voltados para à utilização de resíduos específicos capazes de atuar na adsorção de MPT, tendo como critério de inclusão os temas relacionados ao uso de resíduos orgânicos naturais e a eficiência de remoção de cada biochar aplicado. Ao todo foram selecionados 50 artigos, os quais foram utilizados de base para a coleta de informações que se encontram organizadas na tabela 1.

**Tabela 1** – Comparação da taxa de remoção de MPT em diferentes biochars provenientes de resíduos orgânicos naturais.

<b>Resíduo orgânico natural</b>	<b>MPT</b>	<b>Concentração (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Capacidade de adsorção (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>pH</b>	<b>País</b>	<b>Referência</b>
<b>Sementes de damasco</b>	Cr e Pb	50	2,68 – 23,89	6,5	UK	(PAP et al., 2018)
<b>Bambu</b>	As e Zn	10 – 320	7,62 – 457,0	5,5 – 7,0	Argentina Vietnã	(ALCHOURON et al., 2020; VAN HIEN et al., 2020)
<b>Pseudocaule de bananeira</b>	As, Cd, Cr e Pb	50 – 500	32,03 – 302,20	2,0 – 8,0	China Índia	(LATA et al., 2019; LIU et al., 2022b; XU et al., 2018a)
<b>Biossólidos</b>	P	100 – 1500	147,0	3,0 – 4,0	Austrália	(ANTUNES et al., 2018)
<b>Palha de canola</b>	Pb	50 – 200	195,0	7,68 – 10,93	Canadá	(KWAK et al., 2019)
<b>Esterco de galinha</b>	Cd e Ni	50	10,94 – 12,0	5,19 – 7,46	Brasil	(HIGASHIKAWA et al., 2016)
<b>Polpa de chonta</b>	Cd e Pb	2	0,119	5,0	Equador	(PUGLLA et al., 2020)
<b>Casca de café</b>	Ag, As, Cd, Fe e Pb	0,1 – 100	0,8 – 110,0	5,0 – 6,5	Austrália Brasil Peru África do Sul	(CRUZ et al., 2020; FOSSO-KANKEU et al., 2019; GUIMARÃES et al., 2020; ISLAM et al., 2022)
<b>Palha de milho</b>	Cd e Pb	20 – 500	28,99 – 250,0	3,0 – 4,5	China	(CHI; ZUO; LIU, 2017; GUO et al., 2020)
<b>Espiga de milho</b>	As, Cd e Pb	2 – 200	0,092 – 36,0	5,0 – 6,5	Equador Paquistão Peru Arábia Saudita	(AMEN et al., 2020; ASSIREY; ALTAMIMI, 2021; CRUZ et al., 2020; PUGLLA et al., 2020)
<b>Resíduo de tâmara</b>	Mn	10	3,83	6,0	Emirados Árabes Unidos	(FSEHA; SIZIRICI; YILDIZ, 2022)
<b>Estrume de curral</b>	Cd, Cu, Mn, Pb e Zn	50	6,65	5,0 – 6,0	Paquistão Polônia	(IDREES et al., 2018; KOŁODYŃSKA et al., 2012)
<b>Resíduos de alimentos</b>	As	50	69,03	7,0	China	(LIU et al., 2022a)
<b>Resíduos de vinificação</b>	Cd e Pb	100	0,45 – 2,87	5,0	República Tcheca	(TRAKAL et al., 2014)
<b>Semente de jaca</b>	Cd, Cu, Fe, Mn e Pb	100	76,4 – 97,9	7,0	Austrália	(KHADEM et al., 2022)
<b>Casca de limão</b>	Cu	50	13,2	3,0	Sérvia	(MESELDZIJA et al., 2019)
<b>Casca de noz</b>	Cd e Pb	100	0,11	6,5	República Tcheca	(TRAKAL et al., 2014)

<b>Resíduos de azeitonas</b>	Cd, Cu, Ni, Pb e Zn	50	40,98	5,0 – 5,2	Israel Grécia	(ABDELHADI et al., 2017; KYPRITIDOU et al., 2022)
<b>Casca de laranja</b>	U	10	63,4	5,5	China	(YING et al., 2020)
<b>Fração orgânica de resíduos sólidos urbanos</b>	As	0,005 – 150	2,0 – 170,25	2,0 – 6,0	Brasil Suécia	(LIMA et al., 2022; SYLWAN et al., 2020)
<b>Casca de amendoim</b>	Cd, Cr e Pb	2 – 10	0,130 – 22,93	5,0 – 9,4	Equador Paquistão	(MURAD et al., 2022; PUGLLA et al., 2020)
<b>Pinheiro</b>	Cd	200	85,8	6,0	Coreia do Sul	(PARK et al., 2019)
<b>Folhas de abacaxi</b>	Cu, Ni e Zn	20	44,88 – 53,14	5,0	Taiwan	(IAMSAARD et al., 2022)
<b>Resíduos de ameixa</b>	Cd, Cr e Pb	50 – 100	14,02 – 28,79	6,5	República Tcheca UK	(PAP et al., 2018; TRAKAL et al., 2014)
<b>Casca de pomelo</b>	Cu e Pb	389 – 500	81,90 – 205,39	4,0 – 5,0	China Vietnã	(CHEN et al., 2020; DINH et al., 2022)
<b>Estrume de aves</b>	Mn	50	2,84	6,0	Paquistão	(IDREES et al., 2018)
<b>Resíduos de chá</b>	Cd, Cu e Pb	50	20 - 50	4,0 – 7,0	Turquia	(ATEŞ; MERT; TIMKO, 2021)
<b>Casca de arroz</b>	Cd, Cu, Fe, Ni, Pb e Zn	1,95 – 320	1,8 – 5,53	5,5	China Vietnã	(AMEN et al., 2020; HIGASHIKAWA et al., 2016; SEVERO et al., 2020; VAN HIEN et al., 2020)
<b>Palha de arroz</b>	Cd e Ni	200 – 550	54,6 – 90,0	5,5 – 6,0	China	(DENG et al., 2019; ZHANG et al., 2018)
<b>Serragem</b>	Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn	0,8 – 320	0,4 – 109,0	2,0 – 9,53	Austrália Canadá Colômbia Suécia Vietnã Zimbábue	(FORGIONNY et al., 2022; HIGASHIKAWA et al., 2016; MANYUCHI et al., 2021; PETER; CHABOT; LORANGER, 2021; SYLWAN et al., 2020; VAN HIEN et al., 2020; WIJEYAWARDA NA et al., 2022; ZHANG; ZHANG; LI, 2018)
<b>Torta de soja</b>	Pb	60	133,6	5,0	China	(YIN et al., 2019)
<b>Resíduo açúcar de</b>	Cr	100	123,0	2,0	USA	(DONG et al., 2011)

<b>beterraba</b>						
<b>Palha de cana</b>	Cd e Ni	50	4,0 – 6,5	5,19 – 7,46	Brasil	(HIGASHIKAWA et al., 2016)
<b>Resíduos de Girassol</b>	Mn e Zn	100	45,4 – 138,3	4,0	República Eslovaca	(YANKOVYCH et al., 2021)
<b>Palha de trigo</b>	Cd e Pb	50 – 200	0,11 – 109,0	5,0 – 10,46	Canadá República Tcheca	(KWAK et al., 2019; TRAKAL et al., 2014)

Fonte: Elaboração própria.

As informações coletadas foram organizadas por tipo de resíduo aplicado, metal utilizado, concentração de metal ( $\text{mg L}^{-1}$ ), capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ), valor de pH no qual as maiores capacidades de remoção e adsorção foram obtidas e quais as fontes de resíduos para a produção do biochar.

A partir dos dados obtidos, foi possível verificar quais as condições experimentais favoreceram os processos de adsorção por MPT e quais os resíduos orgânicos naturais mais aplicados para a produção do biochar, com destaque para os oriundos das atividades agroindustriais como produção de cana-de-açúcar, soja, arroz, trigo, milho, atividades de serrarias de madeira, estação de tratamento de efluentes, entre outros.

Posteriormente, com base nas informações disponíveis na tabela 1, foi possível elaborar um mapa (Figura 6) da distribuição e aplicação de cada resíduo orgânico natural mais abundante em cada localidade.

Desse modo, foi possível visualizar que em países localizados na América do Sul, por exemplo, se destacam estudos com bambu, esterco de galinha, resíduos sólidos urbanos, palha de milho, serragem, palha e bagaço de cana-de-açúcar, casca de amendoim, polpa de chonta e casca de café para a adsorção de íons Ag, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn. Já em países localizados na América do Norte, se destacam estudos com serragem, palha de canola, palha de trigo e resíduo gerado a partir da produção de açúcar de beterraba para a adsorção de íons Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, por exemplo.

Na Ásia as pesquisas com resíduos abordam a utilização de torta de soja, serragem, palha e casca de arroz, resíduos de chá, estrume de aves, casca de cítricos, folhas de abacaxi, bambu e pseudocaule de bananeira na adsorção de íons As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, U e Zn. Já na Europa sementes de damasco, ameixa e azeitona, estrume de curral, resíduos de vinificação, resíduos sólidos urbanos, casca de limão e de noz, resíduos de girassol e palha de trigo têm sido aplicados para a adsorção de íons As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn.

Na África, se destaca a utilização de serragem e casca de café para a adsorção de íons Ag, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn. E por fim na Austrália, a serragem, semente de jaca e casca de café estão entre os resíduos utilizados para a produção de biochar para posterior aplicação em estudos de adsorção com íons Ag, As, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, P, Pb e Zn.

O que possibilitou, complementar as informações coletadas anteriormente, em que o desenvolvimento de estratégias para minimizar os resíduos gerados está fortemente vinculada a países que se destacam como grandes produtores mundiais.

**Figura 6** – Distribuição das principais pesquisas sobre resíduos orgânicos naturais no mundo. Mapeamento de potenciais fontes de resíduos orgânicos naturais no mundo e aplicações na remoção de metais potencialmente tóxicos.



Fonte: Elaboração própria.

O desenvolvimento de biochars a partir de resíduos orgânicos naturais possibilita a geração de um produto com maior valor agregado, capaz de reduzir os impactos ambientais causados pela presença de poluentes orgânicos e inorgânicos ao mesmo tempo que é capaz de atuar na melhoria da qualidade tanto do solo quanto da água (CHENG et al., 2020).

Embora diferentes técnicas possam ser empregadas para a produção de biochars, tais como a conversão bioquímica, digestão anaeróbica, hidrólise enzimática, gaseificação, liquefação, hidrocarbonização e torrefação. A obtenção de biochars a partir da pirólise, possibilita uma alternativa mais acessível e viável para o gerenciamento de resíduos orgânicos

naturais, contribuindo diretamente para a redução dos riscos ao ambiente e à saúde pública em diferentes países ao redor do mundo, favorecendo a formulação de políticas públicas voltadas para a mitigação de impactos ambientais (PARTHASARATHY et al., 2022; YRJÄLÄ et al., 2022).

### **3 CONCLUSÃO**

Com base nos dados obtidos, a revisão sistemática da literatura possibilitou observar os avanços ocorridos na utilização de resíduos orgânicos naturais para a produção de biochars principalmente nos últimos 10 anos, onde mais de 95% da produção científica foi realizada. O que ressalta a crescente necessidade da gestão adequada de diferentes resíduos orgânicos naturais em âmbito mundial.

Dentre as pesquisas abordadas foi possível analisar a importância do monitoramento de diferentes compartimentos ambientais, uma vez que a intensa exploração e descarte inadequado de resíduos pode favorecer a distribuição de MPT, nos quais a aplicação de biochars pode atuar como uma alternativa capaz de atuar principalmente nos processos de melhoria da qualidade do solo, tratamento de efluentes, restauração de ecossistemas, redução de CO<sub>2</sub> emitido para a atmosfera, entre outros.

A partir das publicações analisadas ao longo dos anos foi possível evidenciar que muitas vezes países responsáveis pela intensa produção de determinadas culturas agrícolas são também os maiores geradores de resíduos sólidos ao redor do mundo, com destaque principalmente para Estados Unidos, China, Índia, Brasil e Indonésia. De modo que é possível visualizar contribuições significativas em estudos que visam a utilização de resíduos orgânicos naturais para a produção de biochars com enfoque na retenção de íons metálicos nessas regiões.

## REFERÊNCIAS

- ABDELHADI, S. O. et al. Production of biochar from olive mill solid waste for heavy metal removal. **Bioresource Technology**, v. 244, p. 759–767, 1 nov. 2017.
- ALCHOURON, J. et al. Assessing South American *Guadua chacoensis* bamboo biochar and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle dispersed analogues for aqueous arsenic(V) remediation. **Science of The Total Environment**, v. 706, p. 135943, 1 mar. 2020.
- AMEN, R. et al. Lead and cadmium removal from wastewater using eco-friendly biochar adsorbent derived from rice husk, wheat straw, and corncob. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 1, p. 100006, 1 dez. 2020.
- ANDRADE, L. C. et al. Sediment pollution in an urban water supply lake in southern Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 191, n. 1, p. 12, jan. 2019.
- ANTO, S. et al. Activation strategies for biochar to use as an efficient catalyst in various applications. **Fuel**, v. 285, p. 119205, 1 fev. 2021.
- ANTUNES, E. et al. Isotherms, kinetics and mechanism analysis of phosphorus recovery from aqueous solution by calcium-rich biochar produced from biosolids via microwave pyrolysis. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 395–403, 1 fev. 2018.
- ARFAOUI, A.; IBRAHIMI, K.; TRABELSI, F. Biochar application to soil under arid conditions: a bibliometric study of research status and trends. **Arabian Journal of Geosciences**, v. 12, n. 2, p. 45, 10 jan. 2019.
- ASSIREY, E. A.; ALTAMIMI, L. R. Chemical analysis of corn cob-based biochar and its role as water decontaminants. **Journal of Taibah University for Science**, v. 15, n. 1, p. 111–121, 1 jan. 2021.
- ATAMALEKI, A. et al. The concentration of potentially toxic elements (PTEs) in the onion and tomato irrigated by wastewater: A systematic review; meta-analysis and health risk assessment. **Food Research International**, v. 125, p. 108518, 1 nov. 2019.
- ATEŞ, A.; MERT, Y.; TIMKO, M. T. Evaluation of characteristics of raw tea waste-derived adsorbents for removal of metals from aqueous medium. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 23 jul. 2021.
- BILAL, M. et al. Environmental impact of lignocellulosic wastes and their effective exploitation as smart carriers – A drive towards greener and eco-friendlier biocatalytic systems. **Science of The Total Environment**, v. 722, p. 137903, 20 jun. 2020.
- BRUSSELAERS, J.; VAN DER LINDEN, A. **Bio-waste in Europe — turning challenges into opportunities**. [s.l.] European Environment Agency, 2020.
- CHEN, Y. et al. Novel Magnetic Pomelo Peel Biochar for Enhancing Pb(II) And Cu(II) Adsorption: Performance and Mechanism. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 231, n. 8, p. 404, 25 jul. 2020.

CHENG, S. Y. et al. Incorporating biowaste into circular bioeconomy: A critical review of current trend and scaling up feasibility. **Environmental Technology & Innovation**, v. 19, p. 101034, 1 ago. 2020.

CHI, T.; ZUO, J.; LIU, F. Performance and mechanism for cadmium and lead adsorption from water and soil by corn straw biochar. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, v. 11, n. 2, p. 15, 11 abr. 2017.

CHOWDHURY, S. et al. Heavy metals in drinking water: Occurrences, implications, and future needs in developing countries. **Science of The Total Environment**, v. 569–570, p. 476–488, 1 nov. 2016.

CRUZ, G. J. F. et al. Agrowaste derived biochars impregnated with ZnO for removal of arsenic and lead in water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 3, p. 103800, 1 jun. 2020.

CARVALHO, M. A. R.; BOTERO, W. G.; OLIVEIRA, L. C. Natural and anthropogenic sources of potentially toxic elements to aquatic environment: a systematic literature review. **Environmental Science and Pollution Research**, 26 maio 2022.

CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento). 2022. **Safra Brasileira de Cana-de-açúcar**. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana>>. Acesso em: 25 Jun 2022.

DEFARGE, N.; SPIROUX DE VENDÔMOIS, J.; SÉRALINI, G. E. Toxicity of formulants and heavy metals in glyphosate-based herbicides and other pesticides. **Toxicology Reports**, v. 5, p. 156–163, 1 jan. 2018.

DENG, Y. et al. Adsorption behaviour and mechanisms of cadmium and nickel on rice straw biochars in single- and binary-metal systems. **Chemosphere**, v. 218, p. 308–318, 1 mar. 2019.

DINH, V. P. et al. Adsorption of Pb(II) from aqueous solution by pomelo fruit peel-derived biochar. **Materials Chemistry and Physics**, v. 285, p. 126105, 1 jun. 2022.

DONG, X.; MA, L. Q.; LI, Y. Characteristics and mechanisms of hexavalent chromium removal by biochar from sugar beet tailing. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, n. 1, p. 909–915, 15 jun. 2011.

DUURSMA, E. K.; CARROLL, J. Introduction. Em: DUURSMA, E. K.; CARROLL, J. (Eds.). **Environmental Compartments: Equilibria and Assessment of Processes Between Air, Water, Sediments and Biota**. Environmental Science. Berlin, Heidelberg: Springer, 1996. p. 1–1.

FAKHRI, Y. et al. The concentration of potentially toxic elements (PTEs) in honey: A global systematic review and meta-analysis and risk assessment. **Trends in Food Science & Technology**, v. 91, p. 498–506, 1 set. 2019.

FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations). 2020. **GSOCmap v1.5.0**.

Disponível em: <<https://www.fao.org/3/ca7597en/ca7597en.pdf>>. Acesso em: 20 Mar 2022.

FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations). 2022. **Crop Prospects and Food Situation**. Disponível em: <https://www.fao.org/3/cb8893en/cb8893en.pdf>>. Acesso em: 01 Jun 2022).

FORGIONNY, A. et al. Mechanism adsorption analysis during the removal of Cd<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> onto cedar sawdust via experiment coupled with theoretical calculation: Mono- and multicomponent systems. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 18, p. 100715, 1 dez. 2022.

FOSSO-KANKEU, E. et al. Hydrothermal preparation of biochar from spent coffee grounds, and its application for the removal of cadmium from coal tailings leachate. **Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy**, v. 119, n. 7, p. 607–612, jul. 2019.

FSEHA, Y. H.; SIZIRICI, B.; YILDIZ, I. Manganese and nitrate removal from groundwater using date palm biochar: Application for drinking water. **Environmental Advances**, v. 8, p. 100237, 1 jul. 2022.

FU, Z.; XI, S. The effects of heavy metals on human metabolism. **Toxicology Mechanisms and Methods**, v. 30, n. 3, p. 167–176, 23 mar. 2020.

GEORGESCU, B. et al. Heavy Metals Acting as Endocrine Disrupters. **Anim. Sci. Biotechnol**, v. 44, 1 out. 2011.

GIANNETTI, B. F. et al. Cleaner production for achieving the sustainable development goals. **Journal of Cleaner Production**, v. 271, p. 122127, 20 out. 2020.

GIMENO-GARCÍA, E.; ANDREU, V.; BOLUDA, R. Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils. **Environmental Pollution**, v. 92, n. 1, p. 19–25, 1 jan. 1996.

GUIMARÃES, T. et al. Biochars obtained from arabica coffee husks by a pyrolysis process: characterization and application in Fe(II) removal in aqueous systems. **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 8, p. 3310–3322, 24 fev. 2020.

GUO, C. et al. Surface characterization of maize-straw-derived biochar and their sorption mechanism for Pb<sup>2+</sup> and methylene blue. **PLOS ONE**, v. 15, n. 8, p. e0238105, 27 ago. 2020.

HIGASHIKAWA, F. S. et al. Effects of feedstock type and slow pyrolysis temperature in the production of biochars on the removal of cadmium and nickel from water. **Journal of Cleaner Production**, v. 137, p. 965–972, 20 nov. 2016.

HUQ, M. D. E. et al. High arsenic contamination and presence of other trace metals in drinking water of Kushtia district, Bangladesh. **Journal of Environmental Management**, v. 242, p. 199–209, 15 jul. 2019.

IAMSAARD, K. et al. Adsorption of metal on pineapple leaf biochar: Key affecting factors, mechanism identification, and regeneration evaluation. **Bioresource Technology**, v. 344, p. 126131, 1 jan. 2022.

IDREES, M. et al. Adsorption and thermodynamic mechanisms of manganese removal from aqueous media by biowaste-derived biochars. **Journal of Molecular Liquids**, v. 266, p. 373–380, 15 set. 2018.

IORDACHE, A. M. et al. Accumulation and ecotoxicological risk assessment of heavy metals in surface sediments of the Olt River, Romania. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 880, 18 jan. 2022.

IPEA. (Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada) (2017). **Resíduos sólidos urbanos no Brasil: desafios tecnológicos, políticos e econômicos - Centro de Pesquisa em Ciência, Tecnologia e Sociedade**. Disponível em: < <https://www.ipea.gov.br/cts/pt/central-de-conteudo/artigos/artigos/217-residuos-solidos-urbanos-no-brasil-desafios-tecnologicos-politicos-e-economicos>>. Acesso em: 30 Abril 2022.

ISLAM, M. A. et al. Silver ions and silver nanoparticles removal by coffee derived biochar using a continuous fixed-bed adsorption column. **Journal of Water Process Engineering**, v. 48, p. 102935, 1 ago. 2022.

KARAMI, H. et al. The Concentration and Probabilistic Health Risk of Potentially Toxic Elements (PTEs) in Edible Mushrooms (Wild and Cultivated) Samples Collected from Different Cities of Iran. **Biological Trace Element Research**, v. 199, n. 1, p. 389–400, jan. 2021.

KHADEM, M. et al. Removal of heavy metals from wastewater using low-cost biochar prepared from jackfruit seed waste. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 8 maio 2022.

KHANEGHAH, M. A. et al. Potentially toxic elements (PTEs) in cereal-based foods: A systematic review and meta-analysis. **Trends in Food Science & Technology**, v. 96, p. 30–44, 1 fev. 2020.

KOŁODYŃSKA, D. et al. Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 197, p. 295–305, 15 jul. 2012.

KUBIER, A.; WILKIN, R. T.; PICHLER, T. Cadmium in soils and groundwater: A review. **Applied Geochemistry**, v. 108, p. 104388, 1 set. 2019.

KURWADKAR, S. Occurrence and distribution of organic and inorganic pollutants in groundwater. **Water Environment Research**, v. 91, n. 10, p. 1001–1008, 2019.

KWAK, J.-H. et al. Biochar properties and lead(II) adsorption capacity depend on feedstock type, pyrolysis temperature, and steam activation. **Chemosphere**, v. 231, p. 393–404, 1 set. 2019.

KYPRITIDOU, Z. et al. Lead removal from aqueous solutions by olive mill wastes derived biochar: Batch experiments and geochemical modelling. **Journal of Environmental Management**, v. 318, p. 115562, 15 set. 2022.

LATA, S. et al. As(V) removal using biochar produced from an agricultural waste and prediction of removal efficiency using multiple regression analysis. **Environmental Science**

- and Pollution Research International**, v. 26, n. 31, p. 32175–32188, nov. 2019.
- LIIKANEN, M. et al. Steps towards more environmentally sustainable municipal solid waste management – A life cycle assessment study of São Paulo, Brazil. **Journal of Cleaner Production**, v. 196, p. 150–162, 20 set. 2018.
- LIMA, J. Z. et al. Sorption of arsenic by composts and biochars derived from the organic fraction of municipal solid wastes: Kinetic, isotherm and oral bioaccessibility study. **Environmental Research**, v. 204, p. 111988, mar. 2022.
- LIU, J. et al. A Ca-rich biochar derived from food waste digestate with exceptional adsorption capacity for arsenic (III) removal via a cooperative mechanism. **Separation and Purification Technology**, v. 295, p. 121359, 15 ago. 2022a.
- LIU, X. et al. Banana stem and leaf biochar as an effective adsorbent for cadmium and lead in aqueous solution. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 1584, 28 jan. 2022b.
- LOGESWARAN, J. et al. Prospect of using rice straw for power generation: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 21, p. 25956–25969, jul. 2020.
- LU, K. et al. Effect of bamboo and rice straw biochars on the mobility and redistribution of heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn) in contaminated soil. **Journal of Environmental Management**, Biogeochemistry of trace elements in the environment. v. 186, Part 2, p. 285–292, 15 jan. 2017.
- LUO, X. et al. Impacts of atmospheric particulate matter pollution on environmental biogeochemistry of trace metals in soil-plant system: A review. **Environmental Pollution**, v. 255, p. 113138, 1 dez. 2019.
- MANYUCHI, M. M. et al. Influence of sawdust based biochar on gold tailings wastewater heavy metal contaminants removal. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 37, p. 81–91, 1 jul. 2021.
- MESELDZIJA, S. et al. Utilization of agro-industrial waste for removal of copper ions from aqueous solutions and mining-wastewater. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 75, p. 246–252, 25 jul. 2019.
- MKUDE, I. T. Comparative Analysis of Heavy Metals from Groundwater Sources Situated in Keko and Kigogo Residential Areas, Dar es Salaam. **Journal of Water Resources and Ocean Science**, v. 4, n. 1, p. 1, 30 jan. 2015.
- MOHAMED, B. A. et al. The role of tailored biochar in increasing plant growth, and reducing bioavailability, phytotoxicity, and uptake of heavy metals in contaminated soil. **Environmental Pollution**, v. 230, p. 329–338, nov. 2017.
- MUHAMMAD, N. et al. Effect of biochars on bioaccumulation and human health risks of potentially toxic elements in wheat (*Triticum aestivum* L.) cultivated on industrially contaminated soil. **Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)**, v. 260, p. 113887, maio 2020.
- MURAD, H. A. et al. A remediation approach to chromium-contaminated water and soil

using engineered biochar derived from peanut shell. **Environmental Research**, v. 204, p. 112125, 1 mar. 2022.

PAP, S. et al. Synthesis of highly-efficient functionalized biochars from fruit industry waste biomass for the removal of chromium and lead. **Journal of Molecular Liquids**, v. 268, p. 315–325, 15 out. 2018.

PARK, J.-H. et al. Cadmium adsorption characteristics of biochars derived using various pine tree residues and pyrolysis temperatures. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 553, p. 298–307, 1 out. 2019.

PARTHASARATHY, P. et al. A review on prominent animal and municipal wastes as potential feedstocks for solar pyrolysis for biochar production. **Fuel**, v. 316, p. 123378, 15 maio 2022.

PAZ, S. et al. Toxic metals (Al, Cd, Pb and Hg) in the most consumed edible seaweeds in Europe. **Chemosphere**, v. 218, p. 879–884, mar. 2019.

PETER, A.; CHABOT, B.; LORANGER, E. Enhanced activation of ultrasonic pre-treated softwood biochar for efficient heavy metal removal from water. **Journal of Environmental Management**, v. 290, p. 112569, 15 jul. 2021.

POURRET, O.; HURSTHOUSE, A. It's Time to Replace the Term "Heavy Metals" with "Potentially Toxic Elements" When Reporting Environmental Research. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 16, n. 22, p. 4446, nov. 2019.

PUGLLA, E. P. et al. Biochar from Agricultural by-Products for the Removal of Lead and Cadmium from Drinking Water. **Water**, v. 12, n. 10, p. 2933, out. 2020.

QI, C. et al. Biochar amendment to advance contaminant removal in anaerobic digestion of organic solid wastes: A review. **Bioresource Technology**, v. 341, p. 125827, 1 dez. 2021.

QIN, G. et al. Soil heavy metal pollution and food safety in China: Effects, sources and removing technology. **Chemosphere**, v. 267, p. 129205, mar. 2021.

REUBEN, A. et al. Association of Childhood Lead Exposure With MRI Measurements of Structural Brain Integrity in Midlife. **JAMA**, v. 324, n. 19, p. 1970–1979, 17 nov. 2020.

SADH, P. K.; DUHAN, S.; DUHAN, J. S. Agro-industrial wastes and their utilization using solid state fermentation: a review. **Bioresources and Bioprocessing**, v. 5, n. 1, p. 1, dez. 2018.

SEVERO, F. F. et al. Chemical and physical characterization of rice husk biochar and ashes and their iron adsorption capacity. **SN Applied Sciences**, v. 2, n. 7, p. 1286, 25 jun. 2020.

SHABBIR, Z. et al. Copper uptake, essentiality, toxicity, detoxification and risk assessment in soil-plant environment. **Chemosphere**, v. 259, p. 127436, 1 nov. 2020.

SHARAFI, K. et al. A systematic literature review for some toxic metals in widely consumed rice types (domestic and imported) in Iran: Human health risk assessment, uncertainty and

sensitivity analysis. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 176, p. 64–75, 30 jul. 2019.

SOLEIMANI, M. et al. Heavy metals and their source identification in particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) in Isfahan City, Iran. **Journal of Environmental Sciences**, v. 72, p. 166–175, 1 out. 2018.

SOUZA, E. S. et al. Organic residues and biochar to immobilize potentially toxic elements in soil from a gold mine in the Amazon. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 169, p. 425–434, 1 mar. 2019.

SPANU, D. et al. Biochar as an alternative sustainable platform for sensing applications: A review. **Microchemical Journal**, v. 159, p. 105506, 1 dez. 2020.

SYLWAN, I. et al. Heavy Metal Sorption by Sludge-Derived Biochar with Focus on Pb<sup>2+</sup> Sorption Capacity at µg/L Concentrations. **Processes**, v. 8, 27 nov. 2020.

TRAKAL, L. et al. Geochemical and spectroscopic investigations of Cd and Pb sorption mechanisms on contrasting biochars: Engineering implications. **Bioresource Technology**, v. 171, p. 442–451, 1 nov. 2014.

USDA, 2022. **World Agricultural Production**. Disponível em: <<https://www.fas.usda.gov/data/world-agricultural-production>>. Acesso em: 25 Jun 2022.

VAN HIEN, N. et al. Effectiveness of different biochar in aqueous zinc removal: Correlation with physicochemical characteristics. **Bioresource Technology Reports**, v. 11, p. 100466, 1 set. 2020.

WASTE ATLAS. **Interactive map with visualized waste management data** [WWW Document], n.d. Disponível em: <<http://www.atlas.d-waste.com>>. Acesso em: 10 April 2021.

WIJEYAWARDANA, P. et al. Removal of Cu, Pb and Zn from stormwater using an industrially manufactured sawdust and paddy husk derived biochar. **Environmental Technology & Innovation**, v. 28, p. 102640, 1 nov. 2022.

WORLDOMETER, 2022. **Pesticides use by country**. Disponível em: <<https://www.worldometers.info/food-agriculture/pesticides-by-country/>>. Acesso em: 24 Jun 2022.

WUANA, R. A.; OKIEIMEN, F. E. Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. **ISRN Ecology**, v. 2011, p. e402647, 24 out. 2011.

XU, S. et al. Adsorption of Hexavalent Chromium Using Banana Pseudostem Biochar and Its Mechanism. **Sustainability**, v. 10, n. 11, p. 4250, nov. 2018a.

XU, X. et al. Environmental pollution and kidney diseases. **Nature Reviews Nephrology**, v. 14, n. 5, p. 313–324, maio 2018b.

YANKOVYCH, H. et al. 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, 15 ago. 2021.

YIN, W. et al. Hierarchical porous biochar-based functional materials derived from biowaste for Pb(II) removal. **Applied Surface Science**, v. 465, p. 297–302, 28 jan. 2019.

YING, D. et al. Removal of uranium using MnO<sub>2</sub>/orange peel biochar composite prepared by activation and in-situ deposit in a single step. **Biomass and Bioenergy**, v. 142, p. 105772, 1 nov. 2020.

YRJÄLÄ, K.; RAMAKRISHNAN, M.; SALO, E. Agricultural waste streams as resource in circular economy for biochar production towards carbon neutrality. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, v. 26, p. 100339, 1 abr. 2022.

ZHANG, G. et al. Effects of biochars on the availability of heavy metals to ryegrass in an alkaline contaminated soil. **Environmental Pollution**, v. 218, p. 513–522, nov. 2016.

ZHANG, H. et al. Preparation of rice straw-derived biochar for efficient cadmium removal by modification of oxygen-containing functional groups. **Science of The Total Environment**, v. 631–632, p. 795–802, 1 ago. 2018.

ZHANG, X.; ZHANG, L.; LI, A. Eucalyptus sawdust derived biochar generated by combining the hydrothermal carbonization and low concentration KOH modification for hexavalent chromium removal. **Journal of Environmental Management**, v. 206, p. 989–998, 15 jan. 2018.

## CAPÍTULO 2

### RESÍDUOS ORGÂNICOS NATURAIS E BIOCHARS PROMISSORES NA RETENÇÃO DE ÍONS CÁDMIO E CHUMBO

#### RESUMO

O panorama das consequências ambientais, agravadas principalmente pelo contínuo avanço urbano-industrial têm ampliado cada vez mais a necessidade por alternativas capazes de serem aplicadas em áreas contaminadas por metais potencialmente tóxicos (MPT). Assim, o objetivo deste estudo foi caracterizar e avaliar a capacidade de adsorção de íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  por diferentes resíduos orgânicos naturais *in natura*, bem como os respectivos biochars provenientes da pirólise de parte das amostras destes resíduos. Foram utilizados os resíduos da extração alcalina de matéria orgânica natural (RMON), serragem de eucalipto (SE), torta de filtro (TF) e biochars obtidos pela pirólise das amostras de TF e SE. As amostras foram caracterizadas quanto ao teor de matéria orgânica, concentração de metais totais e caracterizadas estruturalmente por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TG), espectrofotometria na região do ultravioleta visível (UV-VIS), espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ), espectroscopia ordenada de difusão (DOSY), espectrometria de fluorescência, determinação do pH e do pH<sub>pcz</sub>, estereomicroscopia e microscopia eletrônica de varredura com análise por espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS). Em seguida foram realizados experimentos da influência dos diferentes adsorventes na interação com os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . A partir da caracterização das amostras foi possível observar a heterogeneidade destas e as alterações estruturais após a pirólise de parte das amostras, possibilitando um aumento da porosidade e área superficial. Nos ensaios de adsorção, as amostras de RMON, BTFP e BTFA, foram as que apresentaram a maior capacidade de adsorção para os íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $3,5 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $2,9 \text{ mg g}^{-1}$  e  $3,8 \text{ mg g}^{-1}$ , respectivamente, enquanto que para os íons  $\text{Pb}^{2+}$  as amostras de RMON, BSEA e BTFA, a capacidade de adsorção foi de  $3,9 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $4,5 \text{ mg g}^{-1}$  e  $4,4 \text{ mg g}^{-1}$ . Ao serem aplicados o RMON e o BTFA na retenção de metais em uma amostra de solo contaminado foi possível observar uma redução nas concentrações dos íons Zn, Cd, Ba, Cu, Cr, K e Al. Desse modo, ressaltando a aplicabilidade de resíduos orgânicos naturais e seus biochars na remediação de áreas contaminadas.

Palavras-chave: Resíduos. Serragem de eucalipto. Torta de Filtro. Materiais adsorventes. Metais potencialmente tóxicos.

## 1 INTRODUÇÃO

A contaminação ambiental ocasionada principalmente pelo contínuo avanço populacional e agroindustrial vêm sendo uma das principais pautas abordadas ao redor do mundo atualmente, pois seus impactos muitas vezes estão atrelados a intensa exploração de recursos naturais (WHO, 2022).

Dentre os potenciais danos observados no ambiente a lixiviação de agroquímicos, extração de minérios, desmatamento e deposição inadequada de efluentes podem levar ao acúmulo de elevadas concentrações de metais potencialmente tóxicos (MPT), pesticidas, microplásticos, dentre outros contaminantes, em diferentes compartimentos ambientais que podem incluir solo, subsolo, sedimentos, águas superficiais, águas subterrâneas, ar e biota (AKERMAN et al., 2021; LUCKENEDER et al., 2021).

Apesar dos contínuos avanços para minimização de impactos ocasionados pela contaminação ambiental, no mundo aproximadamente 1 a cada 3 pessoas não tem acesso a água potável, pois muitas vezes os sistemas de tratamento de água convencionais mais utilizados ao redor do mundo não são capazes de remover determinados poluentes de maneira eficiente, sendo possível encontrar água potável contaminada por MPT como Cd, Pb, Ni, Zn, Cr, dentre outros, sendo utilizada para o abastecimento da população (AKERMAN et al., 2021; REHMAN et al., 2018; WHO, 2022).

Neste cenário, estudos de novos materiais e métodos que sejam capazes de minimizar os impactos ambientais ocasionados pela presença e disposição inadequada de diferentes contaminantes no ambiente, são contínuos, para que a partir destes possam ocorrer avanços que possibilitem o desenvolvimento de alternativas cada vez mais eficientes (JESUS et al., 2011; CUNHA et al., 2012; KÜSTER; ADLER, 2014; GAVRILESCU et al., 2015).

Uma das alternativas que têm se mostrado promissora nos processos de remediação ambiental de áreas contaminadas por MPT, é a utilização de materiais adsorventes provenientes de resíduos orgânicos naturais como palha de carnaúba, casca de ovo, casca de coco, serragem de madeira, semente de açaí, borra de café, tegumento de castanha do Pará, pseudocaule de bananeira, palha de arroz, casca de amendoim, compostos de solos com elevado teor de matéria orgânica, entre outros, que têm possibilitado a ampliação dos potenciais usos de diferentes resíduos naturais, levando em consideração a elevada diversidade de resíduos naturais que estão presentes na matriz produtiva do Brasil (ALI et al., 2016; ANDREAS; ZHANG, 2014; ASHRAFI et al., 2015; CUNHA et al., 2012; JESUS et al., 2011; LU et al., 2017; OLIVEIRA et al., 2019; PEREIRA et al., 2020; PETTINATO et

al., 2015; SEMERJIAN, 2010; SOUZA et al., 2019; TEJADA-TOVAR; VILLABONA-ORTÍZ; GONZALEZ-DELGADO, 2021).

Estudos conduzidos a partir do ano de 1999 ressaltavam o uso de adsorventes naturais para a remoção e recuperação de metais em águas residuárias utilizando, lodo ativado, biomassa de algas e resíduos de indústria cervejeira como alternativas (HAMMAINI et al., 1999; MARQUES et al., 1999; YU et al., 1999).

A utilização de metais, ocasionada pelo contínuo avanço tecnológico, têm tornando a disponibilidade deste recurso natural cada vez mais limitados no contexto mundial, corroborando a necessidade de adotar alternativas capazes de reaproveitar os metais dispostos de forma inadequada no ambiente (JOWITT; MUDD; THOMPSON, 2020).

Projeções realizadas pela Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD), demonstram uma tendência em se aumentar mundialmente utilização de metais pela indústria de 7 para 19 giga toneladas por ano, ressaltando a necessidade em aprofundar os estudos para a aplicação de materiais adsorventes alternativos capazes de reter esses MPT, uma vez que as fontes de obtenção destes metais são finitas (OECD, 2019).

No Brasil, ao se considerar o cenário agrícola é possível explorar as possibilidades atreladas ao grande aporte de resíduos orgânicos naturais gerado diariamente, sendo o país um dos maiores produtores mundiais de cana-de-açúcar, atingindo a marca de 585 milhões de toneladas na safra 2021/22, o que demonstra o potencial de aplicação dos resíduos gerados durante o processamento da cana-de-açúcar (CONAB, 2022).

Dentre os resíduos oriundo da indústria sucroalcooleira, a torta de filtro (TF), por exemplo, tem se destacado como uma alternativa em processos de melhoria da qualidade do solo, devido aos elevados teores de matéria orgânica presente em sua composição. A TF revela um forte potencial para retenção de MPT, porém, um dos limitadores para a sua aplicação é o seu gerenciamento, que muitas vezes é realizado de maneira inadequada, podendo levar a eutrofização de águas quando um aporte elevado de nutrientes é escoado (EYKELBOSH et al., 2014).

A TF é constituída principalmente por uma mistura de bagaço de cana-de-açúcar moído e lodo, que são gerados a partir do processo de tratamento e clarificação do caldo da cana-de-açúcar (ALMEIDA, 1944; SANTOS; ABREU, 2009; PRADO; CAIONE; CAMPOS, 2013), o que a torna um material com elevada disponibilidade de nutrientes, favorecendo sua aplicação em processos de melhoria e remediação de solos.

Outro resíduo que vem sendo gerado em grandes quantidades na matriz produtiva nacional é a serragem de eucalipto, principalmente pelo intenso cultivo voltado para o

abastecimento de indústrias de papel e celulose, construção civil, geração de energia, carvão vegetal, produção de palets, entre outros (LONGUE JÚNIOR; COLODETTE, 2013). A serragem de eucalipto é proveniente de processos de manipulação da madeira, sendo muitas vezes descartado no ambiente como resíduo de atividades agrofloretais após os processos de corte da madeira (SUN et al., 2015).

Estudos de adsorção com íons metálicos como Cd e Pb utilizando a serragem de eucalipto demonstram que a presença de compostos lignocelulósicos em sua composição pode favorecer a interações entre grupos funcionais e sítios de adsorção (TEJADA-TOVAR; VILLABONA-ORTÍZ; GONZALEZ-DELGADO, 2021; YANG et al., 2022).

Dentre os resíduos abordados, o resíduo da extração alcalina de matéria orgânica natural (RMON) é outro resíduo orgânico que muitas vezes é descartado durante a realização de estudos sobre a fração solúvel da matéria orgânica (STEVENSON, 1994; RICE, 2001). Estudos recentes ressaltam a importância da utilização deste resíduo e o quanto o aprofundamento do conhecimento dos mecanismos de interação do RMON podem contribuir significativamente para a área de conhecimento (OLIVEIRA et al., 2019; ROSA et al., 2022). O RMON tem se destacado em pesquisas que abordam sua interação com contaminantes como fenantreno, trihalometanos, corantes e MPT (ALVAREZ-PUEBLA et al., 2006; CUNHA et al., 2010; CUNHA et al., 2012; DE LA ROSA et al., 2003; JESUS et al., 2011; ROSA et al., 2018; ZHANG et al., 2015).

Além da TF, SE e do RMON a utilização de diferentes resíduos orgânicos naturais pode favorecer os processos de desenvolvimento de materiais de fácil obtenção e elevada capacidade adsortiva. Neste contexto, a produção de biochars tem possibilitado uma redução dos resíduos orgânicos, podendo aumentar a capacidade adsortiva do resíduo devido à elevação da porosidade e da área superficial dos materiais a partir dos processos de pirólise (AHMAD et al., 2014).

Assim, a utilização de biochars como uma alternativa para a reutilização de resíduos na retenção de MPT já vem sendo observada desde 2009 por meio de estudos que relacionam a produção de biochar a partir de resíduos orgânicos naturais, no qual a conversão de biomassa de esterco bovino em biochar foi utilizada em estudos de adsorção de chumbo (CAO et al., 2009).

O que torna a produção do biochar como um aliado na minimização dos impactos ambientais ocasionados pelo descarte inadequado de resíduos, um aliado nos processos de economia circular, que vêm sendo amplamente utilizados nos dias atuais, o qual a busca

tornar os processos industriais mais eficientes e com enfoque principal na sustentabilidade, de modo a minimizar impactos ambientais (PARSA; VAN DE WIEL; SCHMUTZ, 2021).

Desse modo, o desenvolvimento de pesquisas que visem aprofundar e valorizar a utilização de diferentes resíduos orgânicos naturais, os quais muitas vezes são dispostos inadequadamente no ambiente sem qualquer aplicação, são de grande relevância, principalmente em um cenário onde se evidenciam cada vez mais os impactos ocasionados pelo avanço contínuo da contaminação ambiental (GAVRILESCU et al., 2015; KANOOU; ALLAIRE; MUNSON, 2018; KÜSTER; ADLER, 2014).

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

O presente estudo tem por objetivo relacionar a capacidade adsorviva por íons cádmio (Cd) e chumbo (Pb), de diferentes resíduos orgânicos naturais (resíduo da extração alcalina de matéria orgânica natural (RMON), torta de filtro (TF), serragem de eucalipto (SE) e biochars obtidos pela pirólise das amostras de TF e SE, avaliando conjuntamente quais as diferenças estruturais presentes em cada material capaz de influenciar nos processos de adsorção.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Realizar a coleta e preparo das amostras dos diferentes resíduos orgânicos naturais (RMON, TF, SE e biochars obtidos pela pirólise das amostras de TF e SE);
- Caracterizar os resíduos orgânicos pelas técnicas: determinação do teor de matéria orgânica, determinação prévia das concentrações de metais totais, espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TG), espectrofotometria na região do ultravioleta visível (UV-VIS), espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ), espectroscopia ordenada de difusão (DOSY), espectrometria de fluorescência, determinação do pH e do pH do ponto de carga zero (pH<sub>pcz</sub>), estereomicroscopia e microscopia eletrônica de varredura com análise por espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS);
- Caracterizar os biochars pelas técnicas: espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TG), espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ), espectroscopia ordenada de difusão (DOSY), espectrometria de fluorescência, determinação do pH e do pH do ponto de

carga zero (pH<sub>pcz</sub>), estereomicroscopia e microscopia eletrônica de varredura com análise por espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS);

- Determinar a cinética de adsorção a partir da influência do tempo nos processos de adsorção de íons Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> pelas amostras de resíduos orgânicos naturais (RMON, TF e SE) e dos biochars obtidos pela pirólise das amostras de TF e SE;
- Comparar as capacidades adsorptivas das amostras de resíduos orgânicos naturais *in natura* e dos biochars por íons Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>;
- Avaliar a cinética de adsorção a partir da aplicação dos modelos cinéticos de adsorção, pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem;
- Avaliar a aplicação de resíduos naturais na retenção de metais em solo contaminado.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 COLETA DAS AMOSTRAS

O resíduo da extração alcalina de matéria orgânica natural (RMON) foi obtido a partir de amostras de solo coletadas próximas a superfície (0-20 cm de profundidade), em uma área localizada na região Sul do estado de Minas Gerais, Brasil, próxima as coordenadas geográficas 22°41'32.90"S, 45°54'56.83"O. Após a coleta, as amostras foram secas ao ar até atingirem massa constante e passadas em peneiras de malha de 2,0 mm (GOVEIA et al., 2013). As amostras de torta de filtro e serragem de eucalipto foram obtidas em uma usina de cana-de-açúcar e uma serraria, respectivamente, ambas localizadas no interior do Estado de São Paulo (Figura 7).

**Figura 7** – Amostras iniciais. (A) Solo; (B) Torta de filtro; (C) Serragem de eucalipto.



Fonte: acervo pessoal.

## 3.2 TRATAMENTO DAS AMOSTRAS PARA OBTENÇÃO DOS RESÍDUOS

### 3.2.1 Resíduo de MON

Para a obtenção do RMON, foi realizada a extração das substâncias húmicas seguindo a metodologia mais utilizadas por diferentes pesquisadores da área, descrita pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS) (SWIFT, 1996). A extração se baseia na utilização de uma solução extratora de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> em uma razão 1:10 solo/extrator sob atmosfera inerte de N<sub>2</sub> submetidos a agitação mecânica por 4 horas (JESUS et al., 2011; SWIFT, 1996).

Após a extração das substâncias húmicas, o RMON foi lavado abundantemente com água destilada para que ocorresse a remoção da alcalinidade residual do processo de extração, e submetido a secagem em estufa a 60 °C até atingir massa constante (WANG; XING, 2005; JESUS et al., 2011; GOVEIA et al., 2013).

### 3.2.2 Torta de filtro

As amostras de torta de filtro foram secas ao ar até atingirem massa constante e posteriormente foram devidamente homogeneizadas (RASUL et al., 2006).

### 3.2.3 Serragem de eucalipto

As amostras de serragem de eucalipto foram submetidas a secagem em estufa a 110 °C por 24 horas até atingir massa constante e peneiradas em malha de 2,0 mm (BOUMANCHAR et al., 2017; GHANI et al., 2013).

## 3.3 OBTENÇÃO DO BIOCHAR

Após a coleta e homogeneização, parte das amostras da TF e SE foram submetidas ao processo de pirólise em reatores de porcelana e de aço inox. Os experimentos foram conduzidos em diferentes reatores, com o intuito de comparar e otimizar os processos de obtenção de biochar em diferentes reatores (Figura 8). Os experimentos foram realizados em forno mufla (LF0612, Jung) com aquecimento a 450 °C a uma taxa de 5 °C min<sup>-1</sup> por um tempo de residência de 90 minutos (JESUS et al., 2019). Após o processo de pirólise lenta em mufla, as amostras foram deixadas em repouso até o resfriamento total e posteriormente foram obtidas as massas finais das amostras e realizados os cálculos do rendimento do material final obtido (equação 1).

$$R(\%) = \frac{m_f}{m_i} * 100$$

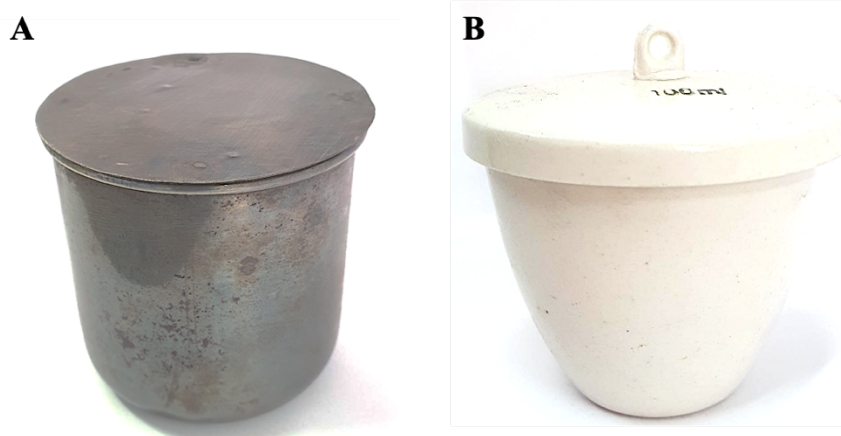
equação (1)

R (%) = rendimento do biochar (% em massa)

$m_i$  = massa de amostra inicial (g)

$m_f$  = massa do biochar obtido (g)

**Figura 8** – Reatores empregados para o preparo dos biochars. (A) Aço inox; (B) Cadinho de Porcelana.



Fonte: acervo pessoal.

### 3.4 IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS

Na Tabela 2 estão apresentadas as nomenclaturas utilizadas ao longo deste trabalho.

**Tabela 2** – Nomenclatura e descrição das amostras utilizadas.

<b>Amostra</b>	<b>Descrição</b>
<b>RMON</b>	Resíduo da extração alcalina de matéria orgânica natural
<b>TF</b>	Torta de Filtro
<b>SE</b>	Serragem de Eucalipto
<b>BSEP</b>	Biochar Serragem de Eucalipto – Porcelana
<b>BTFP</b>	Biochar Torta de Filtro – Porcelana
<b>BSEA</b>	Biochar Serragem de Eucalipto – Aço inox
<b>BTFA</b>	Biochar Torta de Filtro – Aço inox

### 3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

#### 3.5.1 Determinação do teor de matéria orgânica e cinzas

Os teores de matéria orgânica e cinzas presentes nas amostras de solo, RMON, TF e SE foram obtidos por análises gravimétricas, a partir da calcinação de 0,5 g das amostras (duplicata) em cadinhos de porcelana a 750 °C por 4 horas em forno mufla (LF0612, Jung) (GRIFFITH; SCHNITZER, 1975). Os cálculos dos valores obtidos em (%) de material foram realizados de acordo com as equações (2) e (3).

$$\% \text{ Matéria orgânica} = \left( \frac{PS-PM}{PS} \right) * 100$$

equação (2)

$$\% \text{ Cinzas total} = \left( \frac{PM}{PS} \right) * 100$$

equação (3)

PS = massa inicial (g)

PM = massa final (g)

#### 3.5.2 Determinação de metais totais nas amostras de resíduos orgânicos naturais

Para a determinação das concentrações de metais totais presentes nas amostras de solo, RMON, TF e SE, foram realizadas digestões das amostras em forno de micro-ondas (Multiwave PRO, Anton Paar). Os procedimentos foram realizados a partir do método estabelecido EPA 3051A para digestão de amostras de solo, sedimento e lama. As amostras previamente secas e homogeneizadas foram pesadas, aproximadamente 0,5 g de cada amostra em vasos específicos para a digestão, em triplicata, nos quais foram adicionados 9 mL de HNO<sub>3</sub> 65% e 3 mL de HCl 37% e submetidos a aquecimento a 185 °C.

Após a digestão, as amostras foram transferidas para balões volumétricos e avolumadas para volume final de 25 mL com água ultrapura (US EPA, 2019) e os metais totais foram quantificados por espectrometria de emissão atômica por plasma de micro-ondas (MP-AES 4200, Agilent Technologies). A partir da quantificação das amostras foram obtidos os valores de concentração em mg L<sup>-1</sup> e estes foram convertidos mg kg<sup>-1</sup>, considerando a massa inicial de amostra utilizada na digestão. A concentração em mg kg<sup>-1</sup> foi obtida a partir da Equação 4.

$$C = \frac{Cmp \times d \times V}{m}$$

equação (4)

C = Concentração nos resíduos (mg kg<sup>-1</sup>)

Cmp = Concentração determinada MP-AES (mg L<sup>-1</sup>)

d = Diluição

V = volume final solução extratora ou do balão no final da extração (L)

m = Massa da amostra (kg)

As curvas analíticas para determinação dos metais totais em solução foram preparadas a partir de uma solução padrão multielementar 500 mg L<sup>-1</sup> e de uma solução padrão de ferro 1000 mg L<sup>-1</sup>. Os elementos analisados e quantificados foram Zn, Cd, Cu, Fe, Ni, Mo, Mn, Pb, Sr, Cr, Ba e K (ZHAO et al., 2015). O intervalo das curvas analíticas foi de 0,01 a 1,0 mg L<sup>-1</sup> para os elementos Zn, Cd, Cu, Ni, Mo Pb, Sr, Cr e Ba, de 1,0 a 10 mg L<sup>-1</sup> para Mn, de 15 a 60 mg L<sup>-1</sup> para K e de 100 a 500 mg L<sup>-1</sup> para Fe, com a realização de leituras em triplicata nos comprimentos de onda descritos na tabela 3, seguidos de seus limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ).

**Tabela 3** – Descrição dos elementos determinados, linhas de emissão e seus respectivos limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) para as amostras de solo, RMON, TF e SE.

<b>Elemento</b>	<b>Linhas de emissão (nm)</b>	<b>LOD (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>LOQ (mg L<sup>-1</sup>)</b>
<b>Zn</b>	213,857	0,1242	0,4140
<b>Cd</b>	228,802	0,0092	0,0307
<b>Cu</b>	324,754	0,0027	0,0091
<b>Fe</b>	371,993	0,00675	0,0225
<b>Ni</b>	352,454	0,0411	0,1371
<b>Mo</b>	379,825	0,0120	0,0399
<b>Mn</b>	403,076	0,0010	0,0032
<b>Pb</b>	405,781	0,0258	0,0861
<b>Sr</b>	407,771	0,0001	0,0002
<b>Cr</b>	425,433	0,007	0,0022
<b>Ba</b>	455,403	0,0000	0,0001
<b>K</b>	769,897	0,0074	0,0248

### **3.5.3 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

A caracterização dos possíveis grupamentos químicos presentes nas diferentes amostras de RMON, TF, SE, BSEP, BTFP, BSEA e BTFA, foram analisadas a partir das bandas de absorção dos espectros na região do infravermelho.

Os espectros de FTIR das amostras foram obtidos utilizando um espectrômetro Cary 630 FTIR (Agilent Technologies) equipado com um sistema de aquisição de dados. As leituras foram realizadas na região de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , pelo modo de transmissão com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 32 varreduras (ELKHALEEFA et al., 2021).

### **3.5.4 Análise Termogravimétrica (TG)**

As análises termogravimétricas foram obtidas pela utilização de um analisador termogravimétrico Pyris1 TGA (PerkinElmer). Para as análises, aproximadamente  $3,5 \pm 0,5$  mg de cada amostra foram inseridas em cadinhos de platina e submetidas a uma taxa de aquecimento de  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  continuamente até atingir  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob atmosfera inerte ( $\text{N}_2$ ) para evitar reações de oxidação da amostra. Também foram realizadas as curvas termogravimétricas em atmosfera de ar sintético para que fosse possível observar as análises em uma atmosfera não oxidante e oxidante (SINGH et al., 2022). As perdas de massa (TG) e as respectivas curvas derivadas (DTG) das amostras foram representadas em função da temperatura para acompanhar a variação da massa (LI et al., 2015).

### **3.5.5 Espectrofotometria na região do ultravioleta visível (UV-VIS)**

Foram realizadas análises espectrofotométricas na região do ultravioleta/visível (UV-VIS Q798U2VS, Quimis), a fim de avaliar o grau de condensação estrutural das amostras de solo e RMON, sendo uma das técnicas utilizadas para caracterizar amostras que apresentam processos de humificação em sua formação (CHEN; SENESI; SCHNITZER, 1977).

As análises foram realizadas a partir da dissolução de 100 mg de amostra em 5 mL de bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ )  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , em triplicata, seguida da leitura da absorbância das amostras nos comprimentos de onda 465 nm e 665 nm. A partir dos resultados obtidos, foi calculado do grau de condensação estrutural das amostras pela razão entre os comprimentos de onda 465 nm ( $E_4$ ) e 665 nm ( $E_6$ ). As razões obtidas nos diferentes comprimentos de onda 465 nm e 665 nm podem estar relacionadas ao grau de condensação dos constituintes aromáticos, ao teor de carbono e ao peso molecular das Substâncias Húmicas (SH). (CHEN; SENESI; SCHNITZER, 1977; STEVENSON, 1994).

### 3.5.6 Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (RMN $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ ) e Espectroscopia ordenada de difusão (DOSY)

A caracterização das amostras por RMN  $^{13}\text{C}$  possibilitou determinar as propriedades estruturais das moléculas constituintes das amostras de RMON, TF, SE, BSEP, BTFP, BSEA e BTFA. Foram utilizados 17,5 mg de cada amostra em 0,50 mL de água deuterada ( $\text{D}_2\text{O}$ ). Os experimentos de RMN foram realizados usando um espectrômetro Bruker 400-MHz equipado com sonda PABBI z-GRD de 5 mm e gradiente de campo. Todos os decaimentos livres de indução (FIDs) foram adquiridos a 25 °C com janela espectral de 6410 Hz 32768 pontos. Os deslocamentos químicos foram referenciados pelo sinal do ácido trimetilsililpropanóico em 0,00 ppm. Os espectros de difusão (DOSY) foram adquiridos usando sequência de pulsos BPPLIED com pré-saturação de água. Os parâmetros utilizados foram tempo de relaxação de 2 s, tempo de difusão  $\Delta$  variando de 0,10-0,20 s, duração do pulso de gradiente,  $\delta$ , de 0,6 ms, tempo entre os pulsos de gradiente,  $\tau$ , de 1,8 ms e  $T_e$  de 5 ms. As amplitudes dos pulsos de gradiente variaram de 0,68 a 9,42  $\text{G cm}^{-1}$ . Os espectros foram adquiridos com 16 acumulações e 128 scans.

Ao serem utilizadas as técnicas RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e DOSY é possível analisar misturas complexas por meio da separação das classes de compostos presentes nas amostras, podendo fornecer informações sobre suas interações intermoleculares bem como em seu tamanho e forma (PAGÈS et al., 2017).

### 3.5.7 Espectrometria de Fluorescência

A aplicação da espectrometria de fluorescência contribui com a análise de características estruturais das amostras que apresentam processos de humificação em sua formação de modo a possibilitar o cálculo do grau de humificação (MILORI et al., 2002).

Para esta análise foram utilizadas as amostras de RMON, TF, SE, BSEP, BTFP, BSEA e BTFA que foram inicialmente dissolvidas aproximadamente 10 mg de cada amostra em solução de bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) 0,05  $\text{mol L}^{-1}$  e submetidas a análise das intensidades de fluorescência em espectrometro de fluorescência (RF 5301PC, Shimadzu) (MILORI et al., 2002).

As leituras dos espectros de fluorescência foram realizadas em três modos: emissão, excitação-emissão e varredura síncrona, baseado nas metodologias propostas por Zsolnay et al. (1999), Milori et al. (2002) e Kalbitz, Geyer e Geyer (1999). A obtenção dos espectros de emissão pela metodologia proposta por Zsolnay et al. (1999), ocorreu por meio da excitação a 240 nm, com um intervalo de varredura entre 350 e 650 nm. Segundo a metodologia

empregada por Milori et al. (2002), os espectros foram adquiridos no modo de emissão com excitação a 465 nm. Já com base na metodologia proposta por Kalbitz, Geyer e Geyer (1999), os espectros de varredura-síncrona foram obtidos ao longo de uma varredura de 300 a 520 nm, simultaneamente pelos comprimentos de onda de excitação e emissão.

### **3.5.8 pH e pH do ponto de carga zero (pH<sub>pcz</sub>)**

A determinação do pH e do pH do ponto de carga zero teve por intuito avaliar a distribuição das cargas das superfícies das amostras de RMON, TF, SE, BSEP, BTFP, BSEA e BTFA. A distribuição das cargas superficiais das amostras, possibilita uma maior compreensão da eficiência dos ensaios de adsorção em determinados valores de pH e assim otimiza a seleção de materiais adsorventes mais adequados para cada área impactada por determinado contaminante (BAKATULA et al., 2018).

Para a obtenção do valor de pH das amostras foram realizadas análises utilizando a proporção de 1,0 g de amostra em 20 mL de água destilada, em duplicata, submetidas a agitação mecânica por 90 min. Após esse período o valor de pH foi determinado com o auxílio de um pHmetro portátil (AK90, Akso) (RAJKOVICH et al., 2012).

Já a determinação do pH do ponto de carga zero, consistiu na adição de 150 mg da amostra em 50 mL de solução de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Os valores de pH das soluções foram ajustados (2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 e 12,0) pela adição de HCl ou NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Após 24 horas foi realizada a medida do pH final das soluções. A partir da diferença entre os valores iniciais e finais de pH foi possível determinar o valor de pH no qual as cargas superficiais se anulam, possibilitando ampliar a compreensão do quanto estas podem influenciar nas reações de adsorção (VIJAYAKUMAR; TAMILARASAN; DHARMENDIRAKUMAR, 2012).

### **3.5.9 Estereomicroscopia e microscopia eletrônica de varredura com análise por espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS)**

As estruturas macroscópicas das amostras foram obtidas por estereomicroscopias em estereomicroscópio (EZ4 HD, Leica), enquanto que as análises microscópicas e elementares das amostras foram realizadas, por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS). As micrografias foram obtidas em microscópio (TM 3000, Hitachi) com distância de trabalho de 10 mm e voltagem de 15 kV.

A realização das análises das estruturas macroscopicamente possibilita observar os diferentes níveis de distribuição e espessura das amostras (YEKEEN et al., 2017), de modo a complementar as análises conduzidas pelo MEV.

## 3.6 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

### 3.6.1 Especificação com Visual MINTEQ

Antes da realização dos experimentos de adsorção foram realizadas simulações que possibilitaram determinar a distribuição das espécies químicas predominantes de cádmio e chumbo em diferentes valores de pH, pela utilização do software Visual MINTEQ 3.1 (GUSTAFSSON, 2013; XU et al., 2013).

A utilização do software Visual MINTEQ 3.1, possibilita determinar os valores de pH mais adequados para que possam ser conduzidos os estudos de adsorção entre os íons cádmio/chumbo pelas amostras de resíduos orgânicos naturais e biochars, uma vez que o pH da solução a ser utilizada influencia diretamente a sorção dos metais disponíveis em solução.

### 3.6.2 Estudo cinético da interação entre íons cádmio/chumbo pelas amostras de resíduos orgânicos naturais e biochars

Para verificar a influência do tempo na interação entre os íons  $\text{Cd}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$  e os resíduos orgânicos naturais (RMON /TF/SE/biochars) foram utilizadas 0,03 g de amostra em 15 mL de soluções padrão de metais a  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , inseridas em tubos de polipropileno com tampa.

Inicialmente foram conduzidos ensaios preliminares para a otimização das condições a serem utilizadas, sendo realizados experimentos testes nos valores de pH 5,0, 5,5, 6,0 e 7,0. De modo que, foi possível observar a formação de precipitado em determinados valores de pH durante os diferentes tempos de contato entre o material adsorvente e as soluções contendo íons  $\text{Cd}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ . O que evidenciou a necessidade da adição de uma solução tampão submetida ao ajuste de força iônica nas soluções contendo íons  $\text{Cd}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ .

A partir dos estudos preliminares o valor de pH 5,5 se mostrou mais eficiente na remoção de íons  $\text{Cd}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ , sendo assim, este o valor utilizado nos estudos cinéticos. O valor de pH 5,5 foi ajustado a partir do preparo do tampão acetato formado pela dissolução de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) e  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) para a obtenção de uma solução pH 5,5, considerando o  $\text{pH} = \text{pKa} \pm 1$  do ácido acético. Para a realização do ajuste da força iônica, foi preparada uma solução de nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ )  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  (SHEN et al., 2017).

Para o preparo de 1L das soluções contendo íons  $\text{Cd}^{2+}$  ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) ou  $\text{Pb}^{2+}$  ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ), pH 5,5 em tampão acetato, foi utilizado um béquer de 1L com pHmetro acoplado, no qual foi inserido 500 mL de  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , 100 mL de  $\text{NaNO}_3$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  e 100 mL de uma solução de  $\text{Cd}^{2+}$   $100 \text{ mg L}^{-1}$ , a seguir foi adicionado aos poucos 200 mL de  $\text{NaOH}$   $0,151 \text{ mol L}^{-1}$ , submetidos sob agitação constante até que fosse atingido o valor de pH 5,5. Após o

ajuste do valor de pH, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 1L e o volume foi ajustado até a marca do menisco.

Os estudos cinéticos foram conduzidos em diferentes tempos de contato (5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 120, 240, 360 e 1440 minutos) sob agitação mecânica. Após o término dos experimentos, as soluções foram filtradas em membrana éster de celulose 0,45  $\mu\text{m}$  (MF-Millipore™) e as concentrações de metais disponíveis em solução foram quantificadas por espectrometria de emissão atômica por plasma de micro-ondas (MP-AES 4200, Agilent Technologies).

A influência do tempo na adsorção de íons  $\text{Cd}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$  pelas respectivas amostras de resíduos orgânicos naturais foi determinada pelas equações (5) e (6), nas quais foi possível obter a % de retenção e a capacidade de adsorção das amostras pelos íons  $\text{Cd}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$  em função do tempo:

$$\% \text{ Retenção} = \frac{C_0 - C}{C_0} * 100$$

equação (5)

onde  $C_0$  é a concentração inicial do metal em  $\text{mg L}^{-1}$  e  $C$  é a concentração final do metal livre no filtrado em  $\text{mg L}^{-1}$ .

E a capacidade de adsorção dos íons  $\text{Cd}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$  pelas respectivas amostras de resíduos orgânicos naturais, foi calculada a partir da massa de metal adsorvido por unidade de massa de amostra utilizada, determinada pela equação 6:

$$q = \frac{(C_0 - C) * V}{m}$$

equação (6)

onde  $q$  é a capacidade de adsorção de íons  $\text{Cd}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$  em  $\text{mg g}^{-1}$ ,  $C_0$  é a concentração inicial de íons  $\text{Cd}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$  em  $\text{mg L}^{-1}$ ,  $C$  é a concentração final de íons  $\text{Cd}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$  em  $\text{mg L}^{-1}$ ,  $V$  é o volume da solução total (em L) e  $m$  é a massa de amostra utilizada em g (WON; HAN; YUN, 2008).

### 3.6.3 Modelos cinéticos de adsorção

A partir dos resultados obtidos nos estudos cinéticos das amostras de RMON, TF, SE, BSEP, BTFP, BSEA e BTFA por íons  $\text{Cd}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ , foram aplicados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para que fosse possível avaliar o comportamento dos processos adsorptivos nos diferentes intervalos de tempo (LAGERGREN, 1898; HO; MCKAY, 1999).

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren é descrito pela equação 7:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

equação (7)

onde  $q_e$  e  $q_t$  se referem a quantidade de metal adsorvido pelos resíduos orgânicos no equilíbrio e no tempo (em  $\text{mg g}^{-1}$ ), respectivamente; e  $k_1$  é a constante da taxa de adsorção ( $\text{min}^{-1}$ ) (LAGERGREN, 1898). A integração da equação 7 pode ser expressa na forma linear:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t$$

equação (8)

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem é apresentado na equação 9:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

equação (9)

De acordo com este modelo,  $k_2$  é a taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem (HO; MCKAY, 1999). A equação 10 apresenta a forma linear do modelo cinético de pseudo-segunda ordem após integração:

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

equação (10)

### 3.6.4 Aplicação de RMON e BTFA na retenção de metais em solo contaminado

Com o intuito de avaliar a aplicabilidade dos adsorventes abordados neste Capítulo, em áreas contaminadas por MPT, foi realizado um experimento a partir de uma amostra de solo coletada em uma área de descarte inadequado de resíduos urbanos e industriais. A amostra de solo foi coletada próxima a superfície (0-20 cm de profundidade) no município de

Pilar do Sul, região Sul do estado de São Paulo, Brasil (próxima as coordenadas geográficas 23°50'14.16"S, 45°40'21.55"O).

#### 3.6.4.1 Determinação das concentrações de metais totais na amostra de solo

Após a coleta, a amostra foi seca em temperatura ambiente até atingir massa constante e submetida a digestão seguindo a metodologia descrita no item 3.5.2.

As curvas analíticas para determinação dos metais totais em solução foram preparadas a partir de uma solução padrão multielementar 500 mg L<sup>-1</sup>. Os elementos determinados e quantificados foram Zn, Cd, Cu, Al, Mn, Cr, Ba e K (ZHAO et al., 2015), sendo utilizadas as curvas analíticas de 0,01 à 1,0 mg L<sup>-1</sup> para os elementos Cu e Cr, de 1,0 à 10 mg L<sup>-1</sup> para os elementos Al, Ba, Cd, Mn e Zn e por fim a curva analítica de 10 a 100 mg L<sup>-1</sup> para K, com a realização de leituras em três replicatas nos comprimentos de onda descritos na tabela 4, seguidos de seus limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ).

**Tabela 4** – Descrição dos elementos determinados, linhas de emissão e seus respectivos limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) para a amostra de solo.

Elemento	Linhas de emissão (nm)	LOD (mg L <sup>-1</sup> )	LOQ (mg L <sup>-1</sup> )
Zn	213,857	0,0040	0,0132
Cd	228,802	0,0046	0,0154
Cu	324,754	0,0005	0,0015
Al	396,152	0,0005	0,0017
Mn	403,076	0,008	0,0026
Cr	425,433	0,0002	0,0007
Ba	455,403	0,0000	0,0001
K	766,491	0,0017	0,0057

#### 3.6.4.2 Ensaio de adsorção

A partir dos resultados obtidos nos estudos cinéticos de adsorção, foram utilizadas as amostras de RMON e o BTFA, as quais obtiveram as melhores capacidades adsorptivas tanto na forma *in natura* quanto na forma de biochar, respectivamente.

Para os ensaios de adsorção foram utilizadas diferentes proporções entre solo/adsorvente (m/m) sendo utilizada 0,5g de solo para 1g de RMON ou BTFA e 1g de solo para 0,5g de RMON ou BTFA, para que fosse possível observar a influência da massa do

adsorvente na retenção dos metais presentes na amostra de solo. As amostras de RMON ou BTFA em contato com o solo foram inseridas em tubos de polipropileno com tampa contendo 15 mL de água destilada e submetidas a agitação por um período de 60 min.

Inicialmente foram montados quatro ensaios controles contendo somente água destilada ou água destilada e solo ou água destilada e RMON ou água destilada e BTFA, nas mesmas condições de armazenamento e intervalo de tempo que foram submetidos os ensaios de adsorção, para que fosse possível observar a influência de cada um dos controles com e sem os adsorventes isoladamente.

Após o período de interação as amostras foram filtradas a vácuo em membrana de 0,45  $\mu\text{M}$  de éster de celulose (MF-Millipore™). Os ensaios foram realizados em duplicata. Os metais em solução foram quantificados por espectroscopia de emissão atômica com plasma de micro-ondas (MP-AES 4200, Agilent Technologies). A massa de metais retida nas amostras de RMON e BTFA, foi calculada a partir da massa de metal adsorvido por unidade de massa de adsorvente, conforme a Equação (6).

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 OTIMIZAÇÃO DA OBTENÇÃO DE BIOCHAR**

A partir dos processos de pirólise de parte dos resíduos orgânicos naturais de SE e TF utilizando diferentes reatores para sua obtenção foi possível obter rendimentos de 50,49% para a amostra de TF utilizando cadinho de porcelana e de 41,85% utilizando o reator de aço inox, enquanto que para a SE foi possível obter um rendimento de 24,16% utilizando cadinho de porcelana e de 20,03% utilizando o reator de aço inox (Tabela 5).

**Tabela 5** – Materiais e condições empregadas para a obtenção de biochar a partir de resíduos orgânicos naturais.

<b>Material</b>	<b>Reator</b>	<b>Temperatura</b>	<b>% Rendimento</b>	<b>Referências</b>
<b>TF</b>	Porcelana	450 °C	50,49	(este trabalho)
<b>SE</b>	Porcelana	450 °C	24,16	(este trabalho)
<b>TF</b>	Aço inox	450 °C	41,85	(este trabalho)
<b>SE</b>	Aço inox	450 °C	20,03	(este trabalho)
<b>Lodo de esgoto</b>	Reator pirolítico com atm N <sub>2</sub>	450 °C	~45	(VELGHE et al., 2012)
<b>Serragem de Seringueira</b>	Reator de leito fixo - Aço inox	450 °C	41,86	(GHANI et al., 2013)
		550 °C	37,16	
		650 °C	32,78	
		750 °C	30,96	
		850 °C	28,90	
<b>Casca de espiga de milho</b>	Aço inox	400 - 800 °C	~35	(BUENO et al., 2017)
<b>Serragem</b>	Aço inox	350 °C	42,6	(FEOLA CONZ et al., 2017)
		450 °C	42,4	
		550 °C	36,4	
		650 °C	33,3	
<b>Palha de cana-de-açúcar</b>	Aço inox	350 °C	41,5	(FEOLA CONZ et al., 2017)
		450 °C	37,6	
		550 °C	34,6	
		650 °C	32,8	
<b>Serragem de eucalipto</b>	Reator pirolítico com atm N <sub>2</sub>	250 °C	16,22	(ZHANG; ZHANG; LI, 2018)

Ao comparar os dados presentes na literatura com os valores de rendimento obtidos (Tabela 5) pelas amostras de TF e SE é possível encontrar valores que corroboram os resultados apresentados, nos quais a elevação da temperatura dos processos pirolíticos e os modelos de reatores empregados podem influenciar no rendimento do material resultante (BUENO et al., 2017; FEOLA CONZ et al., 2017; GHANI et al., 2013; VELGHE et al., 2012; ZHANG; ZHANG; LI, 2018).

Estudos ressaltam que ao se elevar a temperatura aplicada nos resíduos oriundos de compostos lignocelulósicos, pode ocorrer uma redução da disponibilidade dos teores de oxigênio/carbono e hidrogênio/carbono do material, que contribuem para a formação de

estruturas aromáticas mais estáveis e capazes de favorecer a interação entre os biochars e os poluentes, pois proporcionam uma maior interação entre as estruturas (BUENO et al., 2017; KANOOU; ALLAIRE; MUNSON, 2018; MISHRA et al., 2017; MOHAND et al., 2012).

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

### 4.2.1 Determinação do teor de matéria orgânica e cinzas

A partir da caracterização das amostras dos diferentes resíduos naturais utilizados e da amostra de solo inicial *in natura*, foi possível observar a presença de 49% de matéria orgânica na amostra de solo, 44% no RMON e teores de 63% e 99% de matéria orgânica nas amostras de TF e SE, respectivamente (Tabela 6).

**Tabela 6** – Caracterizações das amostras quanto aos teores de matéria orgânica e cinzas das amostras de solo, RMON, TF e SE.

Amostras	%Matéria orgânica	% Cinzas
Solo	49,36	50,64
RMON	44,25	55,75
TF	63,63	36,37
SE	99,68	0,32

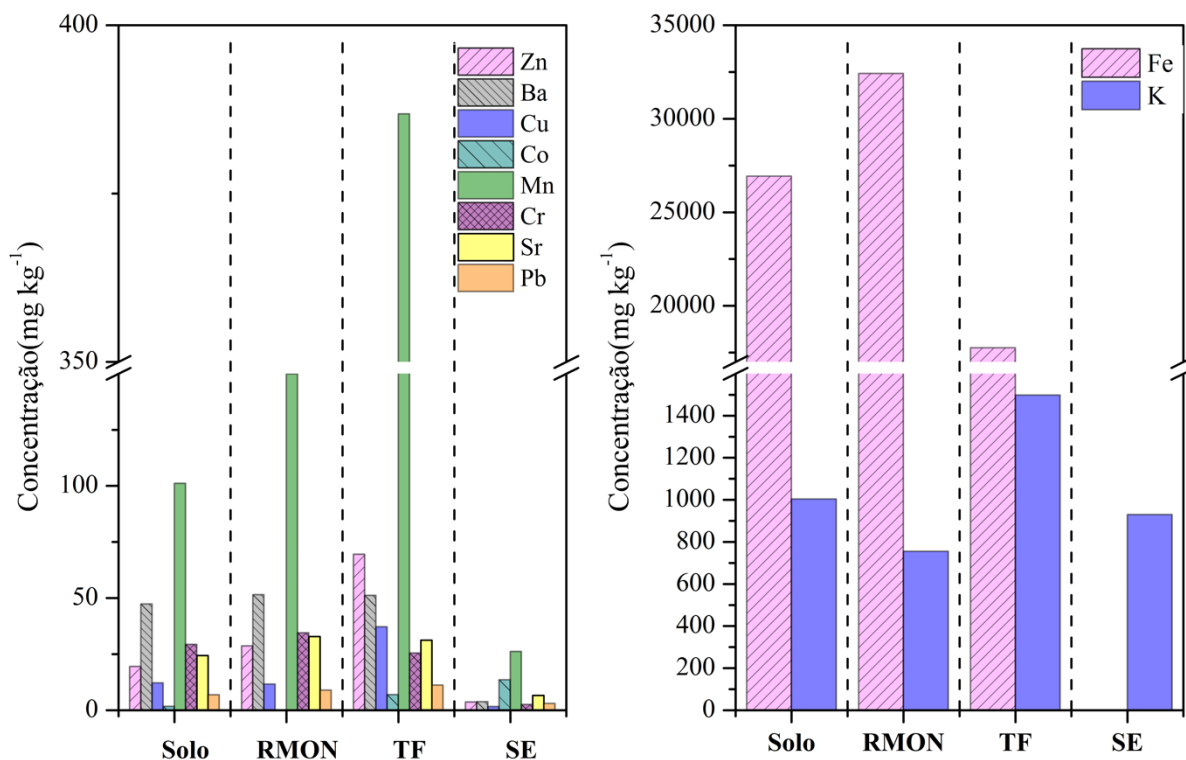
Desse modo, os resultados obtidos (Tabela 6) sugerem um decréscimo do teor de cinzas de acordo com a composição do material. As amostras de TF e SE, por exemplo, por serem constituídas em sua maioria de compostos contendo celulose, lignina, hemicelulose e elevados teores de carbono que variam de 30 a 50%, podem sofrer uma redução significativa de sua massa em elevadas temperaturas (GEORGE et al., 2010; JANKE et al., 2016; MISHRA et al., 2017; SHAABAN et al, 2013).

### 4.2.2 Determinação das concentrações de metais totais

A determinação dos metais totais nas amostras de resíduos possibilita analisar a presença de possíveis elementos químicos capazes de influenciar nos processos de adsorção dos íons  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ . A partir a digestão das amostras foi possível determinar os elementos Zn, Cd, Ba, Cu, Co, K, Mo, Mn, Cr e Fe (Figura 9). Potássio (K) e ferro (Fe) foram os elementos presentes nas maiores concentrações quando comparado aos demais, variando de 755,93 a 1497,72 mg  $kg^{-1}$  para K e de 17750,38 a 32418,84 mg  $kg^{-1}$  para Fe, sendo mais

elevados nas amostras de TF e RMON, respectivamente. Manganês (Mn) se destaca por ser o terceiro elemento presente em concentrações de até 386,83 mg kg<sup>-1</sup> na amostra de TF. Já os elementos níquel (Ni), cobalto (Co), molibdênio (Mo) e cádmio (Cd) foram os menos quantificados ou até mesmo não detectados.

**Figura 9** – Elementos quantificados presentes nas amostras de solo, RMON, TF e SE.



Os resultados obtidos possibilitaram corroborar dados apresentados na literatura (GEORGE et al., 2010; KANOOU; ALLAIRE; MUNSON, 2018; SOUZA et al., 2019). Estudos realizados têm demonstrado, por exemplo, a presença de íons Cd, Co, Cr, Cu e Zn em amostras de sabugo de milho e serragem de eucalipto (KANOOU; ALLAIRE; MUNSON, 2018), de íons Ca, Cd, Cr, Cu, K, Mn, Ni e Zn em amostras de torta de filtro (GEORGE et al., 2010), e de íons Ba, Cu, Pb, Ni e Zn em amostras de solo, resíduo de castanha e açaí (SOUZA et al., 2019).

No estudo apresentado por Souza et al. (2019) foram obtidos valores de concentração de aproximadamente 216 mg kg<sup>-1</sup>, 133,9 mg kg<sup>-1</sup> e 80 mg kg<sup>-1</sup> de íons Ba, Cu e Pb respectivamente em uma amostra de solo.

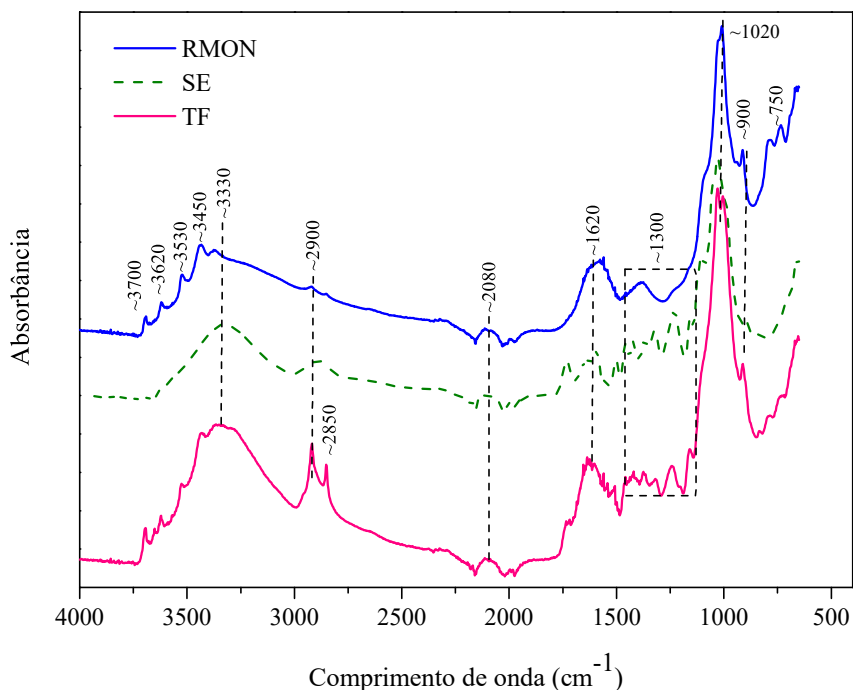
### 4.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A partir dos espectros FTIR (Figuras 10 e 11) obtidos das amostras, é possível observar a presença de determinados grupos funcionais capazes de favorecer os processos de adsorção das amostras quando em contato com os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  (ELKHALEEFA et al., 2021), ressaltando a presença bandas de absorção relacionadas principalmente a grupamentos carboxílicos, fenólicos, aromáticos, alifáticos, ésteres e hidroxilas.

A presença de bandas de absorção localizadas nas regiões entre  $3400 - 3300 \text{ cm}^{-1}$  (Figuras 10 e 11), podem estar relacionadas a deformação axial de hidroxila  $-\text{OH}$  ou  $\text{NH}$  principalmente nas amostras de resíduos orgânicos naturais, com uma menor incidência nos biochars, possivelmente indicando a redução dos grupamentos hidroxila após a utilização dos diferentes reatores para a pirólise dos materiais (DAS; BHATTACHARYYA; SARMAH, 2016; KOMNITSAS et al., 2016).

Já a presença das bandas de absorção entre  $1735 - 1630 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 10) podem estar relacionadas a presença de grupamentos éster carbonila de hemicelulose, característicos dos resíduos *in natura* (KOMNITSAS et al., 2016). Enquanto que a presença das bandas de absorção nas amostras de biochar (Figura 11) nos comprimentos de onda entre  $1180 - 1030$ , podem indicar que a biomassa não foi totalmente decomposta pela pirólise, levando em consideração que a temperatura máxima utilizada para a obtenção dos biochars foi de  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  (JESUS et al., 2019).

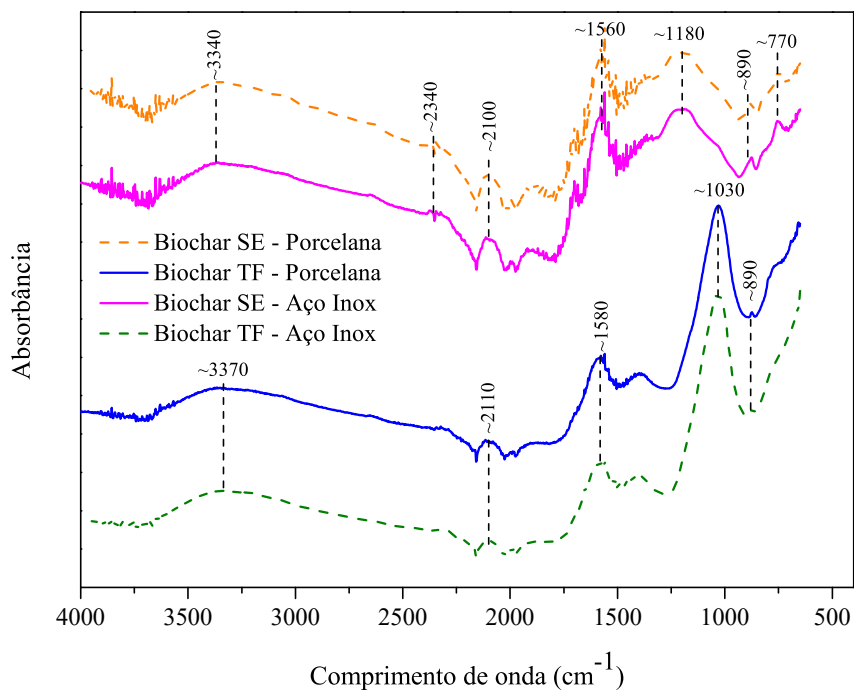
**Figura 10** – Espectros na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das amostras dos resíduos *in natura*: RMON, SE e TF.



A influência dos diferentes reatores utilizados para a pirólise, pode ter favorecido o aumento da intensidade de determinadas bandas e na redução de outras (Figuras 10 e 11), principalmente nos comprimentos entre 1100 – 1030  $\text{cm}^{-1}$ , característicos de grupamentos C–C, C–O–C ou C–O, nos quais as alterações estruturais podem ser ocasionadas pela decomposição da celulose e hemicelulose presente nos resíduos orgânicos naturais (KOMNITSAS et al., 2016).

Embora tenham sido utilizados diferentes reatores para a obtenção dos biochars, ambos os reatores favoreceram a presença de bandas de absorção semelhantes tanto para o resíduo de SE quanto para o de TF (Figura 11). Estudos demonstram que em temperaturas acima de 400 °C é possível ocorrer a alteração de determinados grupos funcionais, levando a transformação de estruturas lignocelulósicas em estruturas mais aromáticas e carbonáceas, principalmente nas bandas relacionadas ao estiramento de –OH e  $\text{CH}_2$  (PARK et al., 2019; RAY; BANERJEE; DUBEY, 2020).

**Figura 11** – Espectros na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das amostras dos biochars de SE e TF obtidos em cadinhos de porcelana e reator de aço inox.



Após a análise das bandas de absorção das amostras foi possível comparar com bandas de absorção compatíveis com a literatura para os resíduos: bagaço de cana-de-açúcar, resíduos de poda, serragem de eucalipto, capim, sementes, palha, dentre outros (Tabela 7).

**Tabela 7** – Grupos funcionais associados aos espectros na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das amostras de RMON, SE, TF, BSEP, BTFP, BSEA e BTFA.

<b>Comprimento de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Grupos funcionais</b>	<b>Referência</b>
<b>3450 – 3300</b>	Estiramento –OH	(DAS et al., 2016; KOMNITSAS et al., 2016; JESUS et al., 2019)
<b>2920 – 2851</b>	Estiramento de C–H alifáticos	(JESUS et al., 2019)
<b>~1850</b>	Estiramento de C=O ácidos carboxílicos e ésteres	(JESUS et al., 2019; XIAO et al., 2020)
<b>1735 – 1630</b>	Estiramento de C=O e –COOH	(XIAO et al., 2020)
<b>~1580 – 1400</b>	Estiramento C–O de –COOH e grupamentos C–H alifáticos	(PARK et al., 2019; XIAO et al., 2020)
<b>~ 1030</b>	Estiramento C–O de –COOH e estruturas O–C–O alifáticas	(MISHRA et al., 2017; XIAO et al., 2020)
<b>910 - 870</b>	C–O fenólicos e C–H aromáticos	(XIAO et al., 2020)

#### 4.2.4 Análise Termogravimétrica (TG)

A partir das análises termogravimétricas foi possível observar a conversão da biomassa nas diferentes amostras avaliadas (Figura 12). Os principais constituintes das biomassas foram relacionados aos diferentes estágios de decomposição térmica das amostras,

tendo a presença de hemicelulose, celulose e lignina (PARTHASARATHY; NARAYANAN; AROCKIAM, 2013).

É possível observar três estágios principais de decomposição das amostras, sendo o primeiro em temperaturas no intervalo de 25 °C a 100 °C (Figuras 12B e 13B), no qual possivelmente há uma perda de umidade (H<sub>2</sub>O) seguida da emissão de compostos voláteis (GHANI et al., 2013; MISHRA; BHASKAR, 2014; SINGH et al., 2022). Já o segundo estágio de decomposição das amostras pode ser observado no intervalo de temperaturas entre 150 °C a 350 °C, o qual pode estar relacionado a decomposição de hemicelulose e celulose principalmente nas amostras de RMON, SE e TF tanto em atmosfera de N<sub>2</sub> quanto de ar sintético (Figuras 12B e 13B) (FEOLA CONZ et al., 2017; KOMNITSAS et al., 2016). Neste segundo estágio pode ocorrer a decomposição de compostos orgânicos de baixa massa molar como: ácidos carboxílicos, aldeídos, alcanos e éteres para produção de hidroxil acetaldéido, álcoois e outros grupos carbonilas e despolimerização de açúcares (VAN DE VELDEN et al., 2010).

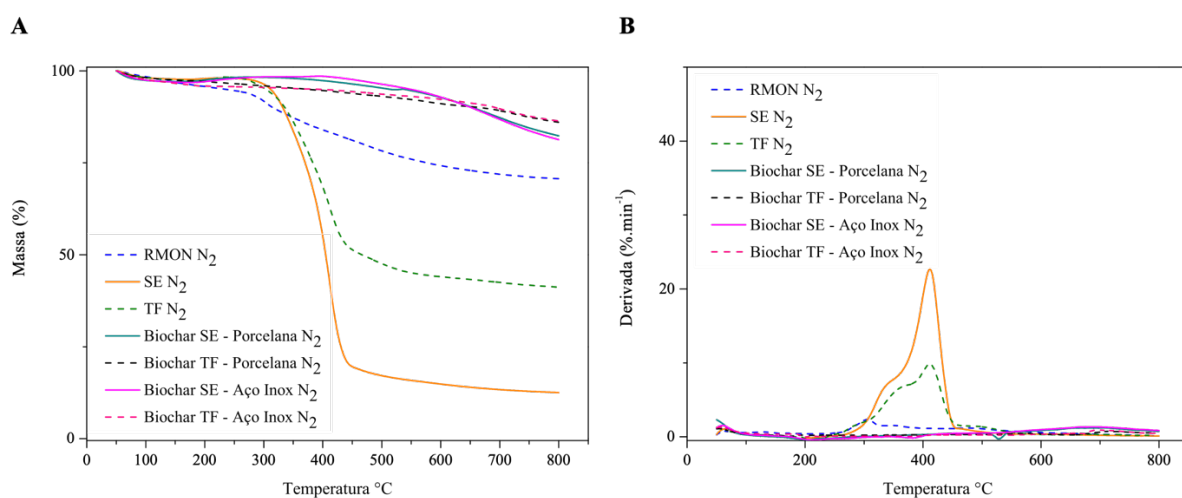
Já o terceiro estágio corresponde a decomposição final de lignina no intervalo de temperatura de 350 °C a 700 °C (Figuras 12B e 13B). Inicialmente a decomposição da lignina pode se iniciar a 160 °C, porém devido a sua estabilidade térmica, sua decomposição é um processo lento quando comparada aos demais constituintes da biomassa (GHANI et al., 2013).

Comparando as amostras estudadas, sob atmosfera de N<sub>2</sub>, é possível verificar a ocorrência de um aumento da perda de massa em temperaturas acima de 200 °C para a amostra de RMON (perda ~30%), aproximadamente 50 % e 30% menor que para as amostras de SE (perda ~80%) e TF (perda ~60%), respectivamente, enquanto que para as amostras de biochars as perdas variaram de 10% a 20% (Figura 12A). Já para as amostras submetidas a decomposição em atmosfera de ar sintético, foi possível observar um aumento da perda de massa em temperaturas acima de 100 °C, perda de ~100% para as amostras de SE e seus respectivos biochars, enquanto que para as amostras de RMON, TF, Biochar de TF em ambos os reatores utilizados, as perdas variaram de 25% a 60% (Figura 13A).

Os resultados apresentados corroboram estudos presentes na literatura, os quais demonstram que em resíduos orgânicos semelhantes aos analisados, tais como serragem, palha de arroz, palha de cana-de-açúcar, bagaço de cana-de-açúcar, bambu pode haver a decomposição de celulose e hemicelulose em temperaturas entre 150 – 350 °C (FEOLA CONZ et al., 2017; KOMNITSAS et al., 2016; LU; CHEN, 2015; SINGH et al., 2022).

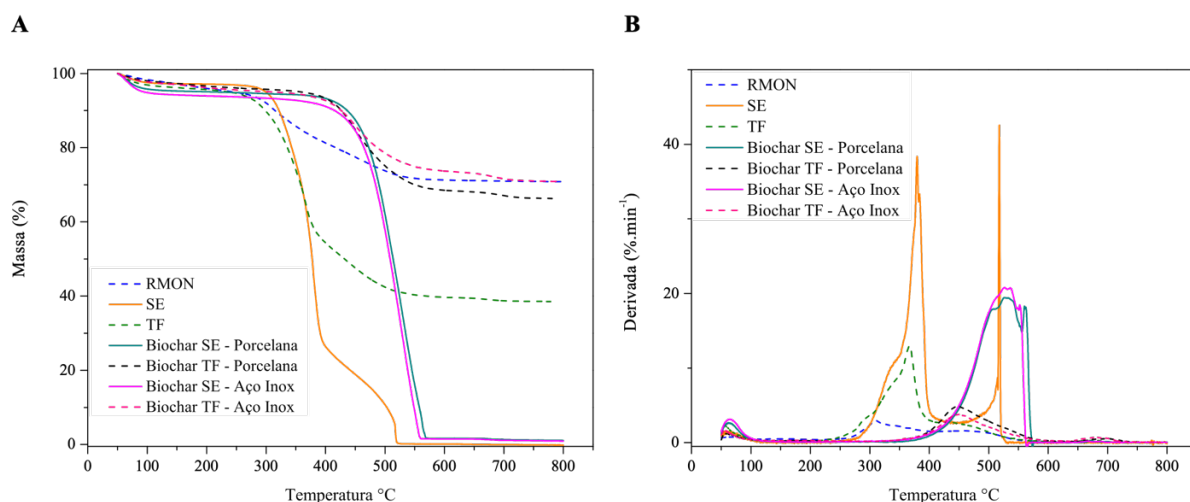
As maiores perdas de massa observadas nas amostras, que foram submetidas a atmosfera de ar sintético, indicam que o elevado teor orgânico das amostras quando em contato com o ar podem sofrer oxidação (LU; CHEN, 2015). Isso possibilita notar as diferenças entre as amostras que foram submetidas a degradação em atmosfera inerte de N<sub>2</sub> e atmosfera de ar sintético, onde nas amostras de biochar (Figura 12 e 13) por exemplo pode ser observada uma perda maior de massa com relação as amostras submetidas a atmosfera de inerte de N<sub>2</sub>.

**Figura 12** – Curvas obtidas pela análise termogravimétrica TG e DTG das amostras sob atmosfera inerte de N<sub>2</sub> (A e B).



(\*) RMON: Resíduo da extração alcalina de MON; SE: Serragem de eucalipto; TF: Torta de Filtro.

**Figura 13** – Curvas obtidas pela análise termogravimétrica TG e DTG das amostras sob atmosfera de ar sintético (A e B).



(\*) RMON: Resíduo da extração alcalina de MON; SE: Serragem de eucalipto; TF: Torta de Filtro.

#### 4.2.5 Espectrofotometria na região do ultravioleta visível (UV-VIS)

As razões  $E_4/E_6$  são obtidas a partir das absorvâncias obtidas entre os comprimentos de onda a 465 nm e 665 nm, estas possibilitam estimar o grau de condensação estrutural das amostras.

A partir dos resultados obtidos (Tabela 8) é possível observar que a amostra de RMON apresenta um grau de condensação estrutural menor se comparado a amostra inicial de solo. Isso pode estar relacionado ao processo de extração do qual o resíduo é inicialmente obtido, podendo indicar um maior grau de condensação dos constituintes húmicos de unidades aromáticas na amostra de solo inicial do que na amostra de RMON (STEVENSON, 1994).

**Tabela 8** – Razão das absorvâncias  $E_4/E_6$  das amostras de solo e RMON.

<b>Amostras</b>	<b><math>E_4/E_6</math></b>	<b>Referências</b>
<b>Solo</b>	0,713	(este trabalho)
<b>RMON</b>	1,001	(este trabalho)
<b>RMON</b>	1,13	(ROSA et al., 2022)
<b>Humina</b>	1,15	(SOUZA et al., 2016)
<b>Substâncias húmicas</b>	4,00	(FRANCISCO; RODRÍGUEZ; SCHLENGER; GARCÍA-VALVERDE, 2016)
<b>Humina</b>	1,05	(UKALSKA-JARUGA et al., 2021)

$E_4/E_6$ : razão entre as absorvâncias em 465 nm e 665 nm.

Valores obtidos da literatura (Tabela 8) têm demonstrado que conforme o solo é exposto a processos de extração para a obtenção tanto das frações solúveis quanto das frações pouco solúveis da matéria orgânica natural, o valor da razão  $E_4/E_6$  se eleva (CHEN; SENESI; SCHNITZER, 1977; FRANCISCO; RODRÍGUEZ; SCHLENGER; GARCÍA-VALVERDE, 2016; SOUZA et al., 2016; STEVENSON, 1994), indicando uma possível perda de unidades aromáticas pela extração, uma vez que o NaOH proporciona o rompimento das ligações de hidrogênio entre as frações húmicas (ROSA et al., 2022; SONG et al., 2011).

#### 4.2.6 Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (RMN $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ ) e Espectroscopia ordenada de difusão (DOSY)

A partir dos dados obtidos é possível observar as propriedades estruturais de cada amostra, as amostras de RMON e os biochars são as que apresentam uma intensificação de grupamentos aromáticos, cadeia amina, açúcares e grupamentos alifáticos, com relação as demais amostras de SE e TF, ressaltando uma maior abundancia de componentes aromáticos nas amostras de biochars e RMON (Tabela 9).

As análises obtidas (Tabela 9) fornecem os valores de coeficientes de difusão das amostras, os quais podem estar associados a diferentes grupos funcionais. O coeficiente de difusão de 8,49 - 5,99 ppm pode estar associado aos grupos aromáticos, já de 5,49 - 4,99 ppm podem estar relacionados a presença de cadeia lateral de amina, de 4,06 - 3,01 ppm a presença de açúcares e por fim de 2,91 - 0,31 ppm aos grupos alifáticos (SIMPSON et al., 2001; SUN et al., 2017).

A análise também possibilitou observar que mesmo utilizando diferentes reatores para a obtenção dos biochars a composição entre os de SE e os de TF permaneceram semelhantes, de modo a evidenciar que a pirólise de parte das amostras de resíduos orgânicos naturais favoreceu a formação de estruturas mais estáveis e recalcitrantes (DUKU; GU; HAGAN, 2011).

**Tabela 9** – Coeficiente de difusão para as classes de compostos presentes na estrutura das amostras. Condições: 17,500 mg em 0,50 mililitros de  $\text{D}_2\text{O}$ , das amostras de RMON, SE, TF, BSEP, BTFP, BSEA e BTFA.

Amostras	8,49 - 5,99	5,49 - 4,99	4,06 - 3,01	2,91 - 0,31
	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
	$\text{D (m}^2 \text{S}^{-1} \cdot 10^{-10})$	$\text{D (m}^2 \text{S}^{-1} \cdot 10^{-10})$	$\text{D (m}^2 \text{S}^{-1} \cdot 10^{-10})$	$\text{D (m}^2 \text{S}^{-1} \cdot 10^{-10})$
<b>RMON</b>	2,06	3,67	6,02	0,92
<b>SE</b>	0,21	0,12	1,23	0,07
<b>TF</b>	0,67	3,65	2,33	0,62
<b>BSEP</b>	1,98	5,22	6,03	2,01
<b>BTFP</b>	1,77	4,21	5,12	0,95
<b>BSEA</b>	2,01	5,23	6,12	1,99
<b>BTFA</b>	1,89	3,98	5,62	1,03

#### 4.2.7 Espectrometria de Fluorescência

A utilização da espectroscopia de fluorescência para a caracterização das amostras de RMON, TF, SE, BSEP, BTFP, BSEA e BTFA, têm por objetivo complementar as informações obtidas pela espectrofotometria na região do UV-VIS (item 4.2.5) para a amostra RMON, por ser tratar de uma técnica mais sensível para avaliar o grau de humificação. A radiação luminosa emitida pela técnica, possibilita uma compreensão sobre a aromaticidade do material e sua capacidade em formar complexos (CANELLAS; RUMJANEK, 2005; SENESI et al., 1991).

A aplicação das diferentes metodologias pelos modos de emissão, excitação-emissão e varredura síncrona (ZSOLNAY et al., 1999; MILORI et al., 2002; KALBITZ; GEYER; GEYER, 1999), para a avaliação do comportamento da intensidade de fluorescência emitida por cada uma das amostras, possibilitou observar a influência da pirólise nas amostras de SE e TF. Na tabela 10 é possível visualizar o cálculo dos diferentes parâmetros obtidos a partir dos espectros de fluorescência.

**Tabela 10** – Parâmetros dos espectros de fluorescência para as amostras de RMON, SE, TF, BSEP, BTFP, BSEA e BTFA a partir da fluorescência sincronizada em 470 e 360 nm.

<b>Amostras</b>	<b><math>A_4/A_1^*</math></b>	<b><math>A_{465}(10^3)^{**}</math></b>	<b><math>I_{377}/I_{331}^{***}</math></b>
<b>RMON</b>	0,893	6,31	1,21
<b>SE</b>	0,0732	2,21	0,54
<b>TF</b>	0,1023	4,22	0,73
<b>BSEP</b>	0,953	6,89	1,31
<b>BTFP</b>	0,876	5,75	0,97
<b>BSEA</b>	0,912	5,99	1,20
<b>BTFA</b>	0,794	5,92	0,86

(\*) Zsolnay et al. (1999) - razão entre as áreas do último quarto de emissão (570-641 nm) ( $A_4$ ) e o primeiro quarto de emissão (356-432 nm) ( $A_1$ ).

(\*\*) Milori et al. (2002) - área sob espectro de fluorescência.

(\*\*\*) Kalbitz, Geyer e Geyer (1999) – razão entre as intensidades a 377 e 331 nm em espectros de varredura síncrona de fluorescência.

A partir da razão obtida pelos espectros de emissão ( $A_4/A_1$ ), é possível observar um aumento das razões nas amostras de BSEP e BSEA quando comparadas com a razão da

amostra de SE *in natura*, podendo estar relacionado a formação de estruturas mais condensadas e consecutivamente com um maior grau de aromaticidade após o processo de pirólise (SENESI et al., 1991; ZSOLNAY et al., 1999).

Já a partir do cálculo da área dos espectros adquiridos no modo de emissão com excitação a 465 nm, é possível observar padrões semelhantes para as amostras de biochar e RMON, porém com enfoque no BSEP e de RMON que obtiveram as maiores áreas, podendo estar relacionado na incidência de estruturas responsáveis pela estabilização da matéria orgânica quando em contato com o solo (MILORI et al., 2002). Por fim, as razões ( $I_{377}/I_{331}$ ) obtidas a partir dos espectros de varredura síncrona apresentaram um aumento das razões nas amostras de biochar quando comparadas com seus resíduos *in natura*, possivelmente indicando a associação de um maior número de núcleos aromáticos (KALBITZ; GEYER; GEYER, 1999).

#### **4.2.8 pH e pH do ponto de carga zero (pH<sub>pcz</sub>)**

A partir da obtenção dos valores de pH para amostras de RMON, TF, SE, BSEP, BTFP, BSEA e BTFA, é possível visualizar que os processos de pirólise elevaram o valor de pH das amostras de resíduos em  $\pm 1,0$  (Tabela 11).

A pirólise das amostras dos resíduos orgânicos naturais pode elevar o valor de pH dos biochars obtidos, uma vez que pode ocorrer a perda de grupos funcionais relacionados a superfície ácida do material relacionada a presença de um teor maior de cinzas (FIGUEREDO et al., 2017; GUO; SONG; TIAN, 2020).

Estudos presentes na literatura utilizando resíduos de serragem, palha de cana-de-açúcar e semente de jaca, por exemplo, apresentaram valores aproximados aos obtidos no presente estudo (HIGASHIKAWA et al., 2016; KHADEM et al., 2022; PARK et al., 2019).

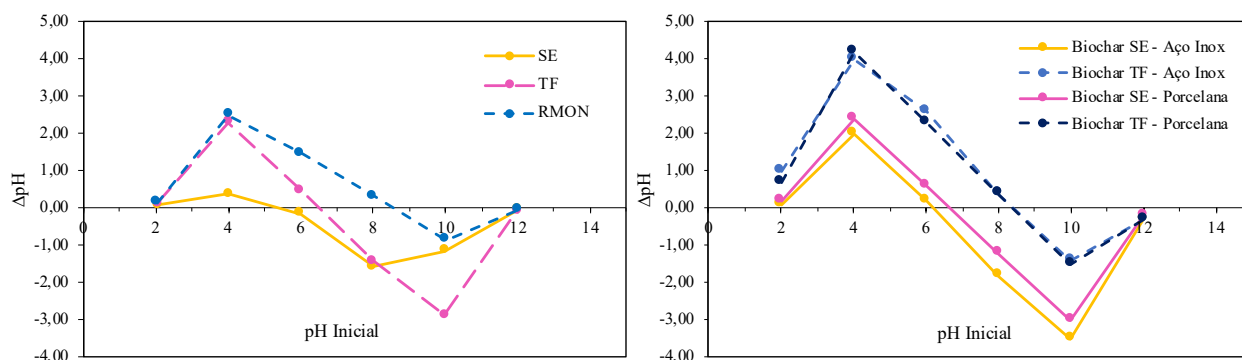
**Tabela 11** – Valores de pH das amostras de RMON, SE, TF, BSEP, BTFP, BSEA e BTFA.

<b>Amostras</b>	<b>pH</b>	<b>Referências</b>
<b>RMON</b>	8,2 ± 0,06	(este trabalho)
<b>SE</b>	5,4 ± 0,04	(este trabalho)
<b>TF</b>	6,6 ± 0,02	(este trabalho)
<b>BSEP</b>	6,6 ± 0,04	(este trabalho)
<b>BTFP</b>	7,2 ± 0,03	(este trabalho)
<b>BSEA</b>	6,5 ± 0,03	(este trabalho)
<b>BTFA</b>	7,2 ± 0,03	(este trabalho)
<b>Biochar Serragem</b>	7,59	(HIGASHIKAWA et al., 2016)
<b>Biochar Palha de cana-de-açúcar</b>	8,67	(HIGASHIKAWA et al., 2016)
<b>Biochar Serragem de <i>Eucalyptus globulus</i></b>	5,65	(FIGUEREDO et al., 2017)
<b>Biochar bagaço de cana-de-açúcar</b>	7,07	(FIGUEREDO et al., 2017)
<b>Biochar Serragem de <i>Pinus elliottii</i></b>	7,18	(PARK et al., 2019)
<b>Biochar semente de jaca</b>	6,81	(KHADEM et al., 2022)

Em seguida, a partir dos experimentos para a determinação do ponto de carga zero para amostras, foi possível verificar o valor do pH no ponto de carga zero (Figura 12). Para a amostra de RMON foi obtido um valor de pH de 8,55, no qual em valores de pH inferiores, a carga da superfície do material se encontra carregada positivamente, já em valores acima de 8,55 a superfície do resíduo se encontra carregada negativamente. Já para a amostra de TF em pH inferior a 6,54 sua superfície se encontra carregada positivamente, enquanto que acima desse valor está carregada negativamente, enquanto que a superfície da SE possui carga positiva em valores de pH inferiores a 5,54 e negativa em valores acima, sendo possível observar os mesmos padrões para as amostras de biochar, corroborando valores apresentados na literatura (Tabela 12) (BORTOLUZ et al., 2020; FARAHANI; KASHISAZ; ABDULLAH, 2015; FIGUEREDO et al., 2017; ROSA et al., 2018). Assim quando os valores de pH <

pH<sub>pcz</sub> ocorrerá uma maior adsorção de ânions enquanto que em pH > pH<sub>pcz</sub> ocorrerá uma maior adsorção de cátions.

**Figura 14** – Relação entre o ponto de carga zero (pH<sub>pcz</sub>) encontrado a partir das superfícies das amostras de RMON, SE, TF, BSEP, BTFP, BSEA e BTFA, a partir da ΔpH em função do pH inicial.



(\*) RMON: Resíduo da extração alcalina de MON; SE: Serragem de eucalipto; TF: Torta de Filtro.

**Tabela 12** – Ponto de carga zero encontrado a partir das superfícies das amostras de RMON, SE, TF, BSEP, BTFP, BSEA e BTFA.

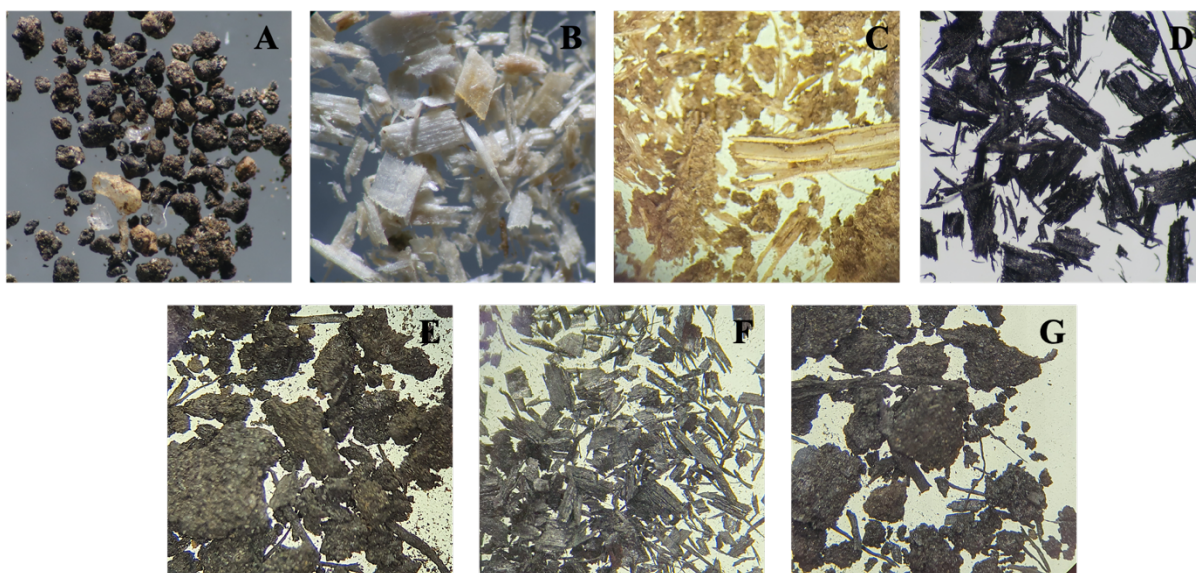
Amostras	pH <sub>pcz</sub>	Referências
<b>RMON</b>	8,55	(este trabalho)
<b>TF</b>	6,54	(este trabalho)
<b>SE</b>	5,54	(este trabalho)
<b>BSEP</b>	6,67	(este trabalho)
<b>BTFP</b>	8,30	(este trabalho)
<b>BSEA</b>	6,14	(este trabalho)
<b>BTFA</b>	8,44	(este trabalho)
<b>Bagaço de cana-de-açúcar</b>	6,6	(FARAHANI; KASHISAZ; ABDULLAH, 2015)
<b>RMON</b>	7,2	(ROSA et al., 2018)
<b>Serragem de <i>Pinus elliottii</i></b>	5,2	(BORTOLUZ et al., 2020)

Os resultados obtidos (Tabela 15) corroboram estudos presentes na literatura para as amostras de SE e TF (BORTOLUZ et al., 2020; FARAHANI; KASHISAZ; ABDULLAH, 2015; ROSA et al., 2018).

#### 4.2.9 Estereomicroscopia e microscopia eletrônica de varredura com análise por espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS)

Imagens obtidas por estereomicroscopia das amostras de RMON, TF, SE, BSEP, BTFP, BSEA e BTFA possibilitaram observar que as diferenças macroscópicas entre os diferentes resíduos orgânicos naturais e os biochars obtidos nos diferentes reatores (Figura 15). De modo, que é possível observar a distribuição de fibras ao longo das amostras de SE e TF, isso se deve principalmente pela constituição lignocelulósica destes resíduos.

**Figura 15** – Estereomicroscopias das amostras de RMON (A), SE (B), TF (C), BSEP (D), BTFP (E), BSEA (F), BTFA (G).

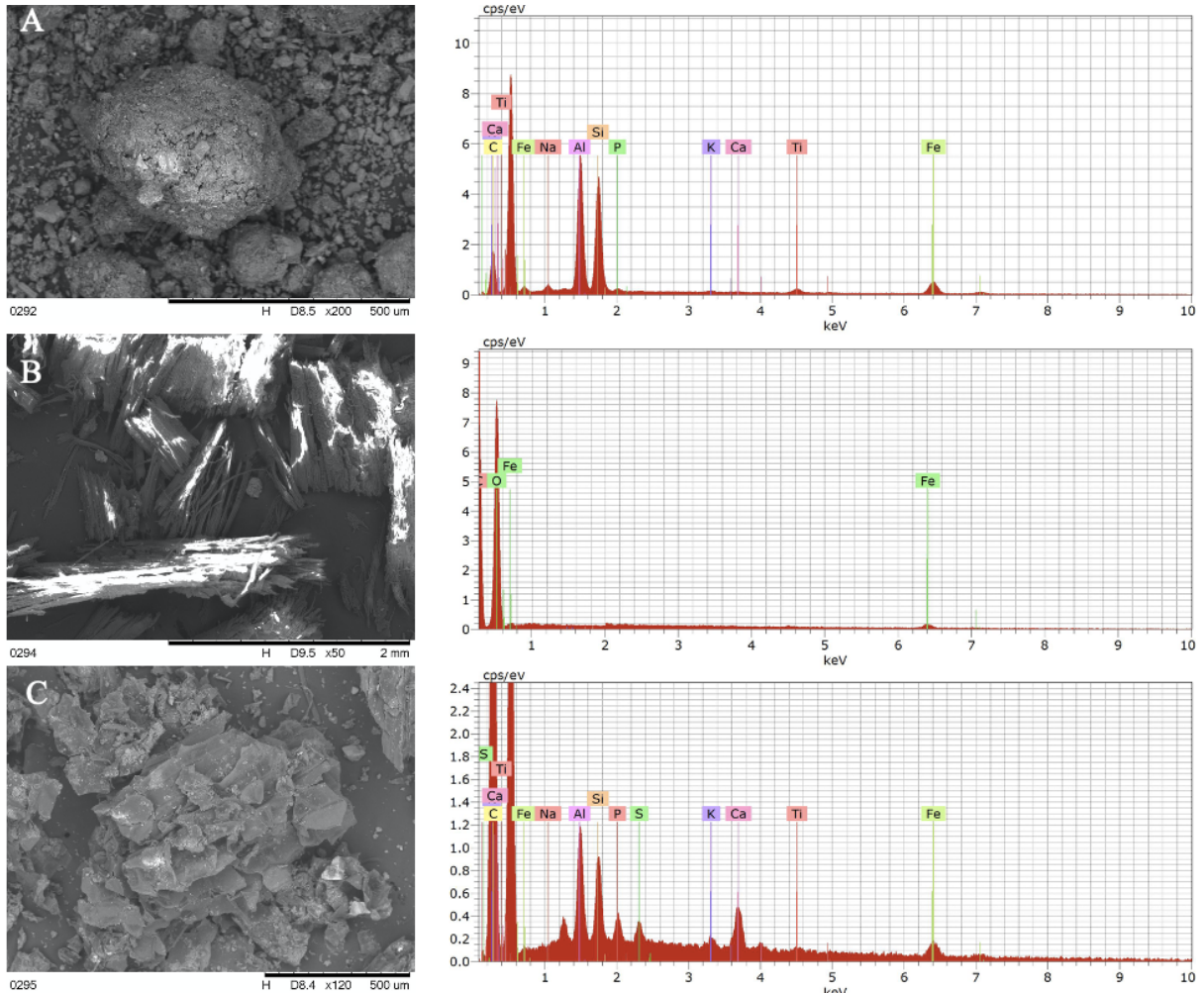


Aumento utilizado: 20x.

As micrografias (Figura 16) obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras de RMON, SE e TF, possibilitaram observar a heterogeneidade entre as amostras, nas quais são encontradas partículas com diferentes tamanhos, formas e poros superficiais.

A análise por espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS) demonstrou a presença de partículas ricas em carbono, oxigênio, sílica e alumínio no RMON, de carbono e oxigênio na SE e de carbono, ferro, alumínio, cálcio e sílica na TF (Figura 16). A presença dessas partículas pode favorecer a capacidade adsortiva do material devido a possível presença de grupos funcionais que têm a capacidade de formar complexos com íons metálicos (TEJADA-TOVAR; VILLABONA-ORTÍZ; GONZALEZ-DELGADO, 2021).

Figura 16 – Micrografias das amostras de RMON (A), SE (B) e TF (C).



Aumento utilizado: A: 200x; B: 50x; C: 120x.

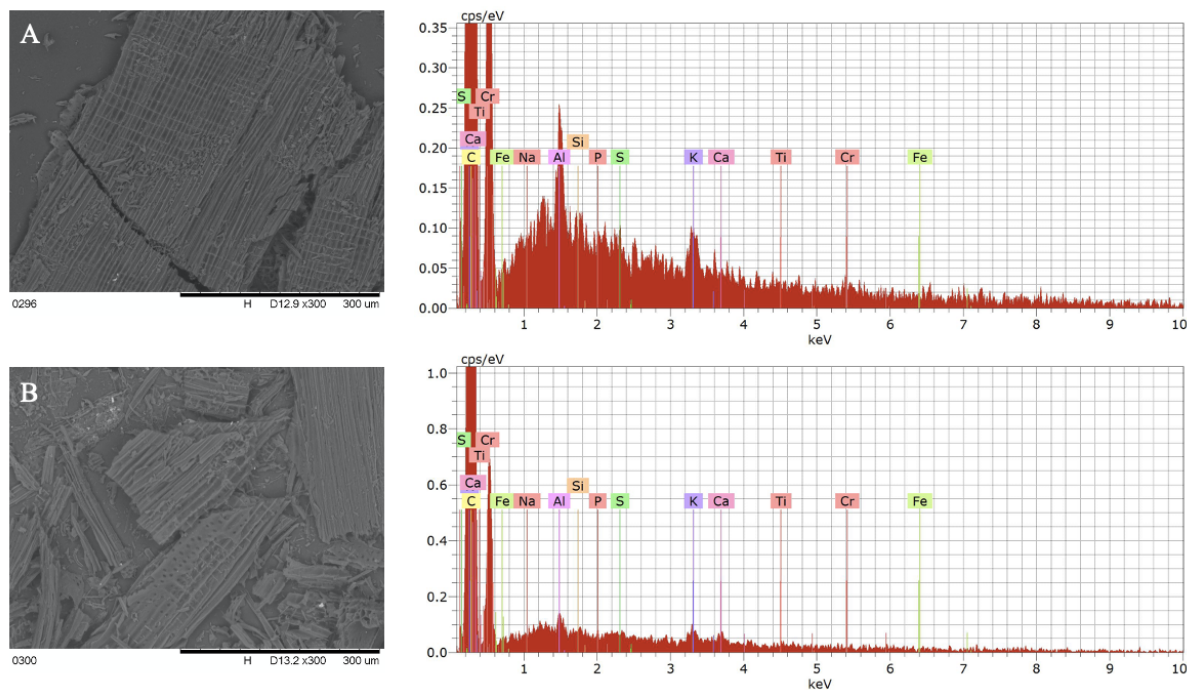
Nas amostras dos biochars, o aumento da área superficial a partir da pirólise pode favorecer a área de contato durante os processos de adsorção, uma vez que a morfologia superficial é um fator importante nas interações de adsorvente/adsorvato (TEJADA-TOVAR; VILLABONA-ORTÍZ; GONZALEZ-DELGADO, 2021) (Figuras 17 e 18).

A partir das micrografias dos biochars (Figuras 17 e 18) foi possível observar que os BSE obtidos tanto em reatores de porcelana quanto em aço inox, apresentam em sua composição elevados teores de carbono. Já para os BTF há uma alteração em sua composição, ressaltando principalmente a presença de carbono, ferro, alumínio e sílica.

Embora sejam observados pela análise EDS elevados teores de carbono nas amostras dos BSE e BTF obtidos tanto em reatores de porcelana quanto em aço inox, pode-se notar uma redução dos teores de carbono após a pirólise do resíduo *in natura*, isso se deve

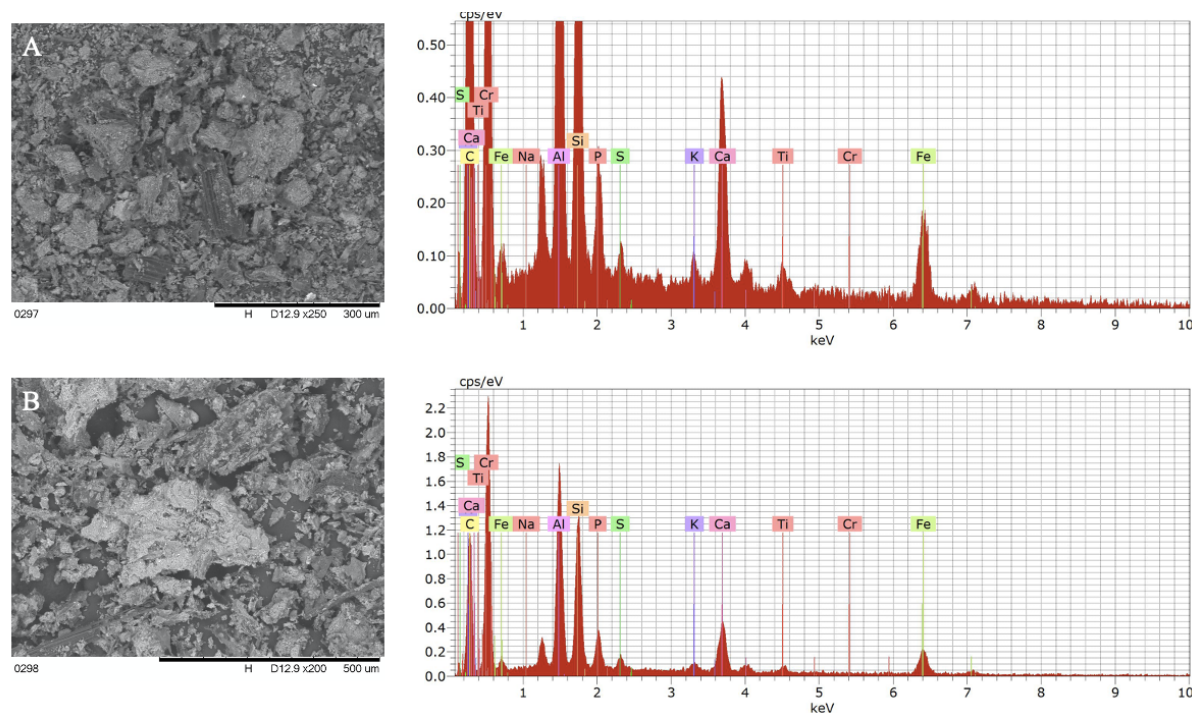
possivelmente pela elevação da temperatura durante a pirólise (KANOUO; ALLAIRE; MUNSON, 2018; MISHRA et al., 2017).

**Figura 17** – Micrografias das amostras de BSEP (A) e BSEA (B).



Aumento utilizado: A e B: 300x

**Figura 18** – Micrografias das amostras de BTFP (A) e BTFA (B).



Aumento utilizado: A: 250x; B: 200x.

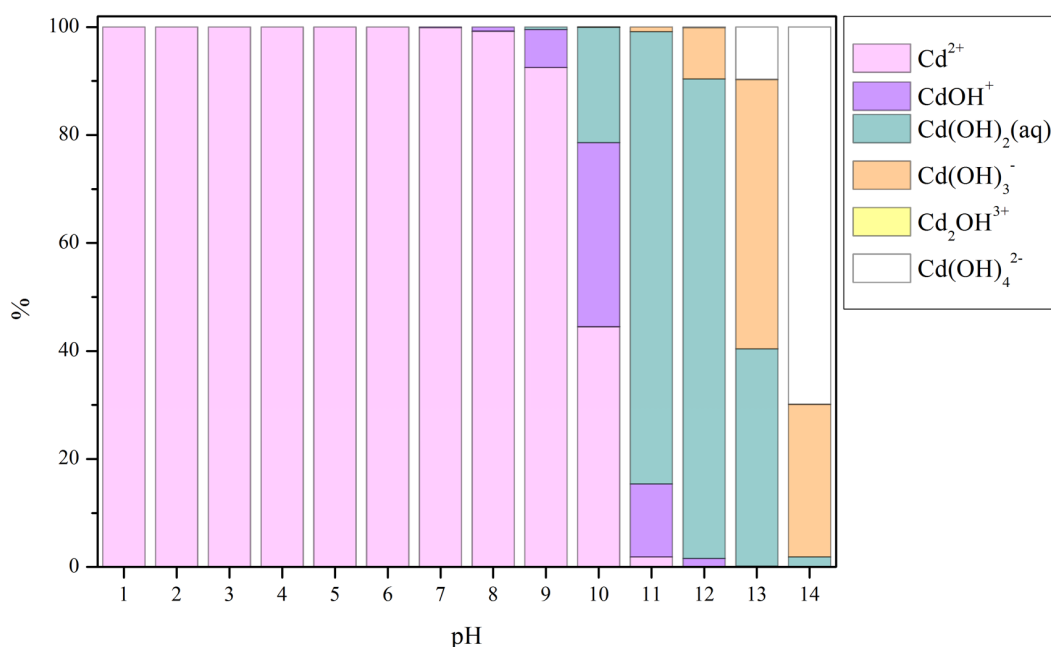
## 4.3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

### 4.3.1 Especificação com Visual MINTEQ

A utilização do software Visual MINTEQ 3.1 possibilitou avaliar a distribuição química das espécies de Cd e Pb em diferentes valores de pH, visando a compreensão de quais espécies iônicas estariam disponíveis em solução em valores de pH próximo aos encontrados ambientalmente, que englobam valores que variam de 5,0 a 7,0, uma vez que estes valores podem influenciar na mobilidade e disponibilidade dos metais (GUSTAFSSON, 2019).

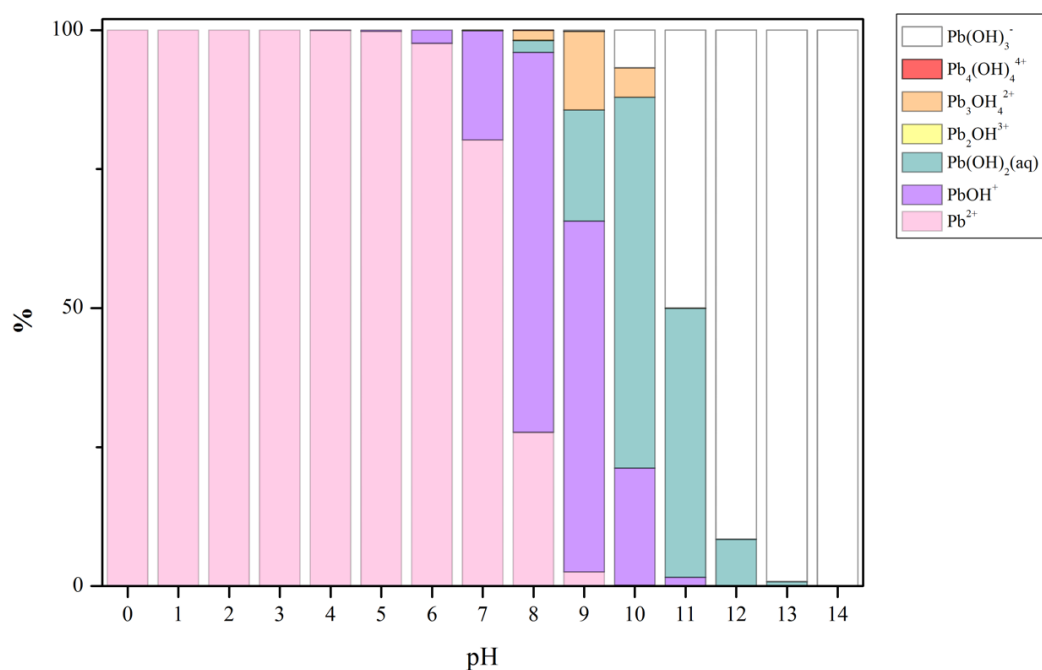
A partir das simulações conduzidas foi possível observar que em valores de pH de 1,0 a 14,0, a espécie predominante em solução contendo íons Cd, é  $\text{Cd}^{2+}$  (Figura 19), enquanto que em soluções contendo íons Pb (Figura 20), a disponibilidade de íons  $\text{Pb}^{2+}$  é afetada pela elevação dos valores de pH a partir de 7,0, havendo um aumento da disponibilidade de grupamentos hidroxilas, que podem influenciar diretamente na solubilidade do elemento.

**Figura 19** – Distribuição química das espécies de Cd em função da variação dos valores de pH.



Fonte: Elaboração própria a partir de dados coletados utilizando o software Visual MINTEQ 3.1.

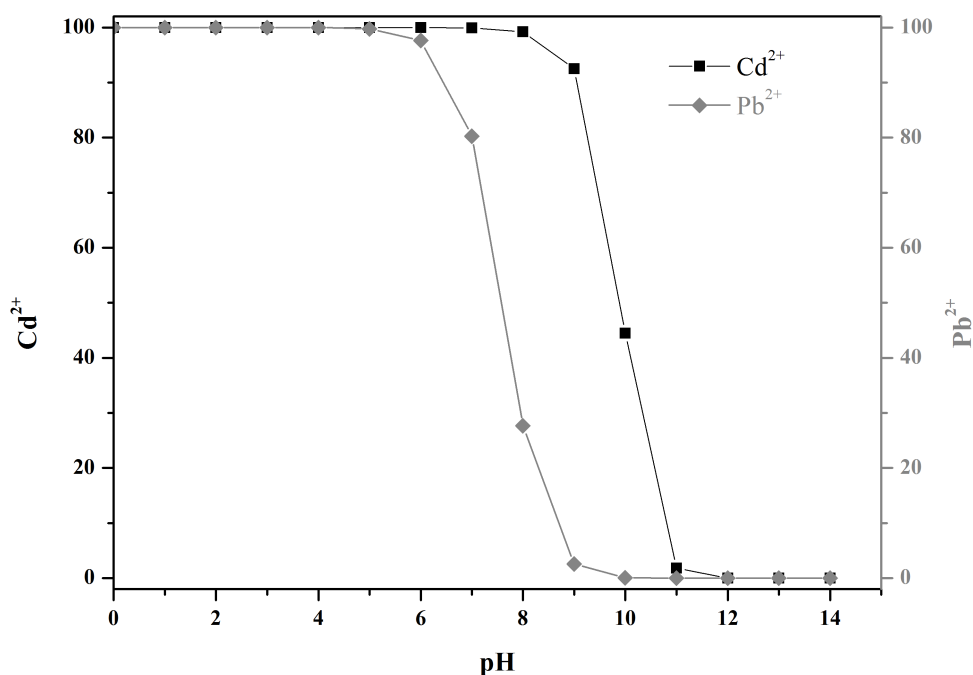
**Figura 20** – Distribuição química das espécies de Pb em função da variação dos valores de pH.



Fonte: Elaboração própria a partir de dados coletados utilizando o software Visual MINTEQ 3.1.

Nesse contexto, a partir da análise da distribuição química das espécies de Cd e Pb (Figura 21), obtidas pelo uso do software Visual MINTEQ 3.1, foi possível determinar possíveis valores de pH a serem utilizados nos estudos cinéticos na interação dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  ou  $\text{Pb}^{2+}$  com os resíduos orgânicos naturais e biochars, nos quais os valores de pH entre 5,0 a 7,0 foram os que apresentam uma maior disponibilidade das espécies químicas  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ .

**Figura 21** – Distribuição das espécies químicas de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em função da variação dos valores de pH.



Fonte: Elaboração própria a partir de dados coletados utilizando o software Visual MINTEQ 3.1.

#### 4.3.2 Estudo cinético da interação entre íons cádmio/chumbo pelas amostras de resíduos orgânicos naturais e biochars

A partir dos estudos cinéticos realizados, para a adsorção de íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  na concentração inicial de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  para as amostras de RMON, SE, TF, BSEP, BTFP, BSEA e BTFA, em pH 5,5 (Figuras de 22 a 25), foi possível observar que as amostras atingiram o equilíbrio em aproximadamente 360 min de contato para os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e para os íons  $\text{Pb}^{2+}$  o equilíbrio ocorreu gradualmente de 60 a 120 min de contato.

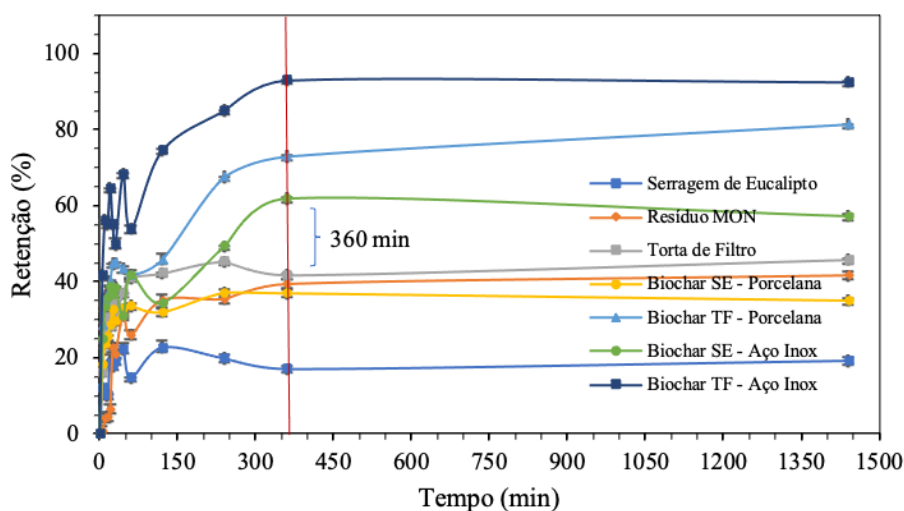
A amostra de TF foi a que apresentou o maior valor de retenção de íons  $\text{Cd}^{2+}$  quando comparada com os demais resíduos *in natura*, aproximadamente 45%. Já para as amostras de SE e RMON a retenção no equilíbrio foi de 22% e 41%, respectivamente.

Com relação aos ensaios de adsorção de íons  $\text{Pb}^{2+}$  pelas amostras, foi possível observar que a amostra de RMON foi a que apresentou os maiores valores de retenção de íons  $\text{Pb}^{2+}$  quando comparada com os demais resíduos *in natura*, retendo aproximadamente 96%, já para as amostras de TF e SE os valores foram 86% e 78%, respectivamente (Figuras 22 e 23).

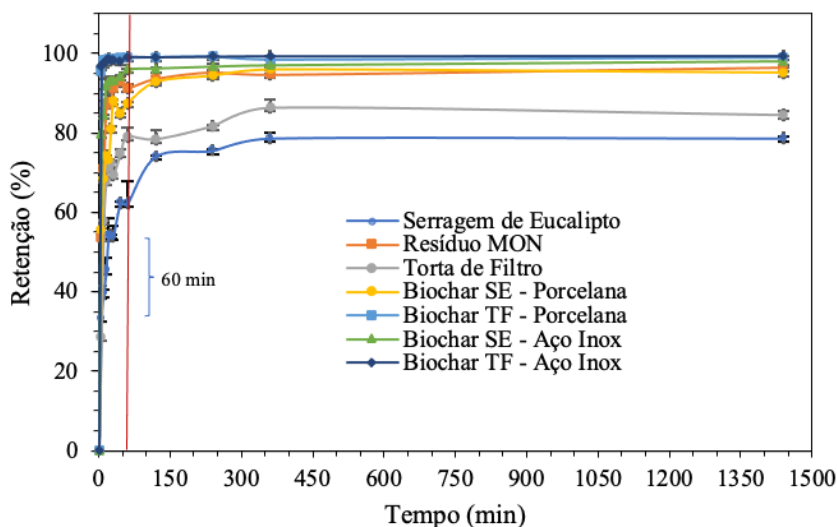
Já para as amostras de biochar foi possível observar a retenção de 37% de íons  $Cd^{2+}$  e de 95% para os íons  $Pb^{2+}$  na amostra de BSEP, de 81% de íons  $Cd^{2+}$  e de 99% de íons  $Pb^{2+}$  para a amostra de BTFP, de 61% de íons  $Cd^{2+}$  e 98% de íons  $Pb^{2+}$  para a amostra de BSEA e de 92% de íons  $Cd^{2+}$  e 99% de íons  $Pb^{2+}$  para a amostra de BTFA (Figuras 22 e 23).

De modo, que é possível observar a seguinte ordem de retenção para os íons  $Cd^{2+}$  BTFA > BTFP > BSEA > TF > RMON > BSEP > SE, e a seguinte ordem de retenção para os íons  $Pb^{2+}$  BTFA > BTFP > BSEA > RMON > BSEP > TF > SE.

**Figura 22** – Influência do tempo de contato na adsorção de íons  $Cd^{2+}$  pelos diferentes resíduos orgânicos naturais e biochars.



**Figura 23** – Influência do tempo de contato na adsorção de íons  $Pb^{2+}$  pelos diferentes resíduos orgânicos naturais e biochars.



Um estudo desenvolvido por Mahmood-ul-Hassan et al. (2018) apresentou valores de retenção para os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  que variaram de 40-60% em pH 5,0 para amostras de serragem de pinheiro. Já para amostras de resíduo de matéria orgânica natural é possível encontrar na literatura valores de pH que variam de 4,0 a 8,0, com retenção de 40-100% dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  disponíveis em solução (JACUNDINO et al., 2015; OLIVEIRA et al., 2019).

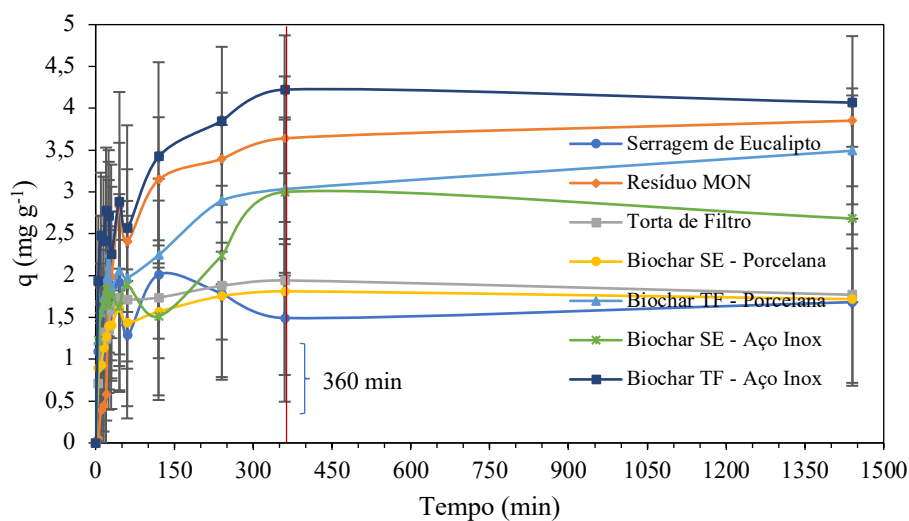
Em um estudo realizado com cascas de amendoim, espigas de milho e seus respectivos biochars, foi possível observar que em pH 5,0 a porcentagem de íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  adsorvidos foi maior quando comparado com demais valores de pH, demonstrando que ao elevar o valor de pH, por exemplo, pode haver um aumento da formação de complexos de hidróxidos aniônicos que diminuem as concentrações de íons  $\text{Pb}^{2+}$  em solução (PUGLLA et al., 2020).

A partir dos cálculos da capacidade de adsorção das diferentes amostras, foi possível obter a massa em mg de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  adsorvidos por grama de adsorvente utilizado. Para a amostra de RMON, foi possível observar a capacidade de adsorção de 3,8  $\text{mg g}^{-1}$  para os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e de 4,2  $\text{mg g}^{-1}$  para os íons  $\text{Pb}^{2+}$ , já para a amostra de TF os valores foram de 2,0  $\text{mg g}^{-1}$  para os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e de 2,8  $\text{mg g}^{-1}$  para os íons  $\text{Pb}^{2+}$ . E por fim a SE apresentou os valores de 2,6  $\text{mg g}^{-1}$  para os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e 3,3  $\text{mg g}^{-1}$  para os íons  $\text{Pb}^{2+}$  (Figuras 24 e 25).

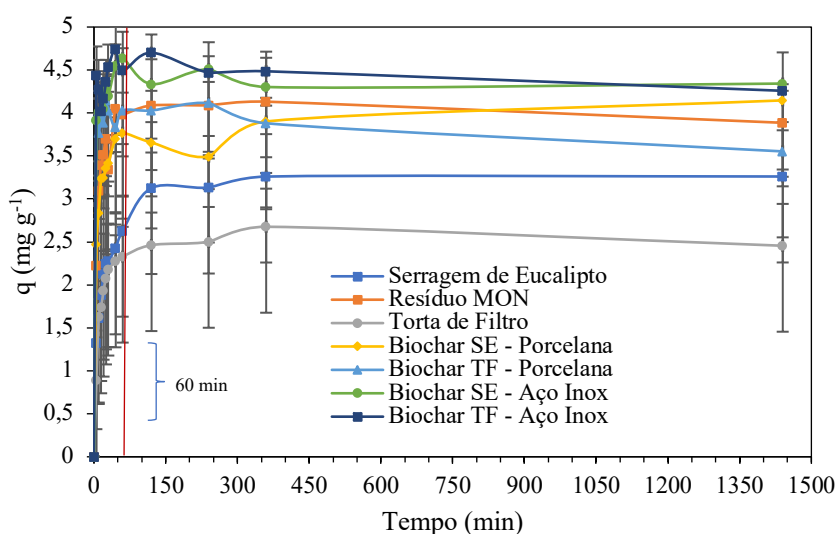
Nas amostras de biochar foi possível observar a capacidade de adsorção de 1,8  $\text{mg g}^{-1}$  para os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e de 4,1  $\text{mg g}^{-1}$  para os íons  $\text{Pb}^{2+}$  na amostra de BSEP, de 3,4  $\text{mg g}^{-1}$  para os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e de 4,1  $\text{mg g}^{-1}$  de íons  $\text{Pb}^{2+}$  para a amostra de BTFP, 2,9  $\text{mg g}^{-1}$  de íons  $\text{Cd}^{2+}$  e 4,6  $\text{mg g}^{-1}$  de íons  $\text{Pb}^{2+}$  para a amostra de BSEA e de 4,3  $\text{mg g}^{-1}$  de íons  $\text{Cd}^{2+}$  e 4,7  $\text{mg g}^{-1}$  de íons  $\text{Pb}^{2+}$  para a amostra de BTFA (Figuras 24 e 25).

O que possibilita ordenar a capacidade de adsorção dos diferentes adsorventes utilizados na seguinte ordem para os íons  $\text{Cd}^{2+}$  BTFA > RMON > BTFP > BSEA > TF > BSEP > SE e de  $\text{Pb}^{2+}$  BTFA > BSEA > RMON > BSEP > BTFP > SE > TF para os íons  $\text{Pb}^{2+}$ .

**Figura 24** – Capacidade de adsorção de íons  $\text{Cd}^{2+}$  pelos diferentes resíduos orgânicos naturais e biochars.



**Figura 25** – Capacidade de adsorção de íons  $\text{Pb}^{2+}$  pelos diferentes resíduos orgânicos naturais e biochars.



Os resultados dos estudos cinéticos, considerando a capacidade de adsorção  $q$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ), possibilitaram visualizar que o tempo de equilíbrio das reações foram de aproximadamente 60 min para os estudos envolvendo os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e de 360 min para os estudos envolvendo íons  $\text{Pb}^{2+}$ . De modo que, dentre os resíduos *in natura* avaliados, a amostra de RMON foi a que melhor reteve tanto os íons  $\text{Cd}^{2+}$  quanto os íons  $\text{Pb}^{2+}$ , já para as amostras de biochar os

biochars obtidos pela pirólise dos resíduos de TF e SE, a amostra BTFA foi a que apresentou a melhor capacidade de adsorção para os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ .

#### **4.3.3 Modelos cinéticos de adsorção**

Os principais parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem estão apresentados na Tabela 13.

O equilíbrio de adsorção para os íons  $\text{Cd}^{2+}$  foi atingido em aproximadamente 360 min para os íons  $\text{Pb}^{2+}$  em aproximadamente 60 min.

Com base nos dados experimentais para a adsorção, levando em consideração o valor de  $r^2$  próximo a 1, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi mais adequado para a adsorção dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  nas amostras analisadas, principalmente para as amostras de TF, BTFP e BTFA.

Para os íons  $\text{Pb}^{2+}$  a capacidade de adsorção dos resíduos orgânicos naturais RMON, SE, TF os biochars de SE e TF, também apresentaram uma melhor relação com os valores apresentados pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem, com valores de  $r^2$  1,0 ou próximo de 1,0.

**Tabela 13** – Parâmetros cinéticos de adsorção dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  para as amostras de RMON, SE, TF, BSEP, BTFP, BSEA e BTFA.

<b>Modelo cinético <math>\text{Cd}^{2+}</math></b>		<b>Pseudo-primeira ordem</b>			<b>Pseudo-segunda ordem</b>		
<b>Adsorvente</b>	<b><math>q_{\text{exp}}</math> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>q_e</math> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>k_1</math> (min<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>r^2</math></b>	<b><math>q_e</math> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>k_2</math> (mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>r^2</math></b>
SE	2,010	1,700	0,104	0,768	1,680	0,159	0,998
RMON	3,500	3,867	0,020	0,905	4,510	0,003	0,952
TF	1,823	1,794	0,086	0,961	1,759	-0,588	0,999
BSEP	1,008	1,632	0,087	0,917	1,193	0,052	0,997
BTFP	2,953	2,931	0,066	0,818	3,513	0,013	0,998
BSEA	2,230	2,070	0,123	0,634	2,728	0,017	0,994
BTFA	3,847	3,366	0,029	0,704	4,120	0,016	0,999

<b>Modelo Cinético <math>\text{Pb}^{2+}</math></b>		<b>Pseudo-primeira ordem</b>			<b>Pseudo-segunda ordem</b>		
<b>Adsorvente</b>	<b><math>q_{\text{exp}}</math> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>q_e</math> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>k_1</math> (min<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>r^2</math></b>	<b><math>q_e</math> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>k_2</math> (mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>r^2</math></b>
SE	3,126	3,015	0,061	0,913	3,289	0,028	1,000
RMON	3,983	3,914	0,147	0,964	3,899	0,000	1,000
TF	2,462	2,442	0,086	0,975	2,472	0,218	0,999
BSEP	3,770	3,646	0,173	0,940	4,153	0,022	0,999
BTFP	4,027	3,935	0,000	0,977	3,556	-0,035	0,999
BSEA	4,545	4,302	0,453	0,972	4,342	-0,487	1,000
BTFA	4,495	4,411	0,000	0,971	4,261	-0,059	1,000

A aplicação dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem assumem que os processos de adsorção dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  nos resíduos orgânicos naturais RMON, SE, TF e nos biochars pode ser realizado por reações de trocas iônicas, sendo estas determinantes da velocidade de adsorção (PUGLLA et al., 2020).

Assim, as diferenças entre os perfis de absorção dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  nas diferentes amostras podem estar associados à complexidade do material, no qual o RMON e os biochars BTFP e BTFA foram os que apresentaram a maior capacidade de adsorção para os íons  $\text{Cd}^{2+}$  enquanto que para os íons  $\text{Pb}^{2+}$  as amostras de RMON, BSEA e BTFA, foram os que apresentaram a maior capacidade de adsorção (HO; MCKAY, 1999; LAGERGREN, 1898; NASCIMENTO et al., 2014).

### 4.3.4 Aplicação de resíduos orgânicos naturais na retenção de metais em solo contaminado

#### 4.3.4.1 Determinação das concentrações de metais totais na amostra de solo

A partir da quantificação prévia dos metais totais disponíveis na amostra de solo coletada em uma área de descarte inadequado de resíduos urbanos e industriais, foi possível determinar as concentrações em  $\text{mg kg}^{-1}$  dos elementos Zn, Cd, Ba, Cu, K, Mn, Cr e Al (Tabela 14).

**Tabela 14** – Concentração dos metais determinados em  $\text{mg kg}^{-1}$  na amostra de solo.

Metais/Concentração ( $\text{mg kg}^{-1}$ )								
Amostra	Zn	Cd	Ba	Cu	K	Mn	Cr	Al
Solo	163,50	226,83	74,66	56,16	1599,53	225,75	26,46	22131,13

De acordo com os valores de referência apresentados pela CESTESB para solo e água subterrânea, as concentrações de Cd na amostra de solo se encontram acima do valor de referência, contemplando os critérios de intervenção para solos no âmbito industrial, que é de  $160 \text{ mg kg}^{-1}$  (CETESB, 2014).

Nesse contexto foram selecionadas as amostras do resíduo *in natura* e do biochar que apresentaram as maiores capacidades adsorptivas pelos íons  $\text{Cd}^{2+}$  nos estudos cinéticos realizados anteriormente. As amostras de RMON e o BTFA foram as que apresentaram as maiores capacidades de adsorção,  $3,8 \text{ mg g}^{-1}$  e  $4,3 \text{ mg g}^{-1}$ , respectivamente, em um tempo de equilíbrio de aproximadamente 60 min de contato.

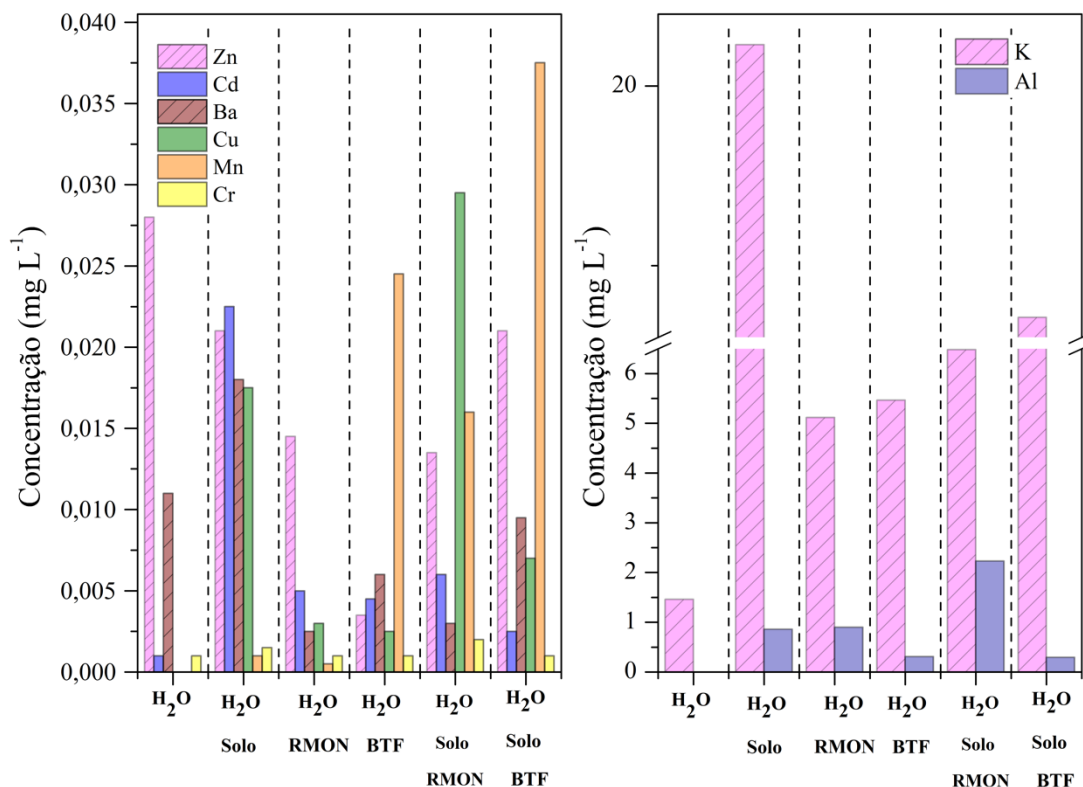
#### 4.3.4.2 Ensaio de adsorção

Com o intuito de relacionar a aplicação dos materiais adsorventes abordados anteriormente em uma amostra de solo contaminado, foi selecionado o resíduo e o biochar que apresentaram os melhores resultados nos estudos cinéticos de adsorção. As amostras de RMON e BTFA foram as amostras escolhidas por apresentarem uma maior remoção de íons  $\text{Cd}^{2+}$ , tendo em vista que  $\text{Cd}^{2+}$  foi uma das espécies químicas determinadas na amostra de solo.

A partir da figura 26 é possível observar a presença de elementos como Zn, Ba e K na amostra de água destilada, já nas amostras de água destilada acrescida de 0,5 g de solo é

possível observar a presença de elementos como Zn, Cd, Ba, Cu, Mn, Cr, K e Al em concentrações mais elevadas quando comparados com os demais controles quando acrescidos dos adsorventes RMON e BTFA.

**Figura 26** – Ensaio de adsorção proporção solo/adsorvente 0,5:1 (m/m).

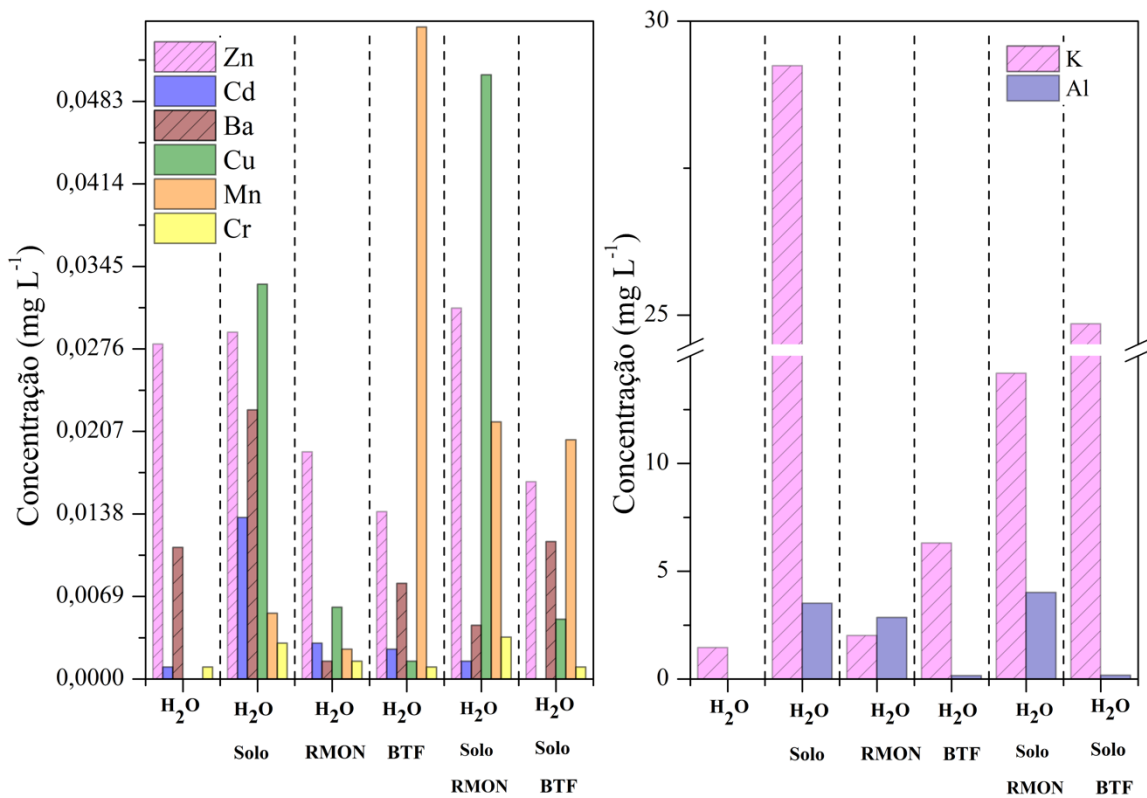


De modo, que é possível evidenciar que nos ensaios de adsorção contendo a amostra de solo em contato com o RMON houve uma liberação de íons Cu, Mn e Al em solução e uma redução nas concentrações dos íons Zn, Cd, Ba e K. Já na amostra de solo em contato com o BTFA houve uma liberação dos íons Mn em solução e uma redução nas concentrações dos íons Zn, Cd, Ba, Cu, K e Al, demonstrando que o biochar foi mais eficiente na retenção de determinados metais quando comparado com o RMON (Figura 27).

Já a partir da figura 27, no experimento controle contendo a amostra de água destilada acrescida de 1 g de solo foi possível observar a presença de elementos como Zn, Cd, Ba, Cu, Mn, Cr, K e Al porém em concentrações diferentes quando comparadas com o mesmo experimento apresentado na figura 26, um dos fatores pode ser a estrutura heterogênea do solo, mesmo após sua homogeneização e a massa utilizada. Nas amostras contendo solo em contato com o RMON pode-se observar que houve uma liberação de íons Zn, Cu, Mn, Cr e Al

em solução e uma redução nas concentrações dos íons Cd, Ba e K. Já na amostra contendo solo em contato com o BTFA houve uma liberação dos íons Mn em solução e uma redução nas concentrações dos íons Zn, Cd, Ba, Cu, Cr, K e Al, o biochar foi mais eficiente na retenção de determinados metais quando comparado com o RMON (Figura 27).

**Figura 27** – Ensaio de adsorção proporção solo/adsorvente 1:0,5 (m/m).



Neste contexto, ao se avaliar as diferentes proporções entre as massas de solo/adsorvente utilizadas foi possível observar que quando a massa de adsorvente foi menor (0,5 g) houve uma menor disponibilização de determinados íons metálicos em solução, tais como Mn, Zn, Cd, Cu e Al (Figura 27). O que pode ser favorecido pela formação de ligações entre os complexos orgânicos presentes nas amostras e os metais disponíveis em solução, de modo a minimizar sua disponibilidade (BOLAN et al., 2014).

A utilização do biochar proveniente da TF, pode ser uma alternativa capaz de favorecer as aplicações agrícolas e ambientais deste resíduo de uma forma mais sustentável, uma vez que quando aplicada diretamente no solo, sem ser convertida em biochar, a biomassa pode sofrer um processo de mineralização e ocasionar impactos negativos no solo (EYKELBOSH et al., 2014).

A conversão da biomassa favorece a redução do resíduo ao mesmo tempo que proporciona o desenvolvimento de um material de valor agregado, e neste cenário a utilização de um reator de aço inox no processo de pirólise apresenta uma vantagem com relação ao cadinho de porcelana, uma vez que é um material totalmente reciclável, minimizando a geração de resíduos no processo de obtenção (JOHNSON et al., 2008).

## 5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos é possível observar a influência das características de cada amostra utilizada nos ensaios de adsorção com íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , considerando tanto as amostras de resíduos orgânicos naturais em sua forma *in natura* e quanto na forma de biochars. De modo, que é possível ordenar a capacidade de adsorção dos diferentes adsorventes utilizados na seguinte ordem para os íons  $\text{Cd}^{2+}$  BTFA > RMON > BTFP > BSEA > TF > BSEP > SE e de BTFA > BSEA > RMON > BSEP > BTFP > SE > TF para os íons  $\text{Pb}^{2+}$ , os quais amostras que apresentam em sua composição elevados teores de matéria orgânica, uma maior área superficial, porosidade e a presença partículas ricas em carbono, oxigênio, sílica e alumínio que podem favorecer a capacidade adsortiva do material devido a possível presença de grupos funcionais que têm a capacidade de formar complexos com íons metálicos.

Ao serem aplicados o RMON e o BTFA na retenção de metais em uma amostra de solo contaminado foi possível observar uma redução nas concentrações dos íons Zn, Cd, Ba, Cu, Cr, K e Al, ressaltando a importância da aplicabilidade de resíduos orgânicos naturais e seus biochars na remediação de áreas contaminadas por MPT.

De modo que a compreensão das características estruturais dos diferentes resíduos orgânicos possibilitou compreender as melhores formas de utilização de cada material e também os melhores reatores para a obtenção de cada biochar, nos quais a utilização do reator de aço inox pode apresentar uma maior aplicabilidade, uma vez que é constituído de um material totalmente reciclável e com elevada durabilidade, possibilitando a minimização dos de resíduos gerados durante seu processo de fabricação.

## REFERÊNCIAS

- AHMAD, M. et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. **Chemosphere**, v. 99, p. 19-33, 2014.
- AKERMAN, A. et al. Impact of deforestation on soil iron chemistry and isotope signatures in Amazonia. **Chemical Geology**, v. 577, p. 120048, set. 2021.
- ALI, R. M. et al. Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis. **Ecological Engineering**, v. 91, p. 317-332, 2016.
- ALMEIDA, J. R. As tortas das usinas de Açúcar. **Brasil Açucareiro. Rio de Janeiro**. v. 24, p. 91- 93, 1944.
- ALVAREZ-PUEBLA, R. A. et al. Retention of cobalt on a humin derived from brown coal. **Journal of hazardous materials**, v. 135, n. 1, p. 122-128, 2006.
- ANDREAS, R.; ZHANG, J. Characteristics of Adsorption Interactions of Cadmium (II) onto Humin from Peat Soil in Freshwater and Seawater Media. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 92, n. 3, p. 352-357, 2014.
- ASHRAFI, M. et al. Immobilization of Pb, Cd, and Zn in a contaminated soil using eggshell and banana stem amendments: metal leachability and a sequential extraction study. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p. 223-230, 2015.
- BAKATULA, E. N. et al. Determination of point of zero charge of natural organic materials. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 8, p. 7823–7833, mar. 2018.
- BOLAN, N. et al. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils – To mobilize or to immobilize? **Journal of Hazardous Materials**, v. 266, p. 141-166, 2014.
- BORTOLUZ, J. et al. Use of low-cost natural waste from the furniture industry for the removal of methylene blue by adsorption: isotherms, kinetics and thermodynamics. **Cellulose**. v. 27, p. 6445-6466, 2020.
- BOUMANCHAR, I. et al. Effect of materials mixture on the higher heating value: Case of biomass, biochar and municipal solid waste. **Waste Management**, v. 61, p. 78-86, 2017.
- BUENO, C. C. et al. Investigation on Prospective Energy Power from Corncob Husk Biomass and its Biochars by Kinetic Parameters and Isoconversional Models. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 28, p. 2202-2210, 2017.
- CANELLAS, L. P.; RUMJANEK, V. C. Espectroscopia na região do ultravioleta e do visível. In: CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A. **Humosfera: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas**. Campos dos Goytacazes: UENF, 2005. cap. 5, p. 126-142.
- CAO, X. et al. Dairy-Manure Derived Biochar Effectively Sorbs Lead and Atrazine. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 9, p. 3285–3291, 1 maio 2009.

CHEN, Y.; SENESI, N.; SCHNITZER, M. Information Provided on Humic Substances by E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub> Ratios. **Soil Science Society of America Journal**, v. 41, n. 2, p. 352–358, 1977.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Valores orientadores para solo e água subterrânea no estado de São Paulo 2014**. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/solo/wp-content/uploads/sites/18/2014/12/valores-orientadores-nov-2014.pdf>>. Acesso em: 26 dez. 2022.

CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento). 2022. **Safra Brasileira de Cana-de-açúcar**. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana>>. Acesso em: 25 Jun 2022.

CUNHA, G. DA C. et al. Adsorption of trihalomethanes by humin: Batch and fixed bed column studies. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 10, p. 3345–3354, 2010.

CUNHA, G. C. et al. A green strategy for desorption of trihalomethanes adsorbed by humin and reuse of the fixed bed column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 209–210, p. 9–17, 2012.

DAS, O.; BHATTACHARYYA, D.; SARMAH, A. K. Sustainable eco-composites obtained from waste derived biochar: a consideration in performance properties, production costs, and environmental impact. **Journal of Cleaner Production**, v. 129, p. 159–168, 2016.

DE LA ROSA, G.; PERALTA-VIDEA, J. R.; GARDEA-TORRESDEY, J. L. Utilization of ICP/OES for the determination of trace metal binding to different humic fractions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 97, n. 1-3, p. 207–218, 2003.

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

ELKHALEEFA, A. et al. Evaluation of the Adsorption Efficiency on the Removal of Lead(II) Ions from Aqueous Solutions Using *Azadirachta indica* Leaves as an Adsorbent. **Processes**, v. 9, n. 3, p. 559, 23 mar. 2021.

EYKELBOSH, A. J. et al. Biochar from Sugarcane Filtercake Reduces Soil CO<sub>2</sub> Emissions Relative to Raw Residue and Improves Water Retention and Nutrient Availability in a Highly-Weathered Tropical Soil. **PLoS ONE**, v. 9, n. 6, p. e98523, 4 jun. 2014.

FARAHANI, M; KASHISAZ, M; ABDULLAH, S. R. S. Adsorption of Safranin O from Aqueous Phase Using Sugarcane Bagasse. **International Journal of Ecological Science and Environmental Engineering**, v. 2, p. 17-29, 2015.

FEOLA CONZ, R. et al. Effect of Pyrolysis Temperature and Feedstock Type on Agricultural Properties and Stability of Biochars. **Agricultural Sciences**, v. 08, n. 09, p. 914–933, 2017.

FIGUEREDO, N. A. DE et al. Characterization of biochars from different sources and evaluation of release of nutrients and contaminants. **REVISTA CIÊNCIA AGRONÔMICA**, v. 48, n. 3, 2017.

- FRANCISCO J. RODRÍGUEZ, F. J.; SCHLENGER, P.; GARCÍA-VALVERDE, M. Monitoring changes in the structure and properties of humic substances following ozonation using UV-Vis, FTIR and <sup>1</sup>H NMR techniques. **Science of the Total Environment**, v. 541, p. 623-637, 2016.
- GAVRILESCU, M. et al. Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. **New biotechnology**, v. 32, n. 1, p. 147-156, 2015.
- GEORGE, P. A. O. et al. Residue from Sugarcane Juice Filtration (Filter Cake): Energy Use at the Sugar Factory. **Waste Biomass Valor.** v. 1, p. 407-413, 2010.
- GHANI, W. A. W. A. K. et al. Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: Chemical and physical characterization. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 18-24, 2013.
- GOVEIA, D. et al. Adsorption and Release of Micronutrients by Humic Extracted from Peat Samples. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 5, p. 721-730, 2013.
- GRIFFITH, S. M.; SCHNITZER, M. Analytical Characteristics of Humic and Fulvic Acids Extracted from Tropical Volcanic Soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 39, n. 5, p. 861-867, 10/01 1975.
- GUO, M.; SONG, W.; TIAN, J. Biochar-Facilitated Soil Remediation: Mechanisms and Efficacy Variations. **Frontiers in Environmental Science**, v. 8, p. 521512, 21 out. 2020.
- GUSTAFSSON, J. P. **Visual MINTEQ ver. 3.0 / 3.1 | Visual MINTEQ**, [s.d.]. Disponível em: <<http://vminteq.lwr.kth.se/visual-minteq-ver-3-0/>>. Acesso em 20 mai. 2019.
- HAMMAINI, A. et al. Activated sludge as biosorbent of heavy metals. Em: AMILS, R.; BALLESTER, A. (Eds.). **Process Metallurgy**. Biohydrometallurgy and the Environment Toward the Mining of the 21 Century - Proceedings of the International Biohydrometallurgy Symposium. [s.l.] Elsevier, 1999. v. 9p. 185-192.
- HIGASHIKAWA, F. S. et al. Effects of feedstock type and slow pyrolysis temperature in the production of biochars on the removal of cadmium and nickel from water. **Journal of Cleaner Production**, v. 137, p. 965-972, 20 nov. 2016.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999.
- JACUNDINO, J. S. et al. Interactions between humin and potentially toxic metals: Prospects for its utilization as an environmental repair agent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 3, p. 708-715, 2015.
- JANKE, L. et al. Comparison of start-up strategies and process performance during semi-continuous anaerobic digestion of sugarcane filter cake co-digested with bagasse. **Waste Management**. v. 48, p. 199-208, 2016.
- JESUS, A. M. D. et al. Use of humin as an alternative material for adsorption/ desorption of

reactive dyes. **Desalination**, v. 274, n. 1–3, p. 13-21, 2011.

JESUS, J. H. F. et al. Adsorption of aromatic compounds by biochar: influence of the type of tropical biomass precursor. **Cellulose**, v. 26, n. 7, p. 4291-4299, 2019.

JOHNSON, J. et al. The energy benefit of stainless steel recycling. **Energy Policy**, v. 36, n. 1, p. 181–192, jan. 2008.

JOWITT, S. M.; MUDD, G. M.; THOMPSON, J. F. H. Future availability of non-renewable metal resources and the influence of environmental, social, and governance conflicts on metal production. **Communications Earth & Environment**, v. 1, n. 1, p. 13, 1 set. 2020.

KALBITZ, K.; GEYER, W.; GEYER, S. Spectroscopic properties of dissolved humic substances a reflection of land use history in a fen area. **Biogeochemistry**, v. 47, p. 219-238, 1999.

KANOUE, B. M. D; ALLAIRE, S. E; MUNSON, A. D. Quality of Biochars Made from Eucalyptus Tree Bark and Corncob Using a Pilot-Scale Retort Kiln. **Waste Biomass Valor**, v. 9, p. 899-909, 2018.

KHADEM, M. et al. Removal of heavy metals from wastewater using low-cost biochar prepared from jackfruit seed waste. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 8 maio 2022.

KOMNITSAS, K. et al. Efficiency of pecan shells and sawdust biochar on Pb and Cu adsorption. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 7, p. 3237–3246, 2016.

KÜSTER, A.; ADLER, N. Pharmaceuticals in the environment: scientific evidence of risks and its regulation. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences**, v. 369, n. 1656, p. 1-8, 2014.

LAGERGREN, S., 1898. About the theory of so-called sorption of soluble substances. **K. Svenska Vetenskapsakad Handl.** v. 24, p.1-39.

LI, C. L. et al. Thermodynamics of Cu<sup>2+</sup> Adsorption on soil Humin. **International Journal of Environmental Research**, v. 9, n. 1, p. 43–52, 2015.

LONGUE JÚNIOR, D.; COLODETTE, J. L. Importância e versatilidade da madeira de eucalipto para a indústria de base florestal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 33, n. 76, p. 429–438, 31 dez. 2013.

LU, J.J.; CHEN, W.-H. Investigation on the ignition and burnout temperatures of bamboo and sugarcane bagasse by thermogravimetric analysis. **Applied Energy**, v. 160, p. 49–57, 2015.

LU, K. et al. Effect of bamboo and rice straw biochars on the mobility and redistribution of heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn) in contaminated soil. **Journal of Environmental Management**, Biogeochemistry of trace elements in the environment. v. 186, Part 2, p. 285-292, 2017.

LUCKENEDER, S. et al. Surge in global metal mining threatens vulnerable ecosystems. **Global Environmental Change**, v. 69, p. 102303, jul. 2021.

MAHMOOD-UL-HASSAN, M. et al. Kinetics, isotherms, and thermodynamic studies of lead, chromium, and cadmium bio-adsorption from aqueous solution onto *Picea smithiana* sawdust. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 12570–12578, 2018.

MARQUES, P. A. et al. Removal efficiency of Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> by waste brewery biomass: pH and cation association effects. **Desalination**, European Conference on Desalination and the Environment. v. 124, n. 1, p. 137–144, 1 nov. 1999.

MILORI, D. M. B. P. et al. Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy. **Soil Science**, v. 167, n. 11, p. 739-749, 2002.

MISHRA, G.; BHASKAR, T. Non isothermal model free kinetics for pyrolysis of rice straw. **Bioresource Technology**, v. 169, p. 614–621, 2014.

MISHRA, V. et al. Study on Sorption Characteristics of Uranium onto Biochar Derived from Eucalyptus Wood. **Water Air Soil Pollut.** v. 228, p. 228-309, 2017.

MOHAN, D. et al. Fluoride Removal from Water using Bio-Char, a Green Waste, Low-Cost Adsorbent: Equilibrium Uptake and Sorption Dynamics Modeling. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 51, p. 900-914, 2012.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** [s.l.] Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014.

OECD. **Global Material Resources Outlook to 2060: Economic Drivers and Environmental Consequences.** [s.l.] OECD, 2019. Disponível em: <<https://www.oecd.org/env/global-material-resources-outlook-to-2060-9789264307452-en.htm>>. Acesso em 20 dez. 2022.

OLIVEIRA, L. C. et al. Application of natural organic residues as adsorbents to remove lead from waters. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 230, p. 191, 2019.

PAGÈS, G. et al. Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance measurements (PFG NMR) for diffusion ordered spectroscopy (DOSY) mapping. **The Analyst**, v. 142, n. 20, p. 3771–3796, 2017.

PARK, J.-H. et al. Cadmium adsorption characteristics of biochars derived using various pine tree residues and pyrolysis temperatures. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 553, p. 298–307, 1 out. 2019.

PARSA, A.; VAN DE WIEL, M. J.; SCHMUTZ, U. Intersection, interrelation or interdependence? The relationship between circular economy and nexus approach. **Journal of Cleaner Production**, v. 313, p. 127794, set. 2021.

PARTHASARATHY, P.; NARAYANAN, K. S.; AROCKIAM, L. Study on kinetic parameters of different biomass samples using thermo-gravimetric analysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 58, p. 58–66, 2013.

PEREIRA, J. E. S. et al. Carnauba straw powder treated with bentonite for copper adsorption in aqueous solution: isothermal, kinetic and thermodynamic study. **Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research**, v.

82, n. 10, p. 2178-2192, 2020.

PETTINATO, M. et al. Eggshell: A green adsorbent for heavy metal removal in an MBR system. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 121, p. 57–62, nov. 2015.

PRADO, R. DE M.; CAIONE, G.; CAMPOS, C. N. S. Filter Cake and Vinasse as Fertilizers Contributing to Conservation Agriculture. **Applied and Environmental Soil Science**, v. 1, p. 1-8, 2013

PUGLLA, E. P. et al. Biochar from Agricultural by-Products for the Removal of Lead and Cadmium from Drinking Water. **Water**, v. 12, n. 10, p. 2933, out. 2020.

RAJKOVICH, S. et al. Corn growth and nitrogen nutrition after additions of biochars with varying properties to a temperate soil. **Biology and Fertility of Soils**, v. 48, n. 3, p. 271–284, abr. 2012.

RASUL, G. et al. Salinity-induced changes in the microbial use of sugarcane filter cake added to soil. **Applied Soil Ecology**, v. 31, n. 1–2, p. 1–10, jan. 2006.

RAY, A.; BANERJEE, A.; DUBEY, A. Characterization of Biochars from Various Agricultural By- Products Using FTIR Spectroscopy, SEM focused with image Processing. **International Journal of Agriculture Environment and Biotechnology**, v. 13, p. 423–430, 1 dez. 2020.

REHMAN, K. et al. Prevalence of exposure of heavy metals and their impact on health consequences. **Journal of Cellular Biochemistry**, v. 119, n. 1, p. 157–184, jan. 2018.

RICE, J. A. Humin. **Soil science**, v. 166, n. 11, p. 848-857, 2001.

ROSA, L. M. T. et al. Natural organic matter residue as a low cost adsorbent for aluminum. **Journal of Environmental Management**, v. 215, p. 91-99, 2018.

ROSA, L. M. T. et al. Application of natural organic residues in the remediation of metals from e-waste. **Environmental Technology & Innovation**, v. 27, p. 102452, ago. 2022.

SANTOS, J. R; ABREU, N. R. O impacto do marketing verde para as usinas sucroalcooleiras que atuam em Alagoas. **Revista Alcance**, v. 16, n. 2, 2009.

SEMERJIAN, L. Equilibrium and kinetics of cadmium adsorption from aqueous solutions using untreated *Pinus halepensis* sawdust. **Journal of Hazardous Materials**, v. 173, n. 1, p. 236-242, 2010.

SENESI, N. et al. Characterization, differentiation and classification of humic substances by fluorescence spectroscopy. **Soil Science**, v. 152, n. 4, p. 259–271, 1991.

SHAABAN, A. et al. Characterization of biochar derived from rubber wood sawdust through slow pyrolysis on surface porosities and functional groups. **Procedia Engineering**, v. 68, p. 365-371, 2013.

SHEN, Z. et al. Characteristics and mechanisms of nickel adsorption on biochars produced from wheat straw pellets and rice husk. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 14, p. 12809–12819, 1 maio 2017.

SIMPSON, A. J. et al. Separation of Structural Components in Soil Organic Matter by Diffusion Ordered Spectroscopy. **Environmental Science & Technology**, v. 35, n. 22, p. 4421–4425, 1 nov. 2001.

SINGH, S. et al. Insights into kinetic and thermodynamic analyses of co-pyrolysis of wheat straw and plastic waste via thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 356, p. 127332, 2022.

SOUZA, E. S. et al. Organic residues and biochar to immobilize potentially toxic elements in soil from a gold mine in the Amazon. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 169, p. 425-434, 2019.

SOUZA, S. O. et al. Evaluation of different fractions of the organic matter of peat on tetracycline retention in environmental conditions: in vitro studies. **Journal of Soils and Sediments**, v. 16, n. 6, p. 1764–1775, 1 jun. 2016.

STEVENSON, F. J. Extraction, fractionation, and general chemical composition of soil organic matter. In: STEVENSON, F. J. **Humus chemistry**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1994. p. 24-56.

SUN, J. et al. The molecular properties of biochar carbon released in dilute acidic solution and its effects on maize seed germination. **Science of The Total Environment**, v. 576, p. 858–867, jan. 2017.

SUN, L. et al. Performance, kinetics, and equilibrium of methylene blue adsorption on biochar derived from eucalyptus saw dust modified with citric, tartaric, and acetic acids. **Bioresource Technology**, v. 198, p. 300-308, 2015.

SWIFT, R.S. Organic matter characterization. In: Sparks, D.L. et al. (Eds.), **Methods of Soil Analysis, Part 3, Chemical Methods**. Soil Sci. Soc. Amer., Madison, WI, 1996. p. 1011-1069.

TEJADA-TOVAR, C.; VILLABONA-ORTÍZ, Á.; GONZALEZ-DELGADO, Á. D. Adsorption of Azo-Anionic Dyes in a Solution Using Modified Coconut (Cocos nucifera) Mesocarp: Kinetic and Equilibrium Study. **Water**, v. 13, n. 10, p. 1382, 2021.

UKALSKA-JARUGA, A. et al. Characterization of Soil Organic Matter Individual Fractions (Fulvic Acids, Humic Acids, and Humins) by Spectroscopic and Electrochemical Techniques in Agricultural Soils. **Agronomy**, v. 11, n. 6, p. 1067, 26 maio 2021.

US EPA, O. **U.S. EPA Method 3051A: Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Oils**. Data and Tools. Disponível em: <<https://www.epa.gov/esam/us-epa-method-3051a-microwave-assisted-acid-digestion-sediments-sludges-and-oils>>. Acesso em: 17 jun. 2021.

VAN DE VELDEN, M. et al. Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. **Renewable Energy**, v. 35, n. 1, p. 232–242, 2010.

VELGHE, I. et al. Characterisation of adsorbents prepared by pyrolysis of sludge and sludge/disposal filter cake mix. **Water Research**, v. 46, p. 2783-2794, 2012.

VIJAYAKUMAR, G.; TAMILARASAN, R.; DHARMENDIRAKUMAR, M. Adsorption, kinetic, equilibrium and thermodynamic studies on the removal of basic dye Rhodamine-B from aqueous solution by the use of natural adsorbent perlite. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 3, p. 157-170, 2012.

XIAO, L. et al. Low-cost field production of biochars and their properties. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 42, n. 6, p. 1569–1578, jun. 2020.

XU, X. et al. Removal of Cu, Zn, and Cd from aqueous solutions by the dairy manure-derived biochar. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 1, p. 358-368, 2013.

WANG, K.; XING, B. Chemical Extractions Affect the Structure and Phenanthrene Sorption of Soil Humin. **Environmental Science & Technology**, v. 39, p. 8333-8340, 2005.

WHO. (World Health Organization) (2022). **Drinking-water**. Disponível em: <<https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water>>. Acesso em: 10 Dez 2022.

WON, S. W.; HAN, M. H.; YUN, Y.-S. Different binding mechanisms in biosorption of reactive dyes according to their reactivity. **Water Research**, v. 42, n. 19, p. 4847–4855, 2008.

YANG, J. et al. Adsorption Characteristics of Modified Eucalyptus Sawdust for Cadmium and Arsenic and Its Potential for Soil Remediation. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 108, n. 6, p. 1056–1063, jun. 2022.

YEKEEN, N. et al. Influence of surfactant and electrolyte concentrations on surfactant Adsorption and foaming characteristics. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 149, p. 612–622, jan. 2017.

YU, Q. et al. Heavy metal uptake capacities of common marine macro algal biomass. **Water Research**, v. 33, n. 6, p. 1534–1537, 1 abr. 1999.

ZHANG, X; ZHANG, L; LI, A. Eucalyptus sawdust derived biochar generated by combining the hydrothermal carbonization and low concentration KOH modification for hexavalent chromium removal. **Journal of Environmental Management**, v. 206, p. 989-998, 2018.

ZHANG, W. et al. The roles of humic substances in the interactions of phenanthrene and heavy metals on the bentonite surface. **Journal of Soils and Sediments**, v. 15, n. 7, p. 1463-1472, 2015.

ZHAO, Y. et al. Determination of heavy metals in leather and fur by microwave plasma-atomic emission spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 112, p. 6-9, 2015.

ZSOLNAY, A. et al. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. **Chemosphere**, v. 38, p. 45-50, 1999.

### **CAPÍTULO 3**

## **MECANISMOS ALTERNATIVOS PARA A EXTRAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS: UTILIZAÇÃO DE MÁQUINA DE CAFÉ EXPRESSO**

### **RESUMO**

O desenvolvimento de soluções com aplicabilidade no cotidiano nem sempre é viável. Desse modo, o presente estudo abordou a utilização de uma máquina de café expresso para a extração de substâncias húmicas (SH) como uma alternativa simples e rápida, utilizando cápsulas de café reutilizáveis. Para este estudo, foram utilizadas duas metodologias para a obtenção das SH com o intuito de comparar as frações obtidas pela extração das SH em uma máquina de café expresso, com a metodologia padrão descrita pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS). Foram utilizadas amostras de solo com elevado teor de matéria orgânica, submetidas a extração com hidróxido de sódio (NaOH). Após as extrações, foi realizado o cálculo do rendimento das frações obtidas, determinação de pH e caracterização das amostras por espectrofotometria na região do ultravioleta visível (UV-VIS). A partir dos resultados obtidos foi possível a obtenção de rendimentos de 4,14 a 8,22% para as frações solúveis das SH e de 86,73 a 90,90% para o RMON, utilizando a máquina de café expresso, e de 15,57% para as frações solúveis das SH e 59,01% para o RMON, utilizando a metodologia proposta pelo IHSS. A partir dos cálculos das razões  $E_4/E_6$ , observou-se que a amostra S25 foi a que apresentou um maior grau de condensação estrutural com relação às demais, podendo estar relacionada a maior disponibilidade de grupamentos aromáticos. As extrações realizadas utilizando uma máquina de café expresso demonstraram ser uma alternativa capaz de proporcionar o fracionamento das SH em microescala. O que favorece o desenvolvimento de estudos voltados para a extração do RMON em escala laboratorial e em aplicações didáticas para o ensino das propriedades do RMON de forma rápida e simples.

Palavras-chave: Máquina de café. Cápsula reutilizável. Resíduo da extração alcalina de matéria orgânica natural. Microescala.

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o solo é um dos compartimentos ambientais que vêm sofrendo drásticas perdas em seus teores de matéria orgânica, muitas vezes desencadeadas principalmente pela intensa degradação ambiental que pode ser favorecida por processos erosivos que contribuem diretamente para a perda de nutrientes do solo (YANG; TANG; ANTONIETTI, 2021). A perda de constituintes orgânicos do solo pode afetar a produção de alimentos, a capacidade de mitigar e se adaptar às mudanças climáticas, e demais outros processos relevantes ao ambiente (FAO, 2020).

Neste contexto, as intensas perdas de carbono orgânico dos solos merecem especial atenção, pois são um dos indicativos da necessidade de implementação de práticas capazes de recuperar ou reverter esse cenário. Dentre os principais constituintes orgânicos dos solos, as substâncias húmicas (SH) se destacam pela importância de suas propriedades, uma vez que são capazes de garantir ao solo uma fixação maior de nutrientes, fluxo de energia, elevação dos teores de carbono na matéria orgânica e melhoria da estrutura do solo, ressaltando sua importância tanto na melhoria da qualidade do solo quanto na remediação ambiental (STEVENSON, 1994; YANG; TANG; ANTONIETTI, 2021).

Por isso, a utilização de SH em solos que foram expostos a diferentes ações ao longo do tempo, é uma alternativa capaz de reverter o cenário de degradação do solo, promovendo a recuperação e acúmulo de matéria orgânica no solo por meio do manejo adequado (FAO, 2020).

A obtenção das SH também pode ocorrer por meio da sua extração a partir de diferentes matrizes ambientais. O fracionamento de suas principais frações constituintes, denominadas ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) e humina (Hu), pode ser obtido pela diferença de solubilidade (STEVENSON, 1994; RICE, 2001).

Ao longo dos anos, diferentes estudos vêm sendo conduzidos sobre os mecanismos de extração das SH, estes envolvem desde a utilização de processos extrativos não exaustivos e exaustivos e que necessitam de diferentes soluções extratoras (ALMENDROS; SANZ, 1991; RICE; MACCARTHY, 1989; SWIFT, 1996; ZHANG; KATAYAMA, 2012).

Neste contexto, um dos procedimentos mais abordados por pesquisadores da área, é a utilização de uma solução extratora contendo uma base forte como hidróxido de sódio (NaOH) para a solubilização dos compostos orgânicos solúveis, uma vez que este proporciona o rompimento das ligações de hidrogênio entre as frações húmicas (SONG et al., 2011). Porém, a obtenção das SH muitas vezes está condicionada a processos industriais ou que demandem diferentes reagentes, soluções e etapas extratoras.

Dentre as frações constituintes das SH, a humina ou também denominada resíduo da extração alcalina de matéria orgânica natural (RMON), muitas vezes é descartada durante os processos extrativos das frações solúveis das SH, porém, estudos têm demonstrado seu potencial para a remediação ambiental como adsorvente de metais potencialmente tóxicos (MPT), corantes, hidrocarbonetos, entre outros (JESUS et al., 2011; ROSA et al., 2022; WANG; XING, 2005).

Neste contexto, o desenvolvimento de alternativas que sejam capazes de apresentar novos mecanismos de realizar o fracionamento das SH é de grande interesse, tendo em vista que estes estudos podem favorecer uma maior aplicabilidade do RMON em um contexto voltado para estudos em escala laboratorial e em aplicações didáticas para o ensino das propriedades do RMON.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Avaliar utilização de uma máquina de café expresso para a extração de RMON a partir de amostras de solo com elevado teor de matéria orgânica, como uma alternativa simples e rápida, utilizando cápsulas de café reutilizáveis.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Comparar as frações obtidas pela extração das SH em uma máquina de café expresso com a metodologia padrão descrita pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS) para amostras de solos;

## **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **3.1 AMOSTRA DE SOLO**

Para este experimento foi utilizada uma amostra de solo com elevado teor de matéria orgânica (49,36%), que foi determinado previamente no Capítulo 2 item 4.2.1. A coleta de solo foi realizada próxima da superfície (0-20 cm de profundidade) em uma área localizada na região Sul do estado de Minas Gerais, Brasil (próxima as coordenadas geográficas 22°41'32.90"S, 45°54'56.83"O). Após a coleta, a amostra foi seca ao ar até atingir massa constante e passada em peneiras de malha de 2,0 mm (GOVEIA et al., 2013).

### 3.2 MONTAGEM DAS CÁPSULAS E EXTRAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

Os experimentos foram realizados utilizando uma máquina de café expresso NESCAFÉ® Dolce Gusto® automática (Mini me, NESCAFÉ®) conjuntamente com cápsulas de café reutilizáveis.

Para a obtenção de RMON na máquina de café expresso, foram utilizadas proporções padronizadas entre solo e solução extratora. A solução extratora é constituída de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de hidróxido de sódio (NaOH) em uma razão 1:10 solo/extrator, sendo esta proporção a mais utilizadas por diferentes pesquisadores da área para o fracionamento das SH, descrita pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS) (SWIFT, 1996; JESUS et al., 2011).

A proporção solo/extrator utilizada nas cápsulas de café foi de aproximadamente 4 g de solo + 40 mL de solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> 1:10 solo/extrator (m/v).

Os experimentos foram realizados em duplicata sob fluxo de água destilada/solução extratora em temperatura ambiente 25 °C e aquecida 48 °C, sendo o intervalo de temperatura estipulado pelo fabricante de 5 °C a 45 °C (NESCAFÉ, 2023). O fluxo inicial de água destilada/solução extratora a partir do reservatório da máquina de café foi padronizado, de modo a deixar fluir um volume inicial de água destilada/solução extratora sem a cápsula para que todo o sistema pudesse estar abastecido e assim não influenciar no volume final durante a extração.

O procedimento experimental utilizado abordou diferentes condições, as quais estão descritas na tabela 15.

**Tabela 15** – Identificação e procedimentos experimentais utilizados para a extração de RMON utilizando uma máquina de café expresso.

<b>Identificação das amostras</b>	<b>Procedimento</b>	<b>Temperatura</b>
S25	4 g de solo + 0,16 g NaOH <b>sólido</b> na cápsula reutilizável	25 °C
S48	4 g de solo + 0,16 g NaOH <b>sólido</b> na cápsula reutilizável	48 °C
D25	4 g de solo + Solução de NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> <b>dissolvida</b> no reservatório de água da máquina de café	25 °C
D48	4 g de solo + Solução de NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> <b>dissolvida</b> no reservatório de água da máquina de café	48 °C
IHSS	Metodologia IHSS	25 °C

Ao término da realização das extrações utilizando a máquina de café, o volume de 40 mL foi padronizado em um béquer acoplado na saída do fluxo de água destilada/solução extratora. Após a extração, o extraído, contendo os AH e AF, e o material retido na cápsula contendo RMON, foi seco ao ar até atingir massa constante. Após a secagem foi possível avaliar o rendimento de cada extração (Figura 26), calculados a partir da diferença entre a massa inicial de solo e a massa resultante da extração, de acordo com a equação 11.

$$R(\%) = \frac{m_f}{m_i} * 100$$

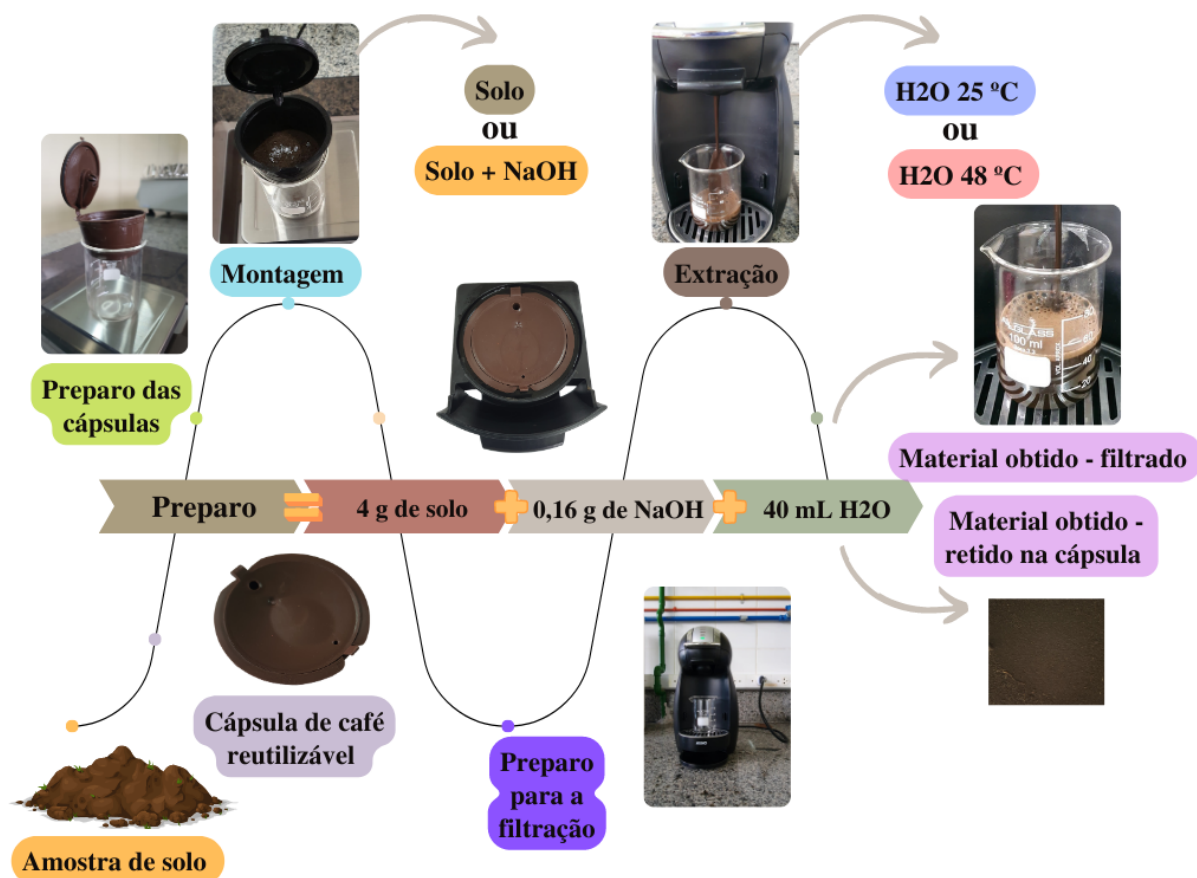
equação (11)

R (%) = rendimento da extração (% de m/m)

m<sub>i</sub> = massa de amostra inicial (g)

m<sub>f</sub> = massa após a secagem do material filtrado e do material retido na cápsula (g)

**Figura 28** – Preparo da amostra de solo e extração das SH utilizando máquina de café expresso.



Fonte: Elaboração própria.

Para que fosse possível comparar a extração das frações das SH obtidas utilizando a máquina de café expresso, com as frações das SH obtidas pela metodologia do IHSS, foi utilizada a mesma amostra de solo.

A extração das SH seguindo o procedimento proposto pelo IHSS, ocorreu a partir da utilização de uma solução extratora de NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em uma razão 1:10 (m/v) solo/extrator sob atmosfera inerte de N<sub>2</sub> submetidos a agitação mecânica por 4 horas (SWIFT, 1996; JESUS et al., 2011). Após a extração das SH, o RMON, sendo a fração pouco solúvel das SH presente no precipitado formado, foi lavado abundantemente com água destilada para que ocorresse a remoção da alcalinidade residual do processo de extração, e submetido a secagem em estufa a 60 °C até atingir massa constante (WANG; XING, 2005; JESUS et al., 2011; GOVEIA et al., 2013).

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

#### 3.3.1 Determinação de pH

Para a obtenção do valor de pH das amostras foram realizadas análises com o auxílio de um pHmetro portátil (AK90, Akso) antes e após as extrações.

#### 3.3.2 Espectrofotometria na região do ultravioleta visível (UV-VIS)

A realização da caracterização das amostras por espectrofotometria na região do ultravioleta visível (UV-VIS) foi realizada nas amostras de solo e RMON, utilizando a metodologia descrita previamente no Capítulo 2 item 3.5.5.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 RENDIMENTO DAS EXTRAÇÕES

Com base nos resultados obtidos (Tabela 16) é possível observar que entre as extrações realizadas para a obtenção das frações solúveis das SH, as amostras que foram submetidas a extrações em maior temperatura (48 °C - amostras S48 e D48) obtiveram um maior rendimento com relação às amostras extraídas em temperatura ambiente (25 °C - amostras S25 e D25). De acordo com a ANOVA realizada, não houve diferença significativa entre os resultados, sendo valor-p > 0,05 tanto para as amostras em temperatura ambiente e quanto para as amostras que foram submetidas a extrações em maior temperatura, independentemente do procedimento experimental utilizado, nos quais o NaOH estava em contato com o solo ou em solução.

Já em relação ao rendimento da fração pouco solúvel das SH, o RMON que ficou retido nas cápsulas de café, apresentou um rendimento superior para a amostra extraída utilizando a metodologia mais utilizada pela IHSS (Tabela 16). Um dos fatores que podem contribuir para esse resultado é que utilizando a máquina de café expresso, as frações obtidas são submetidas a secagem logo após a extração, já na metodologia proposta pela IHSS, o resíduo obtido é lavado exaustivamente para que possa ser removida a alcalinidade residual do material.

**Tabela 16** – Rendimento das extrações das SH por meio da utilização da máquina de café expresso em diferentes temperaturas comparando com a metodologia de extração mais utilizada pelos pesquisadores da área de acordo com o IHSS.

<b>Amostras</b>	<b>Rendimento frações solúveis SH (%)</b>	<b>Rendimento RMON (%)</b>
<b>S25</b>	4,66 ± 0,37	90,65 ± 0,23
<b>S48</b>	8,22 ± 0,14	86,73 ± 1,59
<b>D25</b>	4,14 ± 0,37	90,90 ± 0,51
<b>D48</b>	7,27 ± 0,28	89,84 ± 0,81
<b>IHSS</b>	15,57 ± 1,70	59,01 ± 0,54

(\*) Amostras: S25 (Solo + NaOH sólido na cápsula, temperatura ambiente); S48 (Solo + NaOH sólido na cápsula, temperatura aquecida); D25 (Solo + NaOH dissolvido em solução, temperatura ambiente) e D48 (Solo + NaOH dissolvido em solução, temperatura aquecida); IHSS – metodologia padronizada.

A utilização da máquina de café expresso contribuiu para uma maior compreensão da sua aplicabilidade em estudos das voltados para a extração das SH e evidenciar a influência do sistema de alta pressão contido na máquina de café como um diferencial na interação entre o solo + água e/ou a solução extratora (ARMENTA; DE LA GUARDIA; ESTEVE-TURRILLAS, 2016; QUERUBINA; COSER; WALDMAN, 2016). De modo, que é possível ampliar as possibilidades de aplicação dos modos de extração das frações das SH, por meio de uma metodologia mais acessível e que não envolva a utilização de etapas extratoras por longos intervalos de tempo.

Porém, é necessário um aprofundamento das caracterizações das amostras para que seja possível observar se no resíduo obtido RMON, por exemplo, houve a retirada de toda a fração solúvel das SH durante a extração utilizando a máquina de café expresso, ou se seria necessária a realização de demais etapas para a sua remoção.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

### 4.2.1 Determinação do pH

A partir da determinação dos valores de pH para amostras das frações solúveis das SH, é possível visualizar que os valores de pH das amostras variaram de 11,4 a 12,9 dependendo

da metodologia utilizada (Tabela 17). Inicialmente o pH da água destilada utilizada para as extrações foi de 7,8.

De acordo com a ANOVA realizada, houve uma diferença significativa entre os resultados, sendo valor-p < 0,05 tanto em comparação entre as amostras obtidas pela extração com a máquina de café quanto comparadas as amostras em conjunto com a metodologia utilizada pela IHSS (Tabela 17).

**Tabela 17** – Valores de pH obtidos das frações solúveis das SH por meio da utilização da máquina de café expresso em diferentes temperaturas comparando com a metodologia de extração mais utilizada pelos pesquisadores da área de acordo com o IHSS.

<b>Amostras</b>	<b>pH</b>
<b>S25</b>	12,1 ± 0,07
<b>S48</b>	11,4 ± 0,07
<b>D25</b>	12,4 ± 0,00
<b>D48</b>	11,6 ± 0,07
<b>IHSS</b>	12,9 ± 0,07

(\*) Amostras: S25 (Solo + NaOH sólido na cápsula, temperatura ambiente); S48 (Solo + NaOH sólido na cápsula, temperatura aquecida); D25 (Solo + NaOH dissolvido em solução, temperatura ambiente); D48 (Solo + NaOH dissolvido em solução, temperatura aquecida); IHSS – metodologia padronizada.

#### **4.2.2 Espectrofotometria na região do ultravioleta visível (UV-VIS)**

A partir dos cálculos das razões  $E_4/E_6$  foi possível estimar o grau de condensação estrutural das amostras, de modo que amostra S25, foi a que apresentou um maior grau de condensação estrutural com relação às demais, devido ao menor valor para as razões  $E_4/E_6$  (0,879) (Tabela 18). Já para as amostras que apresentaram valores mais elevados entre as razões  $E_4/E_6$ , podem estas estarem relacionadas a presença de estruturas menos condensadas e com um grau menor de condensação estrutural (CHEN; SENESI; SCHNITZER, 1977; STEVENSON, 1994).

Já a amostra de solo, por exemplo, quando comparadas com as demais amostras apresentou uma razão menor, indicando um maior grau de condensação estrutural (Tabela 18). Isso possivelmente se deve ao processo extrativo, que pode ter favorecido o rompimento de estruturas, uma vez que o NaOH proporciona o rompimento das ligações de hidrogênio entre as frações húmicas (SONG et al., 2011).

O cálculo do grau de condensação estrutural das amostras de RMON a partir das razões  $E_4/E_6$  possibilita relacionar fatores como a presença de grupamentos aromáticos e a massa molecular de estruturas aromáticas, da amostra (CHEN; SENESI; SCHNITZER, 1977). De modo, que nas amostras S48 e D48 que sofreram uma redução de seu valor de pH quando comparadas com as S25 e D45, foi possível observar que houve uma elevação da razão  $E_4/E_6$ , podendo estar relacionado a uma redução das estruturas aromáticas provavelmente ocasionadas pela perda de compostos alifáticos (CHEN; SENESI; SCHNITZER, 1977).

**Tabela 18** – Razão das absorvâncias  $E_4/E_6$  da amostra de solo inicial e das amostras obtidas por meio da utilização da máquina de café expresso em diferentes temperaturas comparando com a metodologia de extração mais utilizada pelos pesquisadores da área de acordo com o IHSS.

<b>Amostras</b>	<b>RMON</b>	<b>Referências</b>
<b>Solo</b>	0,713 ± 0,58	(este trabalho)
<b>S25</b>	0,879 ± 0,20	(este trabalho)
<b>S48</b>	1,225 ± 0,13	(este trabalho)
<b>D25</b>	0,904 ± 0,05	(este trabalho)
<b>D48</b>	0,969 ± 0,22	(este trabalho)
<b>IHSS</b>	1,13 ± 0,002	(este trabalho)
<b>Turfa</b>	1,16	(ROMÃO et al., 2007)
<b>Humina</b>	1,15	(SOUZA et al., 2016)
<b>Solo</b>	6,75	(ENEV et al., 2014)
<b>Humina</b>	1,05	(UKALSKA-JARUGA et al., 2021)

(\*) Amostras: S25 (Solo + NaOH sólido na cápsula, temperatura ambiente); S48 (Solo + NaOH sólido na cápsula, temperatura aquecida); D25 (Solo + NaOH dissolvido em solução, temperatura ambiente); D48 (Solo + NaOH dissolvido em solução, temperatura aquecida); IHSS – metodologia padronizada.  $E_4/E_6$ : razão entre as absorvâncias em 465 nm e 665 nm.

A partir de estudos disponíveis na literatura, foi possível observar valores que corroboram os dados apresentados pela análise quando comparados os valores obtidos pelo RMON e os valores apresentados para a humina na literatura (Tabela 18), tendo em vista ambos são resíduos obtidos pela extração das SH (ENEV et al., 2014; ROMÃO et al., 2007; SOUZA et al., 2016; UKALSKA-JARUGA et al., 2021).

## **5 CONCLUSÕES**

A utilização de uma máquina de café expresso para a realização da extração das frações constituintes das SH se mostrou uma alternativa rápida e simples para o fracionamento em microescala das SH, sendo capaz de contribuir para a aplicação em estudos voltados para a extração do RMON em escala laboratorial e em aplicações didáticas para o ensino das propriedades do RMON.

A realização de um estudo mais aprofundado das caracterizações do RMON obtido pelas extrações utilizando a máquina de café expresso pode contribuir para uma maior compreensão das características do material resultante e se realmente toda a fração solúvel das SH foi removida durante a extração.

## REFERÊNCIAS

- ALMENDROS, G.; SANZ, J. Structural study on the soil humin fraction—boron trifluoride-methanol transesterification of soil humin preparations. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 23, n. 12, p. 1147–1154, 1991.
- ARMENTA, S.; DE LA GUARDIA, M.; ESTEVE-TURRILLAS, F. A. Hard Cap Espresso Machines in Analytical Chemistry: What Else? **Analytical Chemistry**, v. 88, n. 12, p. 6570–6576, 21 jun. 2016.
- CHEN, Y.; SENESI, N.; SCHNITZER, M. Information Provided on Humic Substances by E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub> Ratios. **Soil Science Society of America Journal**, v. 41, n. 2, p. 352–358, 1977.
- ENEV, V. et al. Spectral Characterization of Selected Natural Humic Substances. **ResearchGate**, v. 9, n. 1, p. 9–17, 1 jan. 2014.
- GOVEIA, D. et al. Adsorption and release of micronutrients by humin extracted from peat samples. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 5, p. 721–730, 2013.
- JESUS, A. M. D. et al. Use of humin as an alternative material for adsorption/desorption of reactive dyes. **Desalination**, v. 274, n. 1–3, p. 13–21, 2011.
- NESCAFÉ. Mini me manual de instruções. Disponível em: <[https://www.nescafe-dolcegusto.com.br/media/Manual\\_Mine\\_Me.pdf](https://www.nescafe-dolcegusto.com.br/media/Manual_Mine_Me.pdf)>. Acesso em: 23 Fev 2023.
- QUERUBINA, A. S.; COSER, M. A.; WALDMAN, R. W. Máquina de Café Espresso para Extração de Óleos Essenciais: Uma Proposta Experimental. **Química Nova na Escola**, 2016.
- RICE, J. A. Humin. **Soil science**, v. 166, n. 11, p. 848–857, 2001.
- RICE, J.; MACCARTHY, P. Isolation of Humin by liquid-liquid partitioning. **The Science of the Total Environment**, v.81/82, p. 61–69, 1989.
- ROMÃO, L. P. C. et al. Structure and properties of brazilian peat: analysis by spectroscopy and microscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 4, p. 714–720, 2007.
- ROSA, L. M. T. et al. Application of natural organic residues in the remediation of metals from e-waste. **Environmental Technology & Innovation**, v. 27, p. 102452, ago. 2022.
- SONG, G. et al. Isolation and fractionation of soil humin using alkaline urea and dimethylsulphoxide plus sulphuric acid. **Naturwissenschaften**, v. 98, p. 7-13, 2011.
- SOUZA, S. O. et al. Evaluation of different fractions of the organic matter of peat on tetracycline retention in environmental conditions: in vitro studies. **Journal of Soils and Sediments**, v. 16, n. 6, p. 1764–1775, 1 jun. 2016.
- STEVENSON, F. J. Extraction, fractionation, and general chemical composition of soil organic matter. In: STEVENSON, F. J. **Humus chemistry**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1994. p. 24-56.
- SWIFT, R. S. et al. Organic matter characterization. Methods of soil analysis. Part 3-chemical methods, p. 1011–1069, 1996.

UKALSKA-JARUGA, A. et al. Characterization of Soil Organic Matter Individual Fractions (Fulvic Acids, Humic Acids, and Humins) by Spectroscopic and Electrochemical Techniques in Agricultural Soils. **Agronomy**, v. 11, n. 6, p. 1067, 26 maio 2021.

WANG, K.; XING, B. Chemical Extractions Affect the Structure and Phenanthrene Sorption of Soil Humin. **Environmental Science & Technology**, v. 39, p. 8333-8340, 2005.

YANG, F.; TANG, C.; ANTONIETTI, M. Natural and artificial humic substances to manage minerals, ions, water, and soil microorganisms. **Chemical Society Reviews**, v. 50, n. 10, p. 6221–6239, 2021.

ZHANG, C.; KATAYAMA, A. Humin as an Electron Mediator for Microbial Reductive Dehalogenation. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 12, p. 6575–6583, 2012.

## **CONCLUSÃO GERAL**

A partir das informações abordadas ao longo desta Tese, foi possível integrar e apresentar uma maior aplicabilidade para resíduos orgânicos naturais que muitas vezes são descartados sem aplicação específica. De modo, que os resultados obtidos possibilitaram evidenciar o crescente avanço das pesquisas voltadas para a mitigação dos impactos causados pela disposição inadequada de resíduos orgânicos naturais gerados principalmente pelo setor agroindustrial, ressaltando as possibilidades de cada resíduo orgânico natural e seus biochars na retenção de MPT.

O que possibilita, ampliar o desenvolvimento de estudos que relacionem as diferentes demandas internas na gestão de resíduos em diferentes áreas ao redor do mundo, considerando a disponibilidade do resíduo orgânico natural e os principais impactos ocasionados nos diferentes compartimentos ambientais a serem mitigados.