



**AYSHA FERNANDA SOARES MENEZES DOS SANTOS**

**BIOCARVÕES DE PALHA DE MILHO MODIFICADA COM SAIS  
METÁLICOS PARA A REMOÇÃO DE DICLOFENACO DE SÓDIO  
DE MATRIZES AQUOSAS**

Lavras-MG

2023

Aysha Fernanda Soares Menezes dos Santos

**BIOCARVÕES DE PALHA DE MILHO MODIFICADA COM SAIS  
METÁLICOS PARA A REMOÇÃO DE DICLOFENACO DE SÓDIO DE  
MATRIZES AQUOSAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à  
Universidade Federal de Lavras, como parte  
das exigências do Curso de Química, para a  
obtenção do título de Bacharel.

Orientador: Guilherme Max Dias Ferreira

**Lavras-MG  
2023**

Aysha Fernanda Soares Menezes dos Santos

**BIOCARVÕES DE PALHA DE MILHO MODIFICADA COM SAIS  
METÁLICOS PARA A REMOÇÃO DE DICLOFENACO DE SÓDIO DE  
MATRIZES AQUOSAS**

**CORN STRAW BIOCHAR MODIFIED WITH METAL SALTS FOR THE  
REMOVAL OF SODIUM DICLOFENAC FROM AQUEOUS MATRICES**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à  
Universidade Federal de Lavras, como parte  
das exigências do Curso de Química, para a  
obtenção do título de Bacharel.

APROVADA em 24 de novembro de 2023.

Dr. Jonas Leal Neto - UFLA

Dra. Maria Lucia Bianchi - UFLA

Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira

Orientador

**Lavras-MG  
2023**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus por toda sabedoria e força para que eu conseguisse seguir em frente na realização deste trabalho. Aos meus pais, Shirley e Vicente, e meus irmãos, Nathiara, Kaio e Yanna, pelo constante apoio, por toda a paciência com minha ausência e minhas alterações de humor, por compreenderem o meu espaço e por todo o amor dedicado a mim, que me serviam de impulso para sempre fazer o meu melhor.

A todos os meus amigos, que aguentaram os meus dramas, meus momentos de desânimo e permaneceram ao meu lado, seja com palavras de incentivo, com carinho, ou com puxões de orelha, que de fato mereci. Por terem acreditado em mim em muitos momentos em que eu mesma duvidei. Vocês são incríveis!

Ao professor Guilherme Max Dias Ferreira, pela orientação, por todas as indicações de leituras, sempre atencioso em responder cada uma das minhas inúmeras dúvidas e por me ajudar a enxergar novas perspectivas em momentos de desânimo. À doutoranda do nosso laboratório Thamiris Ferreira de Souza por me ensinar e me acompanhar em cada um dos experimentos executados para a realização desse trabalho. Ao grupo de pesquisa MatIS coordenado pelo professor Guilherme, que foi uma oportunidade de aprendizado constante.

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

Gratidão!

*"Sonhos determinam o que você quer. Ação determina o que você conquista."*

Aldo Novak

## RESUMO

A presença de fármacos no meio ambiente tem se tornado uma preocupação emergente. O diclofenaco de sódio (DS), por exemplo, tem sido frequentemente detectado em águas superficiais e estações de tratamento de águas residuais. Isso demanda a criação de métodos mais eficientes para remoção deste contaminante de efluentes aquosos. A adsorção vem sendo amplamente utilizada para remover contaminantes emergentes, como compostos farmacêuticos, de matrizes aquosas. Neste cenário, os biocarvões são materiais versáteis com elevado potencial para atuar como adsorventes na remoção de fármacos como o DS. Entretanto, são materiais complexos e que para alcançar melhora na sua performance de aplicação, necessitam de modificações superficiais específicas. Este trabalho, portanto, teve como intuito avaliar as propriedades e o potencial de adsorção de biocarvões obtidos de palha de milho modificada com o cloreto de cobalto (Co) nas proporções de 0,5 e 2,5 mmol do íon metálico por grama de biomassa ou cloretos de manganês (Mn), lítio (Li) ou níquel (Ni), na proporção de 2,5 mmol g<sup>-1</sup>, frente ao fármaco DS. Por meio das técnicas de caracterização empregadas, como microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por dispersão de elétrons (EDS), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), titulação condutimétrica e ponto de carga zero (PCZ), as características químicas e morfológicas do adsorvente foram analisadas. As análises revelaram que a mudança estrutural do biocarvão associada às condições de pirólise tiveram influência na sua capacidade adsortiva, assim como nas forças eletrostáticas envolvidas. Ensaio de adsorção do fármaco para os diferentes biocarvões foram conduzidos para os materiais em diferentes valores de pH. Constatou-se que em pHs mais ácidos, a remoção foi superior a 60% utilizando 20,0 g L<sup>-1</sup> do adsorvente obtido pela modificação com o sal de Mn em uma solução de Diclofenaco de sódio a 50 mg L<sup>-1</sup>. A análise dos estudos de adsorção do DS mostrou que a capacidade adsortiva para os materiais modificados com os metais na proporção de 2,5 mmol/g foi melhor em pH 5.5, na ordem Li < Ni < Co < Mn, tendo um percentual de remoção bom também em pH 10.0.

**Palavras-chave:** óxidos metálicos, contaminantes emergentes, adsorção, poluentes farmacêuticos, modificação química.

## ABSTRACT

The presence of pharmaceuticals in the environment has become an emerging concern. Diclofenac sodium (DS), for example, has been frequently detected in surface waters and wastewater treatment plants. This calls for the creation of more efficient methods for removing this contaminant from aqueous effluents. Adsorption has been widely used to remove emerging contaminants, such as pharmaceutical compounds, from aqueous matrices. In this scenario, biocarbons are versatile materials with high potential to act as adsorbents in the removal of drugs such as DS. However, they are complex materials which require specific surface modifications in order to improve their application performance. The aim of this study was therefore to evaluate the properties and adsorption potential of biocarbons obtained from corn straw modified with cobalt chloride (Co) in the proportions of 0.5 and 2.5 mmol of the metal ion per gram of biomass or manganese (Mn), lithium (Li) or nickel (Ni) chlorides, in the proportion of 2.5 mmol g<sup>-1</sup>, against the drug DS. Using characterization techniques such as scanning electron microscopy (SEM), electron dispersion spectroscopy (EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), conductimetric titration and point of zero charge (PCZ) the chemical and morphological characteristics of the adsorbent were analyzed. The analyses revealed that the structural change of the biochar associated with the pyrolysis conditions had an influence on its adsorptive capacity, as did the electrostatic forces involved. Drug adsorption tests for the different biochars were carried out for the materials at different pH values. It was found that at more acidic pHs, removal was over 60% using 20.0 g L<sup>-1</sup> of the adsorbent obtained by modifying it with the Mn salt in a solution of Diclofenac sodium at 50 mg L<sup>-1</sup>. Analysis of the DS adsorption studies showed that the adsorption capacity for the materials modified with the metals in the proportion of 2.5 mmol/g was best at pH 5.5, in the order Li < Ni < Co < Mn, with a good removal percentage also at pH 10.0.

**Keywords:** metal oxides, emerging contaminants, adsorption, pharmaceutical pollutants, chemical modification.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fórmula estrutural do fármaco diclofenaco de sódio.....	15
Figura 2 - Etapas do processo de adsorção.....	23
Figura 3 - Mistura da palha de milho com água.....	26
Figura 4 - Biomassa após ser retirado da estufa à 60° C.....	27
Figura 5 – Cadinhos já preenchidos com a biomassa modificada.....	27
Figura 6 - Espectros dos biocarvões produzidos a partir de biomassa de palha de milho.....	35
Figura 7 - Deconvolução da banda 950 a 1500 cm <sup>-1</sup> dos espectros de a) BCPM400Mn25, b) BCPM400Co5, c) BCPM400Co25, d) BCPM400Ni25 e e) BCPM400Li25.....	37
Figura 8 - Microestrutura do biocarvão produzido a partir de biomassa de palha de milho sem modificação.....	38
Figura 9 – Microestrutura do biocarvão produzido a partir de biomassa de palha de milho modificada com MnCl <sub>2</sub> a uma concentração de 2,5 mmol L <sup>-1</sup> .....	38
Figura 10 – Microestrutura do biocarvão produzido a partir de biomassa de palha de milho modificado com CoCl <sub>2</sub> a uma concentração de 0,5 mmol L <sup>-1</sup> .....	38
Figura 11 – Microestrutura do biocarvão produzido a partir de biomassa de palha de milho modificado com CoCl <sub>2</sub> a uma concentração de 2,5 mmol L <sup>-1</sup> .....	39
Figura 12 – Microestrutura do biocarvão produzido a partir de biomassa de palha de milho modificado com NiCl <sub>2</sub> a uma concentração de 2,5 mmol L <sup>-1</sup> .....	39
Figura 13 – Microestrutura do biocarvão produzido a partir de biomassa de palha de milho modificado com LiCl a uma concentração de 2,5 mmol L <sup>-1</sup> .....	39
Figura 14 – Curvas de titulação condutimétrica para determinação de número de grupos ácidos e básicos dos biocarvões obtidos a partir da biomassa modificada com a) BCPM400, b) BCPM400Mn25, C) BCPM400Co5, d) BCPM400Co25, e) BCPM400Ni25 e f) BCPM400Li25. Linhas tracejadas mostram os ajustes lineares para cada estágio da titulação na presença dos biocarvões.....	44
Figura 15 - ΔpH (pH <sub>final</sub> – pH <sub>inicial</sub> ) versus pH <sub>inicial</sub> para determinação do ponto de carga zero dos biocarvões BCPM400, BCPM400Mn25, BCPM400Co5, BCPM400Co25, BCPM400Ni25 e BCPM400Li25.....	48
Figura 16 – Efeito do pH sobre a adsorção de DS nos biocarvões produzidos.....	51

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reagentes empregados na modificação da biomassa e estudos de adsorção.....	25
Tabela 2 – Rendimento dos biocarvões obtidos em diferentes atmosferas de pirólise.....	32
Tabela 3 – Porcentagem dos elementos, em peso, presentes nos biocarvões.....	41
Tabela 4 – Número de funções ácidas ( $N_{FA}$ ) e básicas ( $N_{FB}$ ) dos biocarvões obtidos por modificação da biomassa com $CoCl_2$ , $MnCl_2$ , $LiCl$ e $NiCl_2$ .....	46
Tabela 5 – Valores de ponto de carga zero para os diferentes biocarvões estudados.....	48
Tabela 6 – Valores do pH final das amostras de biocarvão após experimento de PCZ.....	52

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DS	Diclofenaco de sódio
Ces	Contaminantes emergentes
BC	Biocarvão
BCPM400	Biocarvão de palha de milho sem modificação
BCPM400Mn25	Biocarvão de palha de milho modificada com Mn 2,5 mmol g <sup>-1</sup>
BCPM400Co5	Biocarvão de palha de milho modificada com Co 0,5 mmol g <sup>-1</sup>
BCPM400Co25	Biocarvão de palha de milho modificada com Co 2,5 mmol g <sup>-1</sup>
BCPM400Ni25	Biocarvão de palha de milho modificada com Ni 2,5 mmol g <sup>-1</sup>
BCPM400Li25	Biocarvão de palha de milho modificada com Li 2,5 mmol g <sup>-1</sup>
PCZ	Ponto de carga zero
pH	Potencial hidrogeniônico
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
EDS	Espectroscopia por dispersão de elétrons
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
PPCPs	Produtos farmacêuticos e para cuidados pessoais
EDCs	Substâncias químicas desreguladoras do sistema endócrino

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>11</b>
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>14</b>
<b>2.1 Contaminantes emergentes.....</b>	<b>14</b>
2.1.1 Diclofenaco.....	15
<b>2.2 Biocarvões.....</b>	<b>16</b>
2.2.1 Biocarvão modificado com metais.....	17
2.2.2 Biocarvão para adsorção de fármacos .....	19
2.2.3 Palha de milho como biocarvão para adsorção.....	21
<b>2.3 Adsorção.....</b>	<b>21</b>
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>25</b>
3.1 Materiais.....	25
3.2 Preparo da biomassa para pirólise.....	25
3.3 Produção dos biocarvões .....	27
3.4 Lavagem dos biocarvões.....	28
3.5 Determinação do número de grupos ácidos e básicos dos biocarvões .....	29
3.6 Análises de FTIR dos materiais.....	30
3.7 Análises de MEV e EDS.....	30
3.8 Ponto de carga zero (PCZ).....	30
3.9 Ensaio de adsorção do DS.....	31
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>32</b>
4.1 Rendimento dos biocarvões .....	32
4.2 Espectros de infravermelho com transformada de Fourier.....	34
4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	37
4.3.1 Espectroscopia por dispersão de elétrons (EDS).....	40
4.4 Número de funções ácidas e básicas.....	43

<b>4.5 Ponto de carga zero.....</b>	<b>47</b>
<b>4.6 Estudos de adsorção.....</b>	<b>50</b>
<b>4.6.1 Efeito do pH.....</b>	<b>50</b>
<b>4.6.1.1 Efeito do tipo de metal sob a performance de adsorção dos materiais.....</b>	<b>54</b>
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>57</b>
<b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>59</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de técnicas analíticas modernas permitiu a detecção dos chamados poluentes emergentes no meio ambiente. Esses compostos estão presentes em diversos produtos comerciais como alimentos, bebidas, medicamentos, produtos de higiene pessoal, entre outros. A utilização destes compostos, no entanto, tem provocado graves problemas ambientais quando entram nas massas de água através de descargas industriais, estações de tratamento de resíduos municipais, dejetos de animais e descarte de produtos vencidos (CAO et al. 2019b; ESSANDOH et al. 2015).

Eles se acumulam persistentemente em todos os ambientes aquáticos para os quais as águas residuais da indústria farmacêutica são descarregadas (CHU et al. 2019; ZHUANG et al. 2020; WEI et al. 2020; WANG et al. 2021). Isto porque a maioria deles possui altas hidrofílicas e estabilidade na água por um período mais longo (XIE et al. 2014; KHANDAY et al. 2019). A presença destes compostos é considerada altamente indesejável e classificada como uma poluição toxicológica em potencial.

O diclofenaco de sódio (DS), por exemplo, é um medicamento não esteroide, amplamente consumido como anti-inflamatório e analgésico. O DS é um dos produtos farmacêuticos mais amplamente detectados em águas residuais, biossólidos e águas superficiais. Este composto tem baixa biodegradabilidade e não é facilmente removido em estações convencionais de tratamento de água e águas residuais (DE SOUZA DOS SANTOS et al., 2020). Embora seja encontrado em matrizes hídricas em baixas concentrações ( $250 \text{ ngL}^{-1}$ ), seu consumo contínuo gera alta ocorrência no meio ambiente a longo prazo, uma vez que muitos tratamentos convencionais de efluentes são ineficientes para alcançar a remoção completa desses contaminantes.

Várias estratégias, como o tratamento físico, o tratamento químico e o tratamento biológico, podem ser utilizados para remover os poluentes farmacêuticos de corpos hídricos. Uma vez que a concentração da maioria dos poluentes farmacêuticos se situa ao nível de  $\mu\text{gL}^{-1}$ , a tecnologia de adsorção tem as vantagens de baixo custo, elevadas reprodutibilidade e eficiência, o que, por sua vez, lhe permite ser um método eficaz para tratar efluentes contendo poluentes farmacêuticos de baixa concentração (KANG et al., 2022).

Para além dos resíduos agrícolas *in natura* (biossorventes), alguns materiais adsorventes preparados a partir de resíduos agrícolas podem remover eficazmente compostos farmacêuticos de águas contaminadas. Um desses materiais é o biocarvão, que é um material geralmente poroso e enriquecido com carbono produzido a partir do processo de pirólise da biomassa em condições limitadas de oxigênio (KANG et al., 2022; LI et al., 2019). Apesar de apresentarem boa capacidade adsorptiva, os biocarvões em geral precisam de modificações superficiais a fim de melhorar sua performance de adsorção. Dai et al. (2020), por exemplo, utilizaram biocarvão de borras de *Auricularia auricula* na remoção de tetraciclina, um fármaco, e observou um aumento na capacidade de adsorção de tetraciclina à medida que a temperatura pirolítica era elevada. A difusão do filme líquido foi limitante da taxa, enquanto os efeitos de preenchimento de poros, ligações de hidrogênio, repulsão eletrostática e interações  $\pi$ - $\pi$  foram os possíveis mecanismos de adsorção envolvidos.

Em comparação com outros adsorventes, as matérias-primas utilizadas para a produção de biocarvão estão amplamente disponíveis. Uma variedade de formas de biomassa foi considerada como matéria-prima para produzir este composto, incluindo resíduos de culturas agrícolas e florestais, resíduos orgânicos e estrume animal (AMALINA et al., 2022). Em relação aos resíduos agroindustriais, diversos materiais podem ser usados para produção dos biocarvões, como os resíduos da cultura do milho.

Estima-se que cerca de 348,75 milhões de toneladas de milho foram produzidas no ano de 2022 pelos Estados Unidos da América (EUA), sendo seguido por China e Brasil, com produções equivalentes a 277,200 e 125,000 milhões de toneladas, respectivamente (“Corn production by country 2018/19 | Statista”, 2018). Cerca de 2.700 kg de palha de milho para cada tonelada de grão de milho colhida são gerados. Apesar da grande viabilidade de exploração da palha de milho para variadas aplicações, como a produção do artesanato, a taxa de aproveitamento ainda é relativamente baixa e a possibilidade de aumentar seu valor agregado não foi totalmente explorada, especialmente na produção de biocarvões para adsorção de fármacos.

Apesar de haver estudos que trazem uma discussão sobre a problemática da contaminação de fármacos, especialmente o DS, em matrizes aquosas, esse campo de pesquisa é ainda muito pouco explorado tendo-se em vista a complexidade desses compostos. Neste contexto, avaliar o comportamento de adsorção dos biocarvões

derivados de biomassa modificada com sais metálicos frente a uma molécula com características estruturais específicas pode trazer respostas importantes sobre o comportamento destes materiais nos efluentes.

O presente trabalho, portanto, tem como objetivo a produção de biocarvão de palha de milho em diferentes condições de modificação pré-pirólise utilizando sais de metais a fim de se avaliar seu potencial como material adsorvente para remover diclofenaco de sódio de meios aquáticos. Este material poderá ser interessante e atrativo, caso seja alcançada uma elevada capacidade de adsorção, devido ao abundante acesso à biomassa, resultando em uma maior viabilidade econômica.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Contaminantes emergentes

Os contaminantes emergentes (Ces) são um grupo de poluentes químicos que apresentam ameaças potenciais à saúde humana e ao meio ambiente ecológico. São compostos orgânicos muito complexos, geralmente existentes na água. Os contaminantes emergentes podem ser encontrados em produtos de higiene pessoal, produtos farmacêuticos, pesticidas, herbicidas, detergentes, retardadores de chama, edulcorantes artificiais e substâncias químicas desreguladoras do sistema endócrino.

Esses Ces são persistentes no meio ambiente e duram muito tempo. Eles estão constantemente circulando, migrando e se transformando nos meios ambientais. Embora as concentrações desses Ces sejam relativamente baixas na água, eles podem ter impactos potenciais no meio ambiente e na saúde humana ao longo da cadeia alimentar após serem acumulados pelos organismos (CHENG *et al.*, 2021). Portanto, a forma de remover eficazmente os Ces da água tem atraído atenção generalizada.

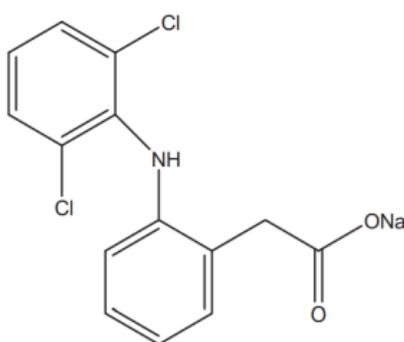
Os Ces não são necessariamente novos compostos químicos, mas são apenas parcialmente regulamentados e não estão incluídos em programas de monitorização de rotina (LI *et al.*, 2019). É sabido que, embora a maioria dos Ces sejam lipossolúveis, alguns tendem a se dissolver bem em água; isto significa que os efeitos nocivos destes compostos podem ser extremos, mesmo quando presentes em baixas concentrações (LI *et al.*, 2019).

As rotas comuns pelas quais os Ces entram no meio ambiente incluem efluentes de estações de tratamento de esgoto, drenos hospitalares e esgotos urbanos, bem como lixiviados de aterros sanitários e águas residuais animais de criação de gado, processamento de aves, aquicultura e sistemas. Seus compostos acumulam-se cada vez mais no meio ambiente (GUERRA *et al.*, 2015; GULLBERG *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2019), de modo que é necessário desenvolver uma compreensão completa de suas propriedades físico-químicas e de seus efeitos potencialmente nocivos (LI *et al.*, 2019).

### 2.1.1 Diclofenaco

Entre os contaminantes emergentes da classe dos fármacos, o diclofenaco de sódio (DS) é frequentemente detectado em afluentes, efluentes, águas superficiais e água potável de estações de tratamento de águas residuais. Sua estrutura molecular pode ser observada na Figura 1 (PUBCHEM, 2022).

Figura 1 – Fórmula estrutural do fármaco Diclofenaco de Sódio.



Fonte: Pubchem, 2022.

O diclofenaco de sódio, um medicamento não esteroide, é amplamente consumido como anti-inflamatório e analgésico. Este grande consumo, por sua vez, resultou, até em então, na presença onipresente de DS nas águas residuais, biossólidos e águas superficiais. Tem sido referido que este composto tem uma baixa biodegradabilidade e não é facilmente removido em estações de tratamento de água e de águas residuais convencionais (LONAPPAN *et al.*, 2018). Esta presença nos recursos hídricos causa preocupações tóxicas para vários organismos aquáticos e terrestres (LONAPPAN *et al.*, 2016a apud LONAPPAN *et al.*, 2018).

A concentração de DS na entrada das estações de tratamento de águas residuais é de 250 ngL<sup>-1</sup>. No entanto, apenas 14% da redução da concentração é obtida utilizando tratamentos convencionais, atingindo 215 ngL<sup>-1</sup> à saída das estações (DE SOUZA DOS SANTOS *et al.*, 2020). Foi relatado que mesmo com 250 ngL<sup>-1</sup>, o DS pode induzir danos teciduais em diversas espécies de mexilhões e, em 1 µgL<sup>-1</sup>, alterações citológicas na truta arco-íris (LONAPPAN *et al.*, 2018). Assim, mesmo concentrações

muito pequenas de DS podem levar a um efeito considerável nos ecossistemas aquáticos.

Como as doenças do estilo de vida, como artrite e doenças cardíacas, estão se tornando comuns e o envelhecimento da população também requer cuidados paliativos, é relatado que cerca de 2.400 toneladas de diclofenaco são consumidas anualmente em todo o mundo (EGU, 2018). Além disso, espera-se que o tamanho do mercado diclofenaco aumente a receita de US\$ 5,64 bilhões até 2025, com uma taxa de crescimento de 3,87% durante 2020-2025 (SATHISHKUMAR *et al.*, 2021).

## 2.2 Biocarvões

Biocarvões podem ser produzidos a partir de uma variedade de matérias-primas contendo celulose, como biomassa e resíduos municipais, e por uma variedade de processos que produzem bioenergia e co-produtos químicos, como bio-óleo e gás de síntese, em diferentes condições de pirólise (temperatura, taxa de transferência de aquecimento e tempo de residência).

As proporções dos produtos irão depender do tipo da pirólise, do tempo e da temperatura da queima. Outro fator que é de suma importância para a definição e proporção dos produtos são as características da biomassa utilizada (GHANI *et al.*, 2013). A matéria-prima para a obtenção dos biocarvões é essencialmente derivada de biomassa vegetal, que por sua vez é composta por lignina, celulose e hemicelulose, que com o aumento da temperatura são gradualmente degradados (GHANI *et al.*, 2013).

O biocarvão é um material rico em carbono, de grão fino e poroso. É normalmente produzido por decomposição térmica de biomassa em condições limitadas de oxigênio a uma temperatura inferior a 900°C (LI *et al.*, 2017).

Devido à presença de uma estrutura altamente porosa e de vários grupos funcionais (por exemplo, grupos carboxila, hidroxila e fenólico), o biocarvão apresenta uma grande afinidade para os metais pesados (MOHAN *et al.*, 2007, CAO *et al.*, 2009, PARK *et al.*, 2011 apud LI *et al.*, 2017). Aliado a isso, a presença de grupos funcionais distintos, métodos relativamente mais simples de produção de forma ecológica, oferta abundante de matéria-prima/matérias-primas, custo-efetividade e reutilização, são os principais

fatores de vantagens dos biocarvões em relação aos outros sorventes (MONISHA *et al.*, 2022).

Ademais, outros métodos discutidos na literatura e utilizados para a produção de biocarvão são a pirólise rápida, sendo esta realizada de maneira contrária ao processo lento, tendo sua duração curta e sua rampa de aquecimento variando com uma taxa elevada. Seu produto consistirá principalmente em aerossóis e vapores, além do carvão/biocarvão (LEHMANN, 2009). Por fim, outra técnica bastante utilizada é a carbonização hidrotérmica onde a biomassa é pirolisada em água em temperaturas moderadas variando de 180°C à 350°C em reator fechado, sob pressão gerada pela vaporização da água em tempos que podem variar entre 30 minutos e 16 horas (KIM *et al.*, 2015; VIEIRA, 2016).

Os biocarvões foram identificados como tendo alta capacidade de adsorção, versatilidade e sustentabilidade (MONISHA *et al.*, 2022). Os mecanismos e a capacidade de sorção variam consideravelmente com as propriedades do biocarvão, metais e contaminantes alvo. A caracterização do biocarvão é essencial para melhorar a compreensão das relações entre produção e propriedade do biocarvão e permitir comparações significativas da qualidade do biocarvão pré-aplicação.

Em todas as metodologias de obtenção de biocarvões, a temperatura é um fator importante, pois irá influenciar diretamente nas propriedades do material produzido. Temperaturas muito altas irão aumentar a porcentagem de carbono na superfície do carvão, diminuindo assim o número de grupos funcionais presentes da estrutura, podendo conseqüentemente afetar nos processos adsorptivos que são regidos por interações eletrostáticas (JESUS, 2015).

### **2.2.1 Biocarvão modificado com metais**

Atualmente, as estratégias de modificação de biocarvão comumente usadas incluem, modificações físicas, químicas e biológicas. Geralmente, o método físico é visto como o mais adequado para aplicações reais, pois é fácil de operar em larga escala. A modificação química pode alterar as propriedades da superfície do biocarvão, de acordo com a sua aplicação, mas pode necessitar de produtos químicos

que sejam poluentes ou que sejam caros. Já o método biológico pode ser aplicado em larga escala, mas geralmente necessita de um tempo de contato relativamente longo para alterar as estruturas e propriedades da superfície (LIU *et al.*, 2022).

Apesar das desvantagens, a modificação química é o método mais comumente empregado atualmente, e, geralmente, inclui ácidos, álcalis, agentes oxidantes, sais metálicos ou óxidos metálicos. Usando diferentes tipos de produtos químicos, as propriedades da superfície, como as concentrações de grupos funcionais, os tipos de grupos funcionais, os defeitos superficiais, entre outros, podem ser alteradas, o que é útil para modificar a propriedade de sorção do biocarvão, melhorando sua performance para um dado adsorvato.

A estratégia do método de modificação química consiste em aumentar a eficiência de adsorção dos íons de metais pesados através do efeito de ligação dos grupos funcionais no biocarvão e nos íons de metais pesados (LIU; ZHANG, 2022). Em contaminantes orgânicos no caso, para se avaliar a eficiência da remoção de CEs por biocarvões produzidos a partir do método químico, é importante identificar os mecanismos subjacentes ao processo de adsorção. Este comportamento será diferente consoante o CE (i.e., PPCPs, EDCs e outros poluentes) e está bem correlacionado com as propriedades do contaminante.

De acordo com Liu *et al.* (2022), por exemplo, a melhoria do biocarvão por tratamento ácido inclui a remoção de metais e outras impurezas na superfície do biocarvão e o aumento de grupos funcionais ácidos na superfície do biocarvão. Além disso, o tratamento ácido também pode alterar as áreas superficiais do material, e o efeito varia com os tipos e concentrações de ácidos (WANG *et al.*, 2019). O principal objetivo da modificação alcalina também consiste em aumentar a área superficial, o volume dos poros e os grupos funcionais contendo oxigênio (LIU *et al.*, 2022), tendo como reagentes comuns de modificação alcalina os hidróxidos de potássio e sódio (WANG *et al.*, 2019).

Assim como há benefícios em se modificar a biomassa de maneira ácida ou alcalina, para melhorar o desempenho do biocarvão, existem ainda a possibilidade de uma modificação com metais ou óxidos metálicos. Nesse caso, a sorção, o desempenho catalítico e a propriedade magnética do biocarvão irão ser alterados, melhorando a

capacidade de sorção de biocarvão para metais pesados e seus óxidos, ao aumentar a troca de íons e grupos funcionais contendo nitrogênio.

Quanto aos métodos de modificação química, além das categorias acima mencionadas, existem alguns outros métodos de modificação. Métodos modificados com materiais como oxidantes contendo peróxido de hidrogênio (WANG *et al.*, 2019; QIN *et al.*, 2019), ácido carbônico (WANG *et al.*, 2019), materiais inorgânicos como montmorilonita e superfosfato (ZHAO *et al.*, 2016), compostos orgânicos como mercaptano (LYU *et al.*, 2020), tiourea (ZHU *et al.*, 2020) dentre outros.

Sendo assim, as propriedades físico-químicas do biocarvão como, por exemplo, a sorção, o desempenho catalítico e a propriedade magnética do biocarvão podem ser alterados pela modificação com metais ou óxidos metálicos. A modificação de biomassas com metais pode melhorar a capacidade de sorção de biocarvão para metais pesados e seus óxidos, aumentando a troca de íons e grupos funcionais contendo nitrogênio.

### **2.2.2 Biocarvão para adsorção de fármacos**

A adsorção é o principal mecanismo de remoção de metais pesados e poluentes orgânicos pelo biocarvão. A capacidade de adsorção do biocarvão está diretamente relacionada com as suas propriedades físico-químicas, como a área superficial, a distribuição do tamanho dos poros, os grupos funcionais e a capacidade de troca catiônica, enquanto as propriedades físico-químicas variam com as condições de preparação (WANG; WANG, 2019). De acordo com Wang e Wang (2019) o biocarvão produzido a alta temperatura tem maior área de superfície e teor de carbono, principalmente devido ao aumento do volume de microporos causado pela remoção de compostos orgânicos voláteis a altas temperaturas.

A matéria orgânica contém diferentes grupos funcionais nas cadeias moleculares. Esses grupos funcionais possuem excelente capacidade de adsorção para íons de metais pesados e poluentes orgânicos. Entre as diferentes contribuições que permitem a retenção de moléculas de poluentes em biocarvões, destaca-se o aprisionamento das moléculas na superfície da estrutura porosa do biocarvão por meio de interações físicas

e/ou químicas entre essas moléculas e grupos funcionais presentes na superfície do material como anéis aromáticos, grupos carboxilatos/carboxílicos e ésteres (PENG; LANG; WANG, 2016).

Atualmente, muitos estudos têm sido realizados sobre a adsorção de poluição antibiótica única por biocarvão (BEN *et al.*, 2019). No entanto, na realidade, a água geralmente contém vários antibióticos. Alguns estudos começaram a usar biocarvão modificado para remover vários tipos de antibióticos da água simultaneamente. Luo *et al.* (2018) estudaram o competitivo mecanismo de adsorção de três antibióticos (norfloxacin, sulfadiazina e oxitetraciclina) na água por biocarvão modificado, e encontrou que o biocarvão modificado aumentou significativamente a adsorção de norfloxacin. A taxa de adsorção da oxitetraciclina também aumentou ligeiramente, enquanto a taxa de adsorção da sulfadiazina diminuiu, principalmente devido aos efeitos da ligação entre cátions e da complexação da superfície.

Existem também alguns estudos sobre o desempenho de adsorção de biocarvão modificado e o efeito de grupos funcionais. O biocarvão modificado geralmente tem vários grupos funcionais como, por exemplo, -COOH, álcool/fenol-OH e -CHO, que mostra excelente desempenho na remoção de metais tóxicos ou poluentes orgânicos (WU *et al.*, 2019).

De acordo com Wang *et al.* (2017) as interações do tipo forças de van der Waals, ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas e hidrofóbicas podem ser formadas, contribuindo para reduzir o excesso de energia livre de Gibbs superficial. Para diferentes solutos e biocarvões, estas interações se balanceiam de forma específica de maneira que, a fim de orientar o processo de produção de um bom biocarvão para adsorver um tipo específico de contaminante, é fundamental dispor de informações sobre a sorção de diferentes moléculas sobre a superfície de biocarvões produzidos sob diferentes condições. Pelo fato de a adsorção poder dar-se por uma combinação de diferentes interações intermoleculares entre o adsorvente e o adsorvato, modelar um mecanismo exato de adsorção é usualmente complexo.

Dessa forma, a adsorção de CEs no biocarvão modificado está intimamente relacionada com suas propriedades de superfície, incluindo carga de superfície, grupos funcionais, volume e distribuição dos poros (RAJAPAKSHA *et al.*, 2016). A

modificação química do biocarvão pode melhorar a sua capacidade de adsorção, aumentando a geração de sítios de adsorção mais numerosos e abundantes, de modo que a superfície do biocarvão é mais propícia à atração eletrostática, complexação de superfície, e precipitação superficial (RAJAPAKSHA *et al.*, 2016).

### **2.2.3 Palha de milho como biocarvão para adsorção**

A palha de milho é um resíduo agrícola abundante com alto teor de carbono e oxigênio e baixa faixa de reutilização, tornando este material muito atraente para a produção de biocarvão. O Brasil é o terceiro maior produtor de milho do mundo, e estudos envolvendo a aplicação sustentável de resíduos produzidos na colheita desse grão, como a palha de milho, são muito importantes (ZHANG *et al.*, 2019).

A palha de milho, como já citado, apresenta alto teor de carbono e teor de carbono fixo superior a 15%, sendo um material de alta qualidade para a preparação de biocarvão (ZHAO *et al.*, 2019). Além disso, a palha de milho é um dos resíduos de biomassa mais comuns para preparar o biocarvão com excelentes propriedades físico-químicas como, por exemplo, alta relação O/C, capacidade de troca catiônica, grupos funcionais de superfície abundantes e grande área superficial específica (ZHANG *et al.*, 2019).

Inúmeros trabalhos avaliam o estudo da adsorção utilizando biocarvões a partir de palha de milho (DO NASCIMENTO *et al.*, 2022; ZHANG *et al.*, 2019; ZHAO *et al.*, 2019). No entanto, poucos trabalhos investigaram a adsorção de fármacos em biocarvão produzido a partir de palha de milho modificadas com metais (LI *et al.*, 2022; LIAN *et al.*, 2015).

## **2.3 Adsorção**

O fenômeno de adsorção é amplamente estudado ao redor do mundo, apresentando aplicações nos mais variados ramos da ciência como biotecnologia, medicina e remediação ambiental. A adsorção, em si, é um processo de transferência de massa que envolve a concentração ou acúmulo de uma substância (ou mais) na

interface entre duas fases (sólido-sólido, líquido-líquido, líquido-sólido, líquido-gás ou sólido-gás). A substância que está sendo adsorvida é denominada adsorvato (ou adsorbato) e o agente responsável pela adsorção é denominado adsorvente (ou material adsorvente) (ARLÊU TEIXEIRA, 2023).

Adsorção envolvendo interfaces do tipo sólido-líquido é frequentemente estudada em processos de remoção de contaminantes em matrizes aquosas, sendo extensivamente aplicada no tratamento de águas residuais em estações de tratamento de esgoto (ETE's) e efluentes industriais (NAVARRO, 2021), nos filtros e catalisadores de automóveis, na análise de substâncias ou purificação por cromatografia, na remoção de odor e de gases, na liberação controlada de medicamentos, dentre outras (ARLÊU TEIXEIRA, 2023). Tais metodologias têm sido aplicadas em processos de remoção de diversos contaminantes orgânicos, incluindo contaminantes emergentes.

Mais especificamente na área de tratamento de água e efluentes, o uso da adsorção vem aumentando cada vez mais nos últimos anos, como reflexo da criação de regulamentações mais restritivas para a qualidade da água, de forma a se evitar impactos decorrentes de contaminantes, como fármacos e corantes sintéticos, para o meio ambiente e para a saúde da população (VARSHA; KUMAR; RATHI, 2022 apud ARLÊU TEIXEIRA, 2023).

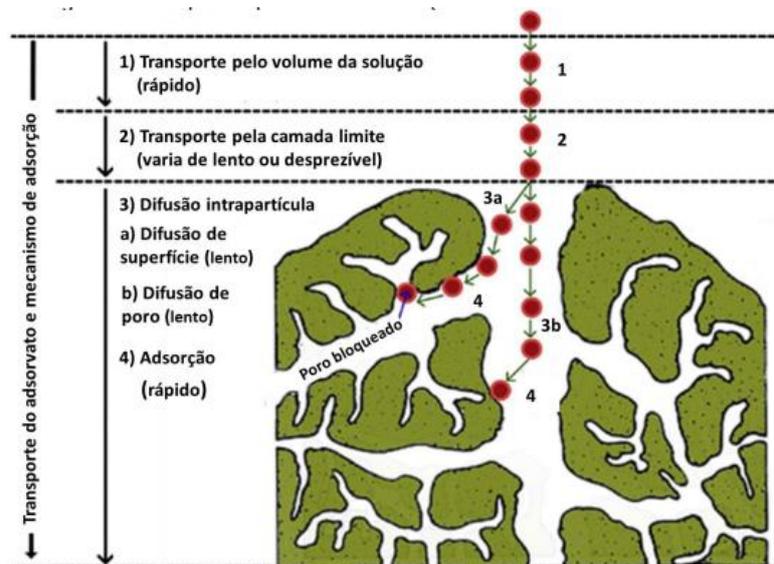
É sabido que a adsorção possui diversas vantagens frente a outras tecnologias de tratamento avançado de água e de efluentes, como possibilidade de regeneração do adsorvente, flexibilidade, não geração de subprodutos tóxicos, elevada eficiência de remoção de contaminantes, simplicidade de aplicação, baixo custo e consumo de energia, baixa sensibilidade a substâncias nocivas e elevado custo-benefício.

Apesar das vantagens supracitadas, estas dependem de vários fatores, como, por exemplo, o tipo de adsorvente, os contaminantes a serem removidos, as características do solvente (no caso água ou efluente), a configuração do processo e as variáveis inseridas nestes. Dessa forma, o conhecimento destes fatores, bem como de suas propriedades e interrelações, é essencial para a viabilidade do processo de adsorção como tecnologia de tratamento (ARLÊU TEIXEIRA, 2023).

A fim de se ilustrar como acontece o processo de adsorção, é apresentado na Figura 2 as seguintes etapas: (i) transporte do contaminante (adsorvato) da fase aquosa para o filme que forma a camada de interface sólido-líquido (camada limite); (ii)

transporte do adsorvato através da camada de interface sólido-líquido (camada limite) até a superfície das partículas do adsorvente (difusão no filme ou externa ou convecção no filme, se considerar a etapa de advecção, uma vez que pode-se ter um gradiente de velocidade na camada limite); (iii) difusão do adsorvato no interior e na parede dos poros das partículas de adsorvente (difusão intrapartícula) e (iv) adsorção do adsorvato na superfície do adsorvente (pelos sítios ativos), podendo também ocorrer dessorção (ARLÊU TEIXEIRA, 2023).

Figura 2 - Etapas do processo de adsorção.



Fonte: Arlêu Teixeira (2023), adaptado de Tran *et al.* (2017a) e Weber Jr. (1984).

Sabe-se ainda que os adsorvatos permanecem adsorvidos na superfície do adsorvente pela ação de interações a nível molecular, que podem ser desde interações físicas (mais fracas) ou químicas (mais fortes). Quando a adsorção é propiciada por interações de natureza física (como van der Waals, interações  $\pi$ - $\pi$ , dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas), essa é denominada adsorção física ou fisissorção, já quando existe o predomínio de interações químicas (ligações covalentes), chama-se adsorção química ou quimissorção (ARLÊU TEIXEIRA, 2023).

Ressalta-se, por fim, que em condições favoráveis, ambos os tipos de adsorção podem ocorrer simultaneamente ou alternadamente. Posto que a adsorção é um fenômeno complexo, possuindo muitas variáveis, é importante se fazer uma avaliação geral de todo o processo, considerando os mecanismos e fatores que o regem, para não o caracterizar inequivocadamente e para promover sua adequada utilização de forma otimizada.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Os biocarvões foram produzidos a partir da palha de milho coletada em um mercado local na cidade de Ouro Preto-MG. Os reagentes utilizados para a nesse trabalho são apresentados na Tabela 1. Todas as soluções preparadas utilizaram água deionizada.

**Tabela 1.** Reagentes empregados na modificação da biomassa e estudos de adsorção.

Reagentes	Fórmula Química	Pureza	Marca
Cloreto de Manganês	MnCl <sub>2</sub>	98%	Êxodo Científica
Cloreto de Cobalto (II)	CoCl <sub>2</sub>	98%	Êxodo Científica
Cloreto de Lítio	LiCl	98%	Merck
Cloreto de Níquel	NiCl <sub>2</sub>	98%	Sigma-Aldrich
Diclofenaco de sódio	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> .Na	98%	Sigma-Aldrich

*Fonte: Autora, 2023.*

#### 3.2 Preparo da biomassa para pirólise

Para produzir os biocarvões, a palha de milho foi primeiramente seca durante 72 horas numa estufa (FANEM LTDA) a 60°C. Posteriormente, a biomassa foi moída num moinho de facas (MAO 048, Marconi), com um tamanho de partícula de 20 mesh.

Para a modificação da biomassa previamente triturada utilizando cada agente modificante (MnCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, LiCl, NiCl<sub>2</sub>), procedeu-se da seguinte forma: inicialmente foi definido a proporção de agente modificante para a massa de biomassa a ser tratada, sendo esse valor previamente estabelecido como 2,5 mmol g<sup>-1</sup>. Uma modificação feita com cloreto de cobalto (II) numa proporção de 0,5 mol de agente modificante para cada grama de biomassa também foi realizada.

A massa adequada de cada agente modificante foi adicionada em um béquer com posterior adição de 125,0000 g de água. O agente modificante foi então solubilizado e a biomassa foi posteriormente adicionada ao sistema, permanecendo em contato por 24 horas, em repouso, à temperatura ambiente. Para cada modificação, foram utilizadas aproximadamente 30 g de biomassa, como indicado na Figura 3.

Figura 3 - Mistura da palha de milho com água



Fonte: própria autoria

Após as 24 horas, com auxílio de um bastão de vidro, a mistura foi transferida para uma cápsula de evaporação, que foi colocada na estufa de secagem com circulação de ar (Lucadema) por 24 horas, em temperatura de 60°C. A biomassa modificada e seca (Figura 4) foi então utilizada no processo de pirólise, como descrito na seção 3.3.

Figura 4 - Biomassa após ser retirado da estufa à 60° C.



Fonte: própria autoria

### 3.3 Produção dos biocarvões

Cada biomassa modificada ou não foi introduzida no interior de dois cadinhos de porcelana de mesmo diâmetro com auxílio de um pistilo para compactação. Após completamente preenchidos, os dois cadinhos foram sobrepostos de forma a encapsular todo o material (Figura 5). Uma folha de papel alumínio foi utilizada para envolver o sistema e minimizar a troca de oxigênio com o meio externo.

Figura 5 – Cadinhos já preenchidos com a biomassa modificada.



Fonte: própria autoria

Em seguida, o sistema foi colocado num forno mufla (EDG 3000 3P), com as seguintes condições de pirólise: taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , tempo de residência de 2 horas e temperatura final de  $400^{\circ}\text{C}$ . Após resfriar até a temperatura ambiente, os cadinhos foram retirados da mufla, os biocarvões foram removidos, pesados e então lavados com água deionizada até condição de neutralidade. O procedimento foi repetido para todas as condições avaliadas e os materiais obtidos foram denominados BCPM400-MX, onde M é o cátion do sal de cloreto usado na modificação e X = 0,5 ou 2,5 corresponde às razões de impregnação de 0,5 ou 2,5  $\text{mmol g}^{-1}$  de biomassa. O material não modificado foi denominado BCPM400.

Para cada biocarvão, o rendimento (%Rbc) da modificação, na condição de pirólise, foi obtido utilizando-se a Equação 1:

$$\%Rbc = \frac{\text{massa obtida} \times 100\%}{\text{massa de biomassa}} \quad (1)$$

### 3.4 Lavagem dos biocarvões

Cada biocarvão foi colocado dentro de um béquer e misturado com água (aproximadamente 250 mL), ficando sob agitação por 4 horas em uma chapa de agitação. Ao passar o tempo estipulado de agitação, foi montado o sistema de filtração a vácuo, sendo o pH do filtrado monitorado. O processo de lavagem e filtração foi repetido por duas vezes utilizando intervalos de tempo de 30 minutos de agitação, o qual o pH do filtrado foi medido ao final do processo permaneceu próximo a 7.

O biocarvão retido no filtro foi transferido para uma placa de Petri e foi deixado na estufa a  $60^{\circ}\text{C}$  até a secagem completa. Posteriormente, o material retirado da estufa foi colocado dentro do almofariz e macerado para ajuste de granulometria em peneira de 100 mesh. O procedimento foi repetido até ocorrer o peneiramento completo do biocarvão.

### 3.5 Determinação do número de grupos ácidos e básicos dos biocarvões

Para determinar o número de funções ácidas e básicas dos biocarvões produzidos a partir de modificação com os íons metálicos, utilizou-se a titulação condutimétrica em acordo com a metodologia de Rodríguez-Laguna (2015) adaptada. As curvas condutimétricas foram obtidas em um condutivímetro (MS TECNOPON), sendo os sistemas preparados em uma cela de amostra encamisada para controle de temperatura, realizado por um banho termostático (LUCADEMA).

Para cada biocarvão, cerca de 0,150 g de material foi misturada com 70,00 mL de uma solução padronizada de HCl de concentração 0,03188 mol L<sup>-1</sup>, no interior da cela de amostra. A condutividade da dispersão foi monitorada até que o valor permanecesse constante. Então, a mistura foi titulada com uma solução padronizada de NaOH 0,1953 mol L<sup>-1</sup>, adicionando-se alíquotas de 0,150 ou 0,300 mL, até que o volume total de titulante adicionado fosse de cerca de 21 mL. Os experimentos de branco foram igualmente realizados na ausência dos biocarvões.

A condutividade elétrica dos sistemas após cada adição da base foi corrigida ( $K_{corrigida}$ ) de acordo com a Equação 2:

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

em que  $K$  é a condutividade elétrica medida ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) para cada valor de volume  $V$  (mL) da solução titulante adicionada ao sistema e  $V_i$  é o volume inicial da solução aquosa de HCl (mL) na cela de amostra.

Os números de funções básicas ( $N_{FB}$ ) e ácidas ( $N_{FA}$ ) de cada biocarvão analisado foram determinados de acordo com as Equações 3 e 4.

$$N_{FB} = \frac{c_{NaOH}(V_0 - V_1)}{m_{BC}} \quad (3)$$

$$N_{FA} = \frac{c_{NaOH}(V_2 - V_1)}{m_{BC}} \quad (4)$$

em que  $V_0$  (mL) é o volume do ponto de equivalência obtido na titulação do branco,  $V_1$  e  $V_2$  (mL) são os volumes de equivalência obtidos na titulação da suspensão contendo o

biocarvão,  $m_{BC}$  é a massa de biocarvão e  $C_{NaOH}$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ) é a concentração da solução titulante.

### 3.6 Análises de FTIR dos materiais

Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR, do inglês, Fourier Transformation Infrared), no modo ATR (FT-IR Spectrometers Varian 600-IR Series, com o acessório GladiATR da Pike Technologies acoplado para medidas de ATR), foi utilizada para obtenção dos espectros de absorção de cada biocarvão. Todos os espectros foram coletados na região do infravermelho médio ( $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ), utilizando  $4\text{ cm}^{-1}$  de resolução espectral e 32 acumulações.

Essa análise foi realizada no CAPQ (Central de Análise e Prospecção Química). Aqui são deixados os agradecimentos por essa colaboração à pesquisa desenvolvida.

### 3.7 Análises de MEV e EDS

A morfologia e composição elementar da superfície dos biocarvões foi analisada utilizando um microscópio eletrônico de varredura – STEM - FEG de ultra-alta resolução, livre de campo, modelo CLARA (TESCAN, 2021) equipado com um sistema de microanálise por energia dispersiva de raios-X (Bruker - Quantax EDX), empregando uma voltagem de filamento de 20 kV. Para o preparo das amostras, cerca de 8 mg dos biocarvões foram depositados sobre um suporte de alumínio coberto com fita de carbono dupla face. Posteriormente, foram levadas para um sistema de vácuo, para remoção de impurezas, e banho de carbono para aumento de condutividade.

### 3.8 Ponto de carga zero

O ponto de carga zero (PCZ) de cada biocarvão foi determinado pelo método de adição de sólido, em que 25,00 mL de uma solução de NaCl  $0,100\text{ mol L}^{-1}$  em pH inicial previamente ajustado com soluções de NaOH ou HCl ( $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3,0; 4,0; 5,0; 7,0; 9,0;$

10,0; 11,0 e 12,0 ou 13,0) foram adicionados nos frascos de 40 mL contendo 0,0250 g de cada biocarvão. Os sistemas obtidos foram agitados em uma incubadora Shaker (NT715) com controle de temperatura, a 120 rpm e 25,0°C durante 24 horas. Então cada sistema foi levado para a medição do pH final e um gráfico de  $\Delta\text{pH}$  ( $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$ ) versus  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  foi obtido.

O PCZ foi obtido como o valor de pH no qual a curva  $\Delta\text{pH}$  versus  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  interceptou o eixo das abscissas. Os experimentos foram realizados em duplicata.

### 3.9 Ensaios de adsorção do DS

Estudos de adsorção de DS em cada biocarvão foram conduzidos em diferentes valores de pH de acordo com a seguinte metodologia: 10,00 mL de uma solução de DS 50 mg L<sup>-1</sup> com pH inicial ajustado ( $\text{pH}_{\text{inicial}} = 5,5; 7,0$  e 10,0) foram adicionados em vials de 20 mL contendo 0,0200 g do adsorvente. Os sistemas obtidos foram agitados em uma incubadora Shaker (NT715) com controle de temperatura, a 120 rpm e 25,0°C durante 24 horas. Após este tempo, o sobrenadante foi recolhido, e diluído adequadamente. Amostras de branco foram preparados na ausência do DS.

As amostras foram analisadas em Espectrômetro UV-vis Ajmicronal AJX-3000PC. Os experimentos foram feitos em triplicata de amostras e duplicatas para os brancos e os ajustes de pH das soluções foram feitos com soluções de NaOH ou HCl.

Para cada biocarvão, a porcentagem de remoção (%R) e a quantidade adsorvida, em mg g<sup>-1</sup>, ( $Q_e$ ) frente ao DS, nas condições estudadas, foi obtido utilizando-se a Equação 5 e 6, respectivamente:

$$\%R = \frac{[C_i]_{DS} - \underline{C}}{[C_i]_{DS} \times 100\%} \quad (5)$$

$$Q_e = \frac{[C]_{ads} \times V(l)}{m_{BC}} \quad (6)$$

em que  $[C_i]_{DS}$  (mg L<sup>-1</sup>) é a concentração inicial do diclofenaco de sódio,  $\underline{C}$  é a média da concentração final,  $[C]_{ads}$  é a concentração adsorvida, V (L) é o volume total no frasco e  $m_{BC}$  é a massa de biocarvão.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Rendimento dos biocarvões

Os resultados de rendimento dos biocarvões obtidos, por meio da pirólise em temperatura de 400°C, com tempo de residência de duas horas e taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup> são mostrados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Rendimento dos biocarvões obtidos em diferentes atmosferas de pirólise.

<b>Biocarvão</b>	<b>Massa biomassa (g)</b>	<b>Massa BC Obtido (g)</b>	<b>Rendimento</b>
BCPM400	53,1545	16,4024	30,86%
BCPM400Mn25	26,1324	10,3083	39,45%
BCPM400Co5	14,5891	5,5441	38,00%
BCPM400Co25	20,5144	10,4340	50,86%
BCPM400Ni25	30,4227	8,7522	28,77%
BCPM400Li25	33,0038	6,4365	19,50%

*Fonte: Autora, 2023.*

Observa-se da Tabela 2 que os rendimentos de produção dos materiais dependeram do tipo da modificação pré- pirólise realizada, a depender do tipo de agente modificante utilizados, sendo que valores menores de rendimento em relação ao material não modificado (BCPM400) foram observados apenas para BCPM400Ni25 e BCPM400Li25. Em relação ao BCPM400 é válido relacionar o rendimento obtido com as propriedades da biomassa utilizada, visto que os componentes da palha de milho incluem água, celulose, hemiceluloses e lignina (WANG *et al.*, 2022). Al-Rumaihi e outros (2022), por exemplo, trazem que uma biomassa com um alto teor de lignina como, por exemplo, a palha de milho (entre 2,3% e 23,8%) (BIANCHI, 1995), produz rendimentos de biocarvão relativamente altos, como se obteve no BCPM400. Essa característica da biomassa associada aos agentes modificantes utilizados pode justificar as diferenças de rendimento obtidas para cada biocarvão produzido.

Alguns estudos mostraram que a taxa de degradação da lignina depende da quantidade de lignina presente na respectiva biomassa, assim como o local de origem da biomassa afeta a produção do biocarvão. Em temperaturas mais baixas, a degradação da celulose leva à formação de uma anidrocélulose mais estável, resultando assim num maior rendimento do biocarvão. Enquanto em temperaturas mais altas, a celulose é convertida em compostos mais voláteis. À medida que o conteúdo de celulose na biomassa aumenta, há um aumento correspondente nos produtos gasosos, mas o rendimento de alcatrão e biocarvão diminui. Além disso, diferenças estruturais no conteúdo da biomassa podem levar a alterações na composição dos produtos pirolíticos (YADAV *et al.*, 2019).

As condições do processo de pirólise (temperatura, duração, taxa de aquecimento e pressão) podem afetar significativamente as propriedades físico-químicas, a qualidade e o rendimento dos produtos pirolisados. Há uma variação subsequente no rendimento e nas propriedades físico-químicas do biocarvão devido às extensas variações nos processos de produção e diferentes combinações de matérias-primas. Por exemplo, as matérias-primas com elevado teor de lignina e baixa umidade são benéficas para produzir biocarvão com elevado rendimento; a taxa de aquecimento tem efeitos sobre o rendimento, a porosidade e a área de superfície. Entre eles, a temperatura pirolítica é a mais influente na produção de biocarvão (AL-RUMAIHI *et al.*, 2022).

É comentado na literatura que a combinação de baixas taxas de aquecimento, baixa temperatura e altos tempos de residência resultam em um maior rendimento de um carvão de alta qualidade, minimizando a produção de produtos líquidos e gasosos. A exemplo, em um estudo feito por Suwunwong *et al.* (2020) onde foi sintetizado um biocarvão de espiga de milho usando uma câmara de pirólise modificada (parecido com um forno tubular) sob a taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e mantida a  $500^{\circ}\text{C}$  por 2 horas, o rendimento do biocarvão obtido da espiga de milho foi  $24,43 \pm 5,28\%$ .

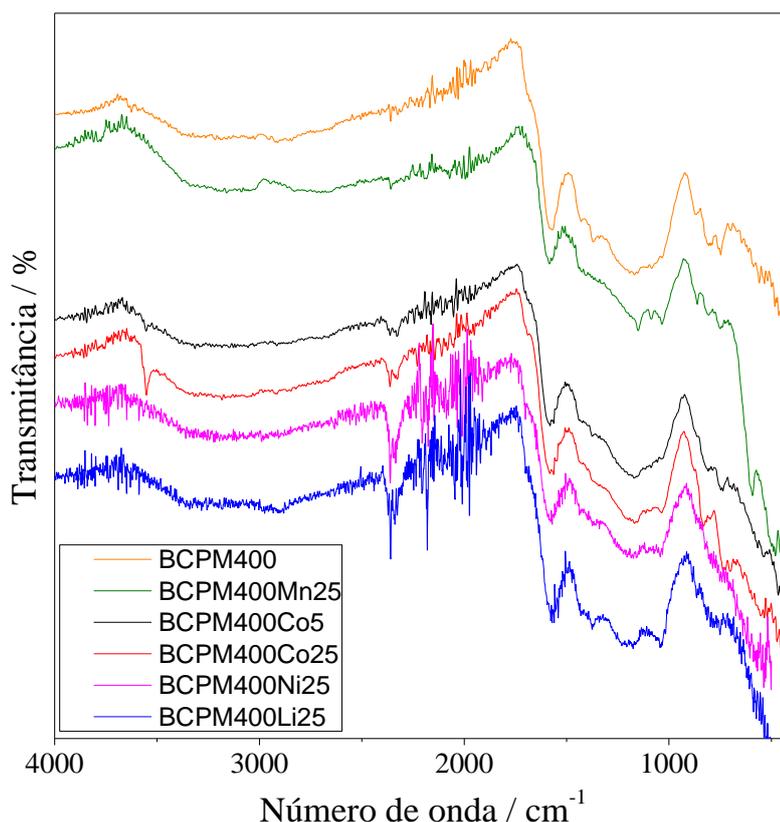
O pré-tratamento da matéria-prima antes da pirólise pode influenciar as características do biocarvão obtido, já que pode haver uma incorporação dos agentes de modificação da biomassa na estrutura do material final bem como o agente modificante pode desestabilizar termicamente a biomassa. Dessa forma, levando-se em conta os altos rendimentos obtidos com os biocarvões modificados com os cloretos de cobalto e manganês, infere-se que, com a adição de sal de Mn e Co, os íons de cada metal podem ter formado nanopartículas estáveis de óxidos metálicos que foram incorporadas entre as camadas de carbono. Com isso, a massa do biocarvão derivado da palha de milho, assim como o rendimento obtido são maiores (ZHU *et al.*, 2023). Por outro lado, o impacto

catalítico do Mn e Co melhorou a reticulação e a repolimerização dos intermediários da pirólise, aumentando os rendimentos do biocarvão. Os baixos rendimento obtido nos biocarvões modificados com lítio e níquel, no entanto, podem ter sido causados por algum efeito catalítico dos cloretos para quebrar as ligações C-O e C=C na biomassa e gerar pequenas moléculas como CO<sub>2</sub> e gás metano ou substâncias líquidas (ZHU *et al.*, 2023). Além disso, com relação ao baixo rendimento no BCPM400Li25, há a possibilidade de o lítio não ter sido incorporado ao biocarvão, por se tratar de um metal muito oxidante.

#### **4.2 Espectros de infravermelho com transformada de Fourier**

Os principais grupos funcionais dos biocarvões, em geral, são carbonos aromáticos e heterocíclicos (MAO *et al.*, 2012). Entretanto, como as características desses materiais variam muito conforme suas condições de processamento térmico, a investigação dos grupos funcionais presentes nos biocarvões produzidos neste trabalho é fundamental para a compreensão dos mecanismos de reação dos processos de carbonização (LI *et al.*, 2013). Analisando os espectros resultantes da análise do FTIR na Figura 6 nota-se que os espectros apresentam semelhanças para as bandas presentes no espectro de cada amostra.

Figura 6. Espectros dos biocarvões produzidos a partir de biomassa de palha de milho.



No espectro de FTIR obtido para o BCPM400Co25, mas também percebido nos resultados dos outros biocarvões, mostra uma banda fina, intensa e de baixa intensidade em torno de  $3500\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde à deformação axial de OH, caracterizando a presença de funções fenólicas e álcoois. A ausência de uma banda em número de onda próximo de  $2900\text{ cm}^{-1}$  em todos os biocarvões, referente ao estiramento das ligações C-H de vibrações de celulose e hemiceluloses, são indicativas da completa carbonização da matéria orgânica e transformação dos compostos lignocelulósicos presente na biomassa (CASTRO, 2003).

Uma banda em torno de  $1500 - 1650\text{ cm}^{-1}$ , também presente em todas as amostras, é atribuída à ligação C=C de grupos aromáticos e os seus modos de vibração, além de grupos ácidos aromáticos (C=O) na forma carboxílica (DEHKHODA AM, 2013), provavelmente íons carboxilato. Aliado a isso, as bandas vibracionais encontradas nessa região refletem os principais grupos éster carbonila (UCHIMIYA *et al.*, 2013).

Há também picos presentes em determinados biocarvões como, por exemplo, no caso do BCPM400Co25 e BCPM400Mn25, que apresentam na região de  $800\text{ cm}^{-1}$  e  $600$

$\text{cm}^{-1}$ , os indicadores da existência de esqueletos de anéis aromáticos (NAKANISHI; SOLOMON, 1977).

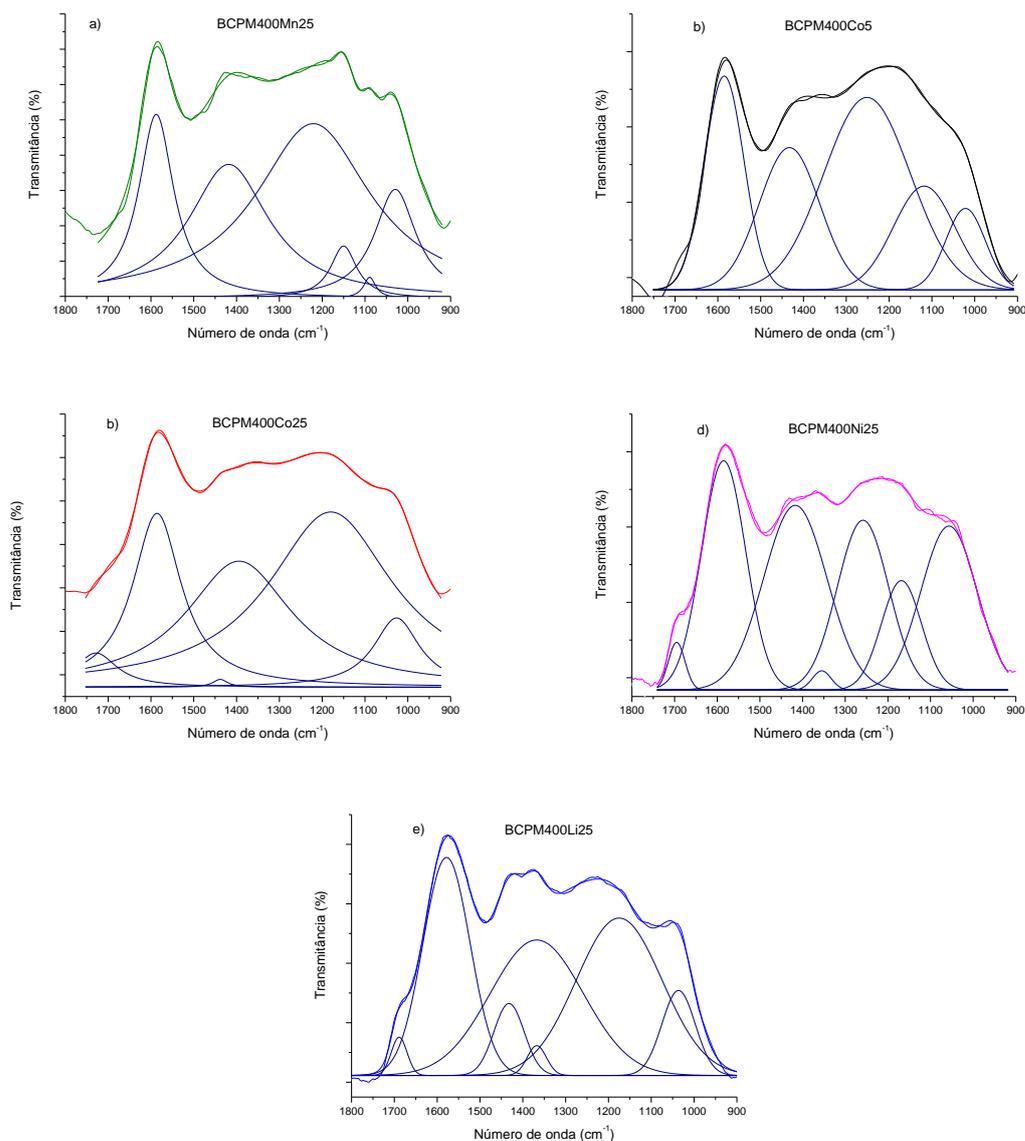
Do mesmo modo, analisando cada espectro e considerando os sais metálicos utilizados para a modificação da biomassa, pode-se perceber sinais característicos da presença de metais na superfície dos biocarvões. Assim, as pequenas bandas nas regiões de  $863 \text{ cm}^{-1}$ ,  $775 \text{ cm}^{-1}$  e  $623 \text{ cm}^{-1}$  no BCPM400Li25, indicam a possibilidade da presença de uma ligação Li-O (ANWANI; METHEKAR; RAMADESIGAN, 2020). Para o BCPM400Ni25, a banda em  $610 \text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à banda de estiramento Ni-O (SHARMA *et al.*, 2015). O Co-O é caracterizado por uma banda em torno de  $510 \text{ cm}^{-1}$  (LI *et al.*, 2016) e as duas bandas fortes a cerca de  $630$  e  $525 \text{ cm}^{-1}$  surgem da vibração de estiramento das ligações Mn-O e Mn-O-Mn, indicando uma possível formação de MnO no presente trabalho (ZHENG *et al.*, 2013). A possibilidade da formação de óxidos dos metais modificantes poderá ser confirmada mediante uma análise de DRX (difração dos raios X), que não foi empregada neste trabalho.

É percebido o surgimento de uma banda larga na região de  $950$  a  $1500 \text{ cm}^{-1}$  em todas as amostras analisadas. Para ter uma melhor visualização dos picos que geraram essa banda, foi feito a deconvolução em cada um dos espectros, que são mostrados na Figura 7.

Por meio da análise dos espectros após a deconvolução, infere-se que os picos em  $1200 \text{ cm}^{-1}$  estão associados ao estiramento de ligações C-O-C das estruturas geradas após a pirólise dos compostos lignocelulósicos presentes na biomassa e vibrações simétricas entre átomos de carbono e oxigênio (C-O) em grupos epóxidos (UCHIMIYA *et al.*, 2013).

As bandas na região de  $1431 \text{ cm}^{-1}$ , presentes em todos os biocarvões a exceção do BCPM400Co25, estão relacionadas às vibrações das estruturas de ligninas modificadas após a carbonização que ainda estão presentes no material, e que são característicos de anéis aromáticos de ligninas, específicas de anéis do tipo guaiacílicos (anel aromático da lignina) (VEIGA, 2016). As bandas entre  $1320$  e  $1350 \text{ cm}^{-1}$  se referem a vibrações do anel guaiacil-siringil, presentes na lignina, e as bandas entre  $1250$  e  $1270 \text{ cm}^{-1}$  a anéis guaiacílicos (ABREU; OERTEL, 1999 apud VEIGA, 2016). Por fim, as bandas presentes nas regiões de  $1714$  e  $1058 \text{ cm}^{-1}$  estão relacionados, respectivamente, ao estiramento de vibração C=O ( $\nu\text{C=O}$ ) de ácidos carboxílicos e flexão de O-H ( $\delta\text{O-H}$ ) de álcool e ácidos carboxílicos.

Figura 7. Deconvolução da banda 950 a 1500  $\text{cm}^{-1}$  dos espectros de a) BCPM400Mn25, b) BCPM400Co5, c) BCPM400Co25, d) BCPM400Ni25 e e) BCPM400Li25.



### 4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Devido ao complexo conjunto de reações químicas que ocorre durante o processamento térmico, um elevado grau de heterogeneidade química se estende à escala microscópica, mesmo dentro de um único biocarvão (AMONETTE e JOSEPH, 2009). Dessa forma, cada biocarvão produzido com a biomassa exposta a diferentes agentes modificantes, aliado a um processamento térmico, apresenta uma única mistura de fases e microambientes que fornecem um conjunto de características físicas e

químicas singulares. Para compreender melhor as mudanças de fase e microambientes nas amostras de biocarvão, as amostras foram submetidas a uma caracterização microestrutural via MEV e EDS.

De modo geral, os diferentes exemplares de biocarvões produzidos foram caracterizados quanto à morfologia de sua superfície (estrutura microscópica) por microscopia eletrônica de varredura (MEV), que são apresentados nas Figuras 8, 9, 10, 11, 12 e 13.

Figura 8. Microestrutura do biocarvão produzido a partir de biomassa de palha de milho sem modificação.

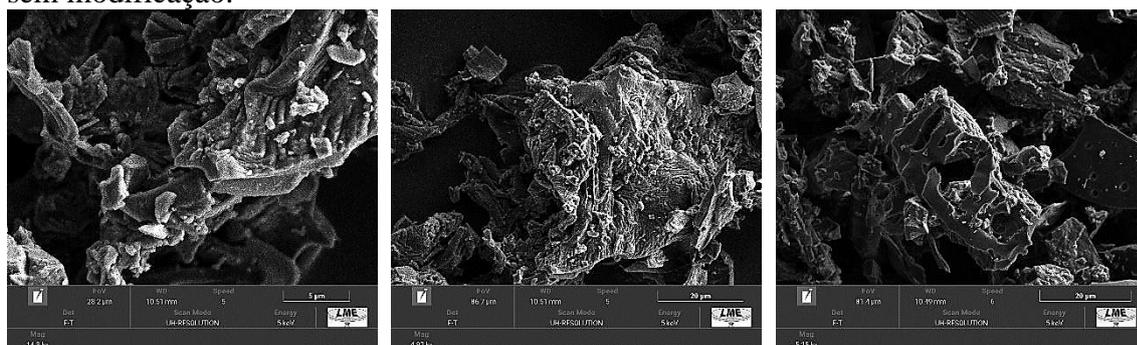


Figura 9. Microestrutura do biocarvão produzido a partir de biomassa de palha de milho modificada com  $\text{MnCl}_2$  a uma concentração de  $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

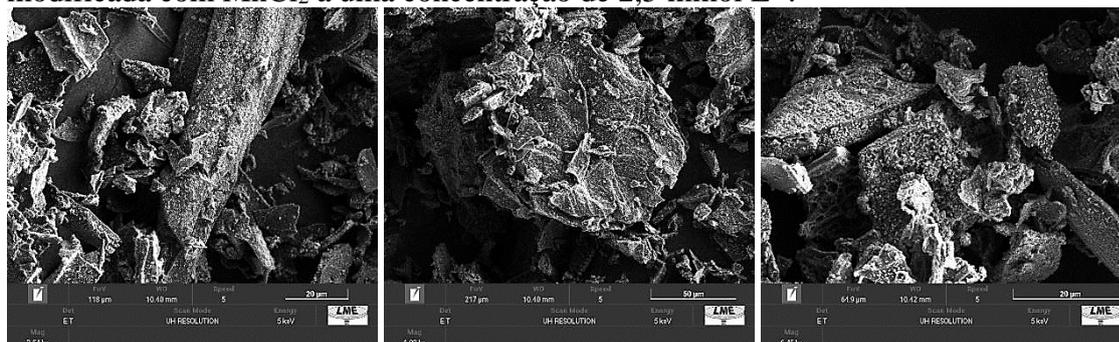


Figura 10. Microestrutura do biocarvão produzido a partir de biomassa de palha de milho modificado com  $\text{CoCl}_2$  a uma concentração de  $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$ .

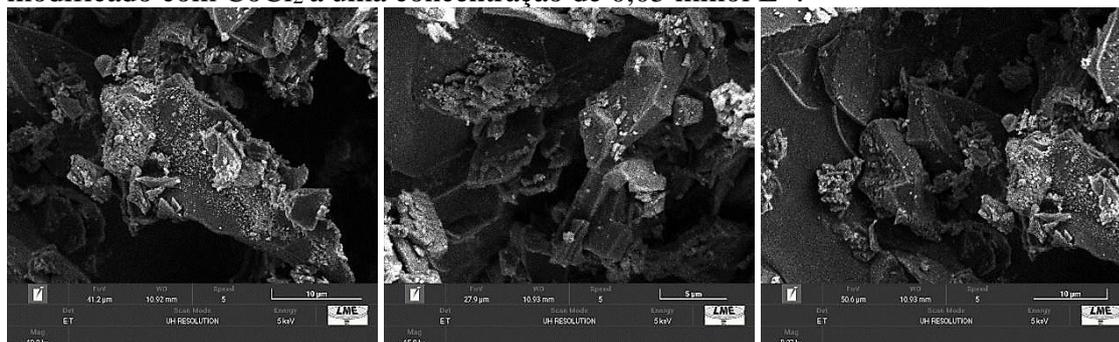


Figura 11. Microestrutura do biocarvão produzido a partir de biomassa de palha de milho modificado com  $\text{CoCl}_2$  a uma concentração de  $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .



Figura 12. Microestrutura do biocarvão produzido a partir de biomassa de palha de milho modificado com  $\text{NiCl}_2$  a uma concentração de  $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

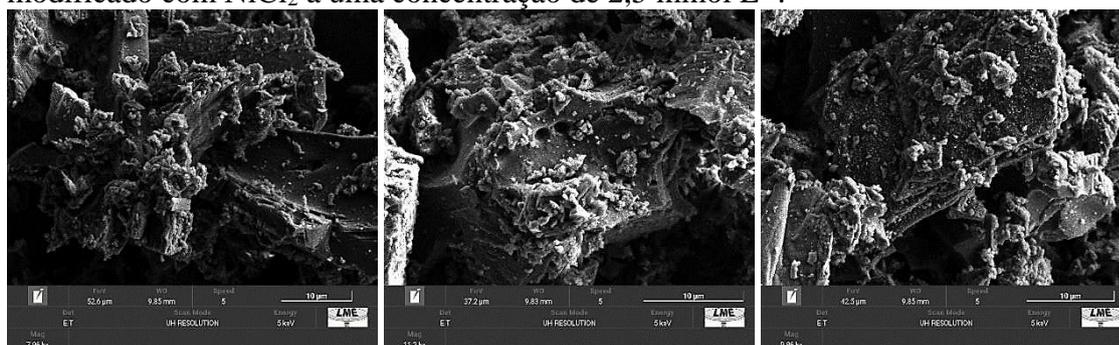
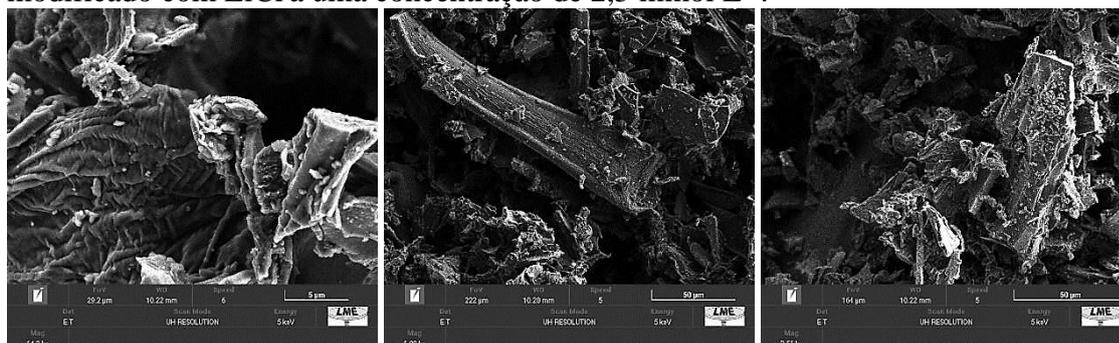


Figura 13. Microestrutura do biocarvão produzido a partir de biomassa de palha de milho modificado com  $\text{LiCl}$  a uma concentração de  $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .



Mediante a análise das micrografias obtidas, é possível fazer algumas interpretações quanto aos aspectos morfológicos resultantes dos biocarvões analisados. Percebe-se que todos os materiais apresentaram uma superfície amorfa irregular e com estruturas porosas (presença de cavidades). Conforme relatado por Liu *et al.* (2010), este efeito pode ser o resultado de um processo de condensação e fusão da lignina e outros compostos de moléculas pequenas e compostos inorgânicos.

A literatura mostra que grande parte da porosidade dos biocarvões é decorrente da liberação de materiais voláteis e da resistência das estruturas das biomassas, como

paredes celulares e vasos condutores. O aumento da temperatura possibilita o derretimento, fusão e quebras que modificam as estruturas originais das biomassas e podem ocasionar a formação de porosidade. De acordo com Bueno (2017) a macroporosidade é uma característica importante nos biocarvões, pois os macroporos são aqueles que alimentam micro e mesoporos no que diz respeito ao transporte de fluídos, principalmente quando os biocarvões são utilizados como materiais adsorventes.

Sobre as características dos poros da biomassa utilizada neste trabalho, é comentado por Wang *et al.* (2020) que a forma das cavidades do biocarvão de palha de milho é semelhante a uma parede paralela, cuja distribuição dos poros no biocarvão é uniforme e com espaçamentos parecidos. A exemplo, os biocarvões de trigo e palha de milho têm uma estrutura de cama.

Ademais, mediante a análise das micrografias dos biocarvões modificados com manganês, lítio e níquel (BCPM400Mn25, BCPM400Li25 e BCPM400Ni25), têm-se que os três apresentaram regiões de aspecto desuniforme, com ranhuras e aspecto rugoso. Já ambos os biocarvões modificados com cobalto, em comparação aos outros, é percebido uma maior quantidade de regiões com aspecto mais uniforme.

É perceptível, também, a presença de cristais minerais na superfície de cada um dos biocarvões, o que pode estar relacionado à impregnação de óxidos metálicos referente a cada sal metálico modificante. Esses cristais podem ser, principalmente, de oxigênio e o cátion do sal metálico utilizado na modificação da biomassa, como foi observado nos espectros de FTIR. Consta na literatura que a existência desses cristais pode estar associada a um aumento da área superficial dos materiais, assim como prováveis regiões de melhor interação adsorvato-adsorvente.

#### **4.3.1 Espectroscopia por dispersão de elétrons (EDS)**

A fim de obter informações sobre as mudanças de fase e microambientes nas amostras de biocarvão, os espécimes foram submetidos a uma caracterização microestrutural via EDS (WANG *et al.*, 2022). Os resultados sobre a composição elementar de cada biocarvão são apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Porcentagem dos elementos, em peso, presentes nos biocarvões.

<b>Elemento</b>	<b>BCPM 400</b>	<b>BCPM 400Mn25</b>	<b>BCPM 400Co5</b>	<b>BCPM 400Co25</b>	<b>BCPM 400Ni25</b>	<b>BCPM 400Li25</b>
O	9,68	8,72	9,05	6,53	7,49	4,15
Ca	-	1,95	0,23	0,28	5,16	0,23
Mn	-	12,37	-	-	-	-
Cl	-	6,88	4,61	8,55	2,61	0,28
K	2,24	-	0,74	-	0,57	0,33
P	0,38	0,37	0,43	1,03	-	0,17
Si	0,25	0,16	0,75	0,59	0,67	0,19
Li	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	-	12	-
Co	-	-	9,45	21,66	-	-
S	-	-	-	-	0,27	-
Mg	0,97	0,28	-	-	-	-

*Fonte: Autora, 2023.*

Analisando os dados da Tabela 3, percebe-se que cada grupo experimental apresentou expressivas variações quanto aos elementos metálicos e não metálicos. O conteúdo elementar não metálico Cl, por exemplo, foi relativamente alto para os BCPM400Mn25, BCPM400Co5, BCPM400Co25 e BCPM400Ni25, enquanto apresentou uma pequena quantidade no BCPM400Li25 e não foi detectado no BCPM400, provavelmente por não ser um elemento já presente na biomassa. Já para o elemento metálico Ca, apenas os BCPM400Mn25 e BCPM400Ni25 obtiveram um valor significativamente considerável, enquanto os outros foram relativamente baixos.

É perceptível, também, que a biomassa, após ter sido modificada com MnCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub> e LiCl, a exceção do BCPM400Co5, apresentou uma menor quantidade do teor de elementos O, sendo justificado pela oxidação sofrida no processo de pirólise (MAGID *et al.*, 2021 WANG *et al.*, 2022). O fato de o BCPM400Co5 apresentar uma maior concentração de elementos de oxigênio mesmo após a oxidação sofrida, pode estar relacionada à baixa concentração de agente modificante que reagiu com a biomassa, não empregando tanto compostos passíveis a oxidação na superfície do material.

Os fatores como tipo da biomassa e condições de processamento térmico são os que controlam a quantidade e distribuição da matéria mineral nos biocarvões (AMONETTE e JOSEPH, 2009). Os teores de minerais aprisionados são decorrentes dos conteúdos destes presentes na biomassa de origem que são expostos, devido à perda de

C, H e O durante a etapa de pirólise. Além da biomassa de origem, a temperatura e as condições subestequiométricas de oxigênio da pirólise também controlam os teores da composição elementar dos biocarvões.

Do ponto de vista composicional, os maiores constituintes da biomassa (i.e. C, H e O) são volatilizados durante os primeiros estágios da decomposição térmica: a desidratação e pirólise. Nelas, o H e O são perdidos proporcionalmente em maiores quantidades que o C. As perdas de H e O estão relacionadas com a perda de água, inicialmente, e como hidrocarbonetos, vapores, CO e CO<sub>2</sub> (ANTAL e GRONLI, 2003). Mediante a isso, é obtido na Tabela 3, que o teor de O no BCPM400Co5 (9,05%) foi maior do que no BCPM400Li25 (4,15%), sugerindo que o BCPM400Co5 tinha uma grande proporção de grupos funcionais contendo oxigênio. Também foi confirmado pela titulação condutimétrica que os grupos funcionais totais no BCPM400Co5 eram mais elevados do que no BCPM400Li25.

Com relação à presença de carbono, a não identificação, na análise microestrutural, dos teores desse elemento, deve-se ao fato do biocarvão ser um material em grande parte carbonáceo e que, devido a isso, implica-se que para a execução da análise, cada amostra deve tomar um banho de carbono, para que esse elemento seja descontado dos resultados obtidos e, assim, ter-se uma melhor visualização dos outros constituintes presentes nos exemplares, já que se não fosse tomada essa ação, os resultados só detectariam a presença de carbono.

Uma percepção curiosa sobre as informações trazidas acima é que o biocarvão produzido a partir de uma modificação da biomassa com o lítio foi o único dentre os espécimes avaliados, que não apontou a presença do íon metálico do sal modificante na composição. Isto se deve ao fato do lítio se comportar de maneira similar ao hidrogênio que, devido ao baixo número atômico, a energia dos raios X é insuficiente para que haja a quantificação na análise por EDS.

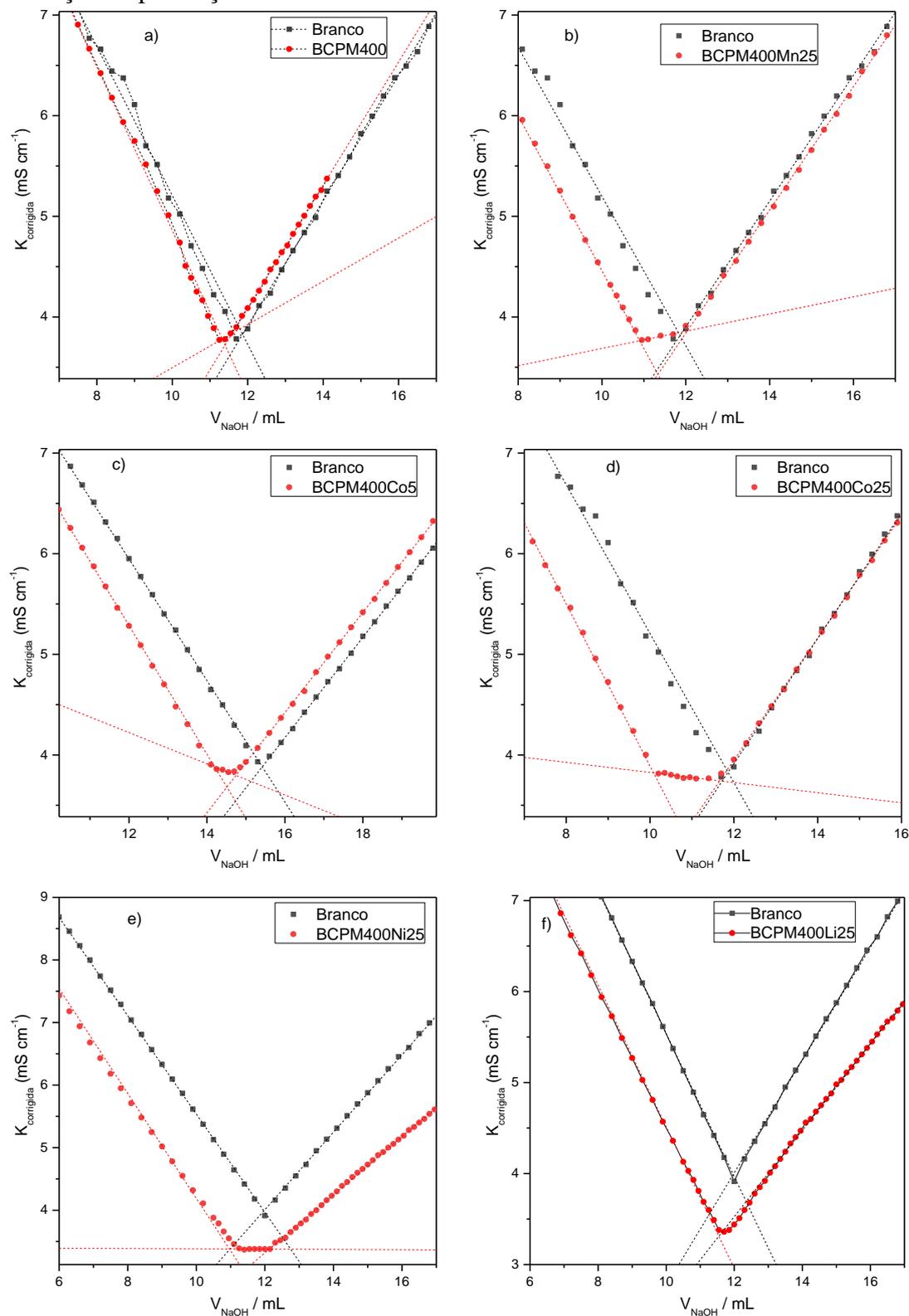
Wang *et al.* (2020) traz que os componentes da palha apresentam grandes diferenças devido a diferentes tipos de palha e diferentes tempos de armazenamento. Com relação à palha de milho, os seus componentes elementares são 41,67% de carbono, 5,91% de hidrogênio, 40,53% de oxigênio, 0,28% de nitrogênio e 0,15% de enxofre. Se comparar essas características da biomassa utilizada com os biocarvões produzidos, percebe-se que, à exceção do hidrogênio que não foi quantificado, o nitrogênio não apareceu em nenhuma das amostras analisadas, enquanto o enxofre se manifestou apenas no BCPM400Ni25, também em uma baixa concentração.

Enfim, analisando os resultados, pode-se supor que o Co, Ni, Li e Mn, depois de saturarem os sítios de ligação nas superfícies exteriores do biocarvão, são subsequentemente adsorvidos à rede de poros e fissuras que formam a complexa microestrutura interior do biocarvão. No entanto, a distribuição espacial do Co, Ni, Li e do Mn adsorvidos nas superfícies internas não pode ser visualizada utilizando o mapeamento elementar EDS.

#### **4.4 Número de funções ácidas e básicas**

A fim de se obter informações quantitativas sobre os grupos básicos e ácidos presentes na superfície dos biocarvões, fez-se o uso da titulação condutimétrica. A estimativa do número de grupos ácidos e básicos na superfície dos biocarvões baseia-se nas diferenças das curvas de titulação condutimétrica obtidas quando uma solução de NaOH titula uma solução controle de HCl (sem biocarvão) e quando a mesma solução de NaOH titula uma suspensão de biocarvão em solução de HCl, nas mesmas condições de temperatura, pressão e concentração da solução de HCl. As curvas de titulação condutimétrica para cada biocarvão são apresentadas na Figura 14.

Figura 14. Curvas de titulação condutimétrica para determinação de número de grupos ácidos e básicos dos biocarvões obtidos a partir da biomassa modificada com a) BCPM400, b) BCPM400Mn25, c) BCPM400Co5, d) BCPM400Co25, e) BCPM400Ni25 e f) BCPM400Li25. Linhas tracejadas mostram os ajustes lineares para cada estágio da titulação na presença dos biocarvões.



Como pode ser observado, a curva de titulação condutimétrica para o branco (titulação da solução de HCl  $0,03188 \text{ mol L}^{-1}$ ) apresentou um perfil em V, com duas regiões lineares distintas (curva cinza). Esse é o perfil típico das curvas de titulação condutimétrica envolvendo a titulação de uma base forte por um ácido forte (ou vice-versa) e o mínimo da curva ocorre no valor de volume de titulante necessário para neutralizar a solução do titulado, ou seja, o ponto de equivalência (PEREIRA AR *et al.*, 2020). As curvas de titulação condutimétrica obtidas na presença dos biocarvões, por outro lado, apresentaram um perfil distinto, nas quais três regiões lineares estão presentes (curva vermelha).

O aparecimento de duas regiões lineares após o mínimo da curva é associado à presença de ácidos fortes e fracos presentes no titulado, podendo as três regiões da curva serem interpretadas da seguinte forma: a região I (parte decrescente da curva) corresponde à neutralização do ácido forte, isto é, o HCl; a região II (primeira região linear crescente da curva) corresponde à neutralização de grupos ácidos fracos presentes na superfície dos biocarvões; e a região III (última parte linear da curva) corresponde ao aumento da condutividade gerado pela adição do excesso de titulante (RODRÍGUEZ-LAGUNA *et al.*, 2015; PEREIRA AR *et al.*, 2020 apud NAVARRO, 2021).

Para todas as curvas obtidas na presença de biocarvão, o volume da solução de NaOH necessário para neutralizar a solução de HCl no branco foi maior do que aquele necessário para neutralizar o HCl nas suspensões dos biocarvões. Além disso, comparando a primeira região das curvas do branco e do experimento na presença do biocarvão, observa-se que os valores de  $K_{\text{corrigida}}$  no branco foram maiores. Estes resultados revelam que uma quantidade de  $\text{H}_3\text{O}^+$  proveniente da ionização do HCl foi neutralizada por grupos básicos do biocarvão (NAVARRO, 2021). Com base nisso, a diferença entre aqueles volumes pode ser usada para calcular o número de funções básicas e ácidas presentes na superfície dos biocarvões, conforme apresentado nas Equações 3 e 4.

Sobre a titulação condutimétrica, sabe-se que esse método permite obter informações sobre a característica dos grupos funcionais presentes na superfície dos biocarvões. Este método de titulação pressupõe que o hidróxido de sódio (NaOH) neutraliza todos os grupos ácidos da superfície (carboxílicos, lactonas e fenóis) e o ácido clorídrico (HCl) neutraliza todas as funções básicas da superfície, dizendo se os grupos

funcionais estão protonados ou desprotonados. Na Tabela 4 a seguir são apresentados os valores de quantidades de funções básicas e ácidas obtidas para cada biocarvão.

**Tabela 4.** Número de funções ácidas ( $N_{FA}$ ) e básicas ( $N_{FB}$ ) dos biocarvões obtidos por modificação da biomassa com  $CoCl_2$ ,  $MnCl_2$ ,  $LiCl$  e  $NiCl_2$ .

<b>Biocarvão</b>	<b><math>N_{FB} / \text{mmol g}^{-1}</math></b>	<b><math>N_{FA} / \text{mmol g}^{-1}</math></b>
<b>BCPM400</b>	0,70	0,35
<b>BCPM400Mn25</b>	1,20	1,41
<b>BCPM400Co5</b>	1,27	0,57
<b>BCPM400Co25</b>	2,20	1,92
<b>BCPM400Ni25</b>	1,24	1,43
<b>BCPM400Li25</b>	0,62	0,25

*Fonte: Autora, 2023.*

Espera-se que o biocarvão geralmente carregue vários grupos funcionais de superfície (principalmente grupos contendo oxigênio, por exemplo, carboxilato,  $-COOH$ ; e hidroxila,  $-OH$ ), que trariam ao material características básicas ou ácidas, a depender do tipo de tratamento utilizado na biomassa. Com isso, se analisado os valores obtidos com o BCPM400, percebe-se que um biocarvão de palha de milho sem tratamento obteve maior número de funções básicas do que ácidas, o que pode estar relacionado às propriedades intrínsecas da biomassa.

A partir de uma comparação entre o BCPM400 e os biocarvões produzidos a partir de uma modificação de sais metálicos, infere-se que a modificação atribuiu ou não à superfície dos materiais, compostos com aspectos mais ácidos ou básicos, a depender do biocarvão analisado. Ou seja, nos biocarvões modificados com manganês, cobalto e níquel, percebe-se um acréscimo no número de funções ácidas e básicas detectadas pela análise condutimétrica, podendo ser explicada pela possível contribuição dos óxidos metálicos formados a partir desses sais. No entanto, nota-se que apenas o BCPM400Li25 apresentou uma diminuição nesses parâmetros, o que pode estar relacionado com a propriedade dos óxidos de lítio formados.

De acordo com a literatura, os óxidos de lítio têm um caráter altamente básico e que em meio aquoso dão origem a hidróxidos de lítio, que também são alcalinos. No entanto, as possíveis manutenções das estruturas inorgânicas do sal podem ter contribuído negativamente para que houvesse a possibilidade de ocorrência de desprotonação e

protonação quando o biocarvão estava em contato com um meio alcalino ou ácido (VAN DER LAAN *et al.*, 2012).

Além disso, com base na Tabela 4 percebe-se que os maiores valores de número de funções ácidas e básicas corresponderam ao BCPM400Co25, com valores de 1,92 e 2,20 mmol g<sup>-1</sup>, respectivamente.

É possível correlacionar esses resultados com as prováveis propriedades que o pré-tratamento realizado com o cloreto de cobalto (II) como agente modificante, acrescentou à superfície do biocarvão. Ou seja, quando a palha de milho foi tratada com CoCl<sub>2</sub>, a uma concentração de 2,5 mmol L<sup>-1</sup>, o número de funções básicas e ácidas foi maior, provavelmente devido às reações pirolíticas impostas à biomassa.

Além disso, o maior número de funções básicas pode estar relacionado com a presença, mesmo que em pequena quantidade, de hidroxilas na sua superfície, como foi percebido no espectro do FTIR e, somado a isso, a possível incorporação e potencialização do número de funções ácidas pode estar relacionada com uma concebível contribuição dos óxidos desse metal formados na superfície do biocarvão durante a pirólise.

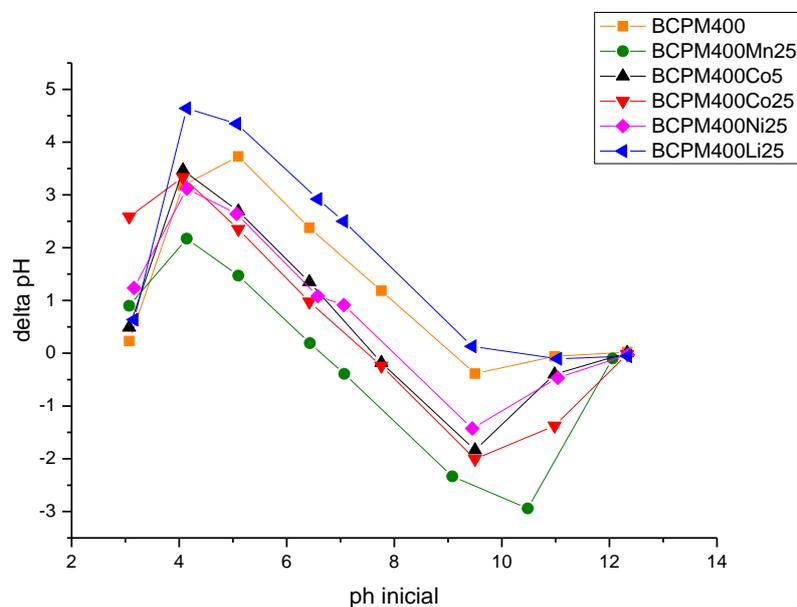
É válido ressaltar, por fim, a diferença perceptível entre os valores dos dois biocarvões modificados com cobalto, BCPM400Co25 e BCPM400Co5. Analisando melhor a tabela acima, tem-se que, apesar de haver um acréscimo de funções básicas no BCPM400Co5 quando comparado com BCPM400, a expressiva mudança no valor de grupos de funções ácidas com essa modificação não foi tão alta. Se tratando do mesmo agente modificante, era esperado que, mesmo que em proporção menor de CoCl<sub>2</sub>, o BCPM400Co5 também apresentaria um número de grupos ácidos maior. Infere-se, contudo, que uma quantidade menor de agente modificante imposta à biomassa foi capaz de induzir uma menor formação de grupos com características ácidas em sua superfície.

#### **4.5 Ponto de carga zero**

O ponto de carga zero (PCZ) é definido como o valor de pH no qual a carga líquida na superfície de um material é igual a zero. Desde que esta grandeza depende das propriedades químicas e eletrônicas dos grupos funcionais presentes na superfície do material (ZUBRIC, 2017), a determinação do PCZ dos biocarvões produzidos neste trabalho permite obter informações qualitativas sobre os grupos funcionais presentes em

suas superfícies. A Figura 15 apresenta os gráficos de  $\Delta\text{pH}$  ( $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$ ) versus  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  para os diferentes biocarvões avaliados.

Figura 15.  $\Delta\text{pH}$  ( $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$ ) versus  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  para determinação do ponto de carga zero dos biocarvões BCPM400, BCPM400Mn25, BCPM400Co5, BCPM400Co25, BCPM400Ni25 e BCPM400Li25.



A partir da interseção das curvas de  $\Delta\text{pH}$  versus  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  com o eixo das abscissas, os valores de PCZ dos biocarvões foram determinados e são apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5.** Valores de ponto de carga zero para os diferentes biocarvões estudados.

Biocarvão	PCZ
BCPM400	9,05
BCPM400Mn25	6,60
BCPM400Co5	7,67
BCPM400Co25	7,47
BCPM400Ni25	7,91
BCPM400Li25	9,61

Fonte: Autora, 2023.

O pH no ponto de carga zero é um dado extremamente importante. Quando o pH da solução é menor que o PCZ ( $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$ ), a superfície do biocarvão estará

positivamente carregada e ânions serão adsorvidos mais facilmente (DEOLIN *et al.* 2013). Assim quando carregada positivamente os íons  $H^+$  que estão presentes em solução podem competir com os cátions por sítios de adsorção, criando então uma repulsão eletrostática entre contaminantes catiônicos e a superfície do biocarvão quando positivamente carregada. Levando em conta valores acima do PCZ ( $pH > pH_{PCZ}$ ), o material fica negativamente carregado, interagindo melhor com espécies catiônicas.

Com base nisso e analisando os dados presentes na Tabela 5, em soluções de pH ácido, inferior aos valores de PCZ 6,60; 7,47; 7,67; 7,91 e 9,61 de cada material, ocorre a protonação de grupos ( $-OH$  e  $-COOH$ ) identificados na Figura 6. O BCPM400Mn25 adquire uma carga superficial positiva em valores de pH menores que 6,60, colaborando na adsorção por interações eletrostáticas das espécies com carga negativa, que estão presentes em  $pH < 6,0$ . Com o aumento do pH da solução acima do PCZ, a superfície do BCPM400Mn25 perde seus prótons, deixando grupos carregados negativamente disponíveis, contribuindo para a adsorção de espécies catiônicas. As amostras de BCPM400Co25, BCPM400Co5, BCPM400Ni25 e BCPM400Li25 adquirem carga positiva em pH abaixo dos respectivos PCZ; acima do ponto de carga zero as amostras começam a perder os prótons presentes adquirindo carga negativa.

Dessa forma, considerando a propriedade aniônica do DS, assim como o fato da sua solubilidade variar com o pH do meio, espera-se que as atrações eletrostáticas entre a superfície do biocarvão e o diclofenaco de sódio ocorrerão nos valores de pH mais baixos que seu  $pK_a$ , mas em pH superiores a estes, repulsões dominarão as forças de natureza eletrostática.

É cabível, também, supor que a variação em relação aos valores de PCZ apresentados na Tabela 5 está relacionada com as possíveis variações que os metais, utilizados para modificar a biomassa, fazem na superfície do material para alterar esse parâmetro. Consta na literatura que, devido à sua carga superficial negativa, o biocarvão tem uma afinidade muito baixa com as impurezas aniônicas. A modificação com sais e óxidos metálicos de carga positiva pode alterar as propriedades da superfície e aumentar, assim, esta afinidade.

Weidner *et al.* (2022) trazem que a incorporação de óxidos inorgânicos no biocarvão é benéfica para as suas propriedades. Os materiais híbridos compostos por biocarvão e óxidos metálicos, que podem, inclusive, ser resultados de uma modificação com sais, nunca são a soma ou a média das propriedades dos seus componentes. Devido às ligações formadas entre eles, apresentam propriedades completamente novas e únicas

que revelam as vantagens de ambos os elementos principais. A dispersão de um óxido inorgânico numa matriz de carbono provoca a criação ou o reforço das propriedades de superfície e da atividade catalítica ou magnética e facilita a recuperação dos materiais de dimensão nanométrica.

A modificação do óxido metálico e do sal metálico pode melhorar a eficiência de adsorção e fazer com que o biocarvão tenha diferentes capacidades de adsorção para os poluentes de acordo com as diferentes características dos metais, incluindo principalmente sais metálicos e óxidos metálicos. O biocarvão após a modificação do óxido de metal e do sal de metal tem boa capacidade de atração eletrostática, precipitação e de troca aniônica, melhorando assim sua capacidade de adsorção para contaminantes emergentes (CEs) (WU *et al.*, 2019).

## **4.6 Estudos de adsorção**

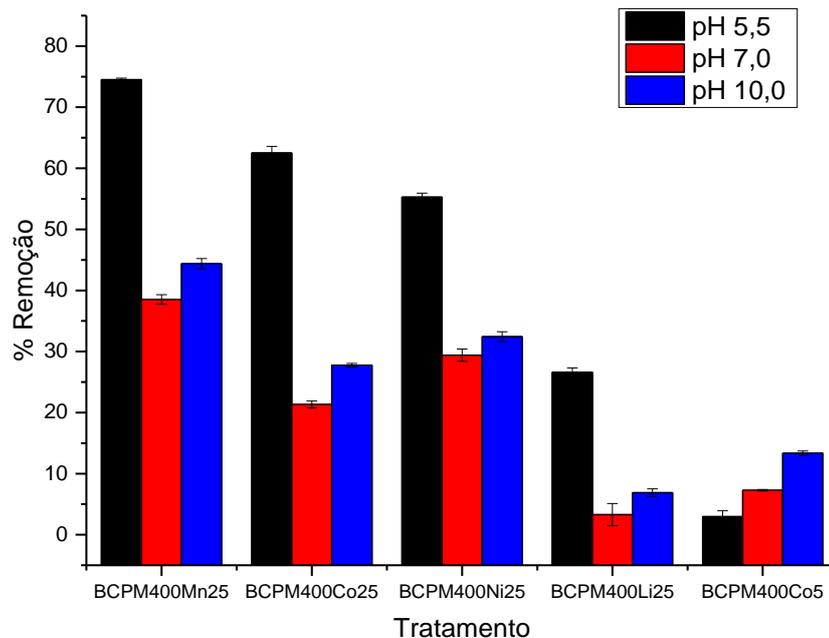
### **4.6.1 Efeito do pH**

Um parâmetro muito importante para o aperfeiçoamento do processo de adsorção é o pH da solução. O pH influencia o processo adsorptivo dependendo do tipo de biocarvão e das moléculas que serão adsorvidas. Este parâmetro influencia não só a carga superficial do biocarvão, mas também o grau de ionização da molécula alvo, podendo gerar especiação do adsorbato, onde muitas vezes este não é um efeito desejado.

Muitos biocarvões podem conter grupos oxigenados em sua superfície e o comportamento destes grupos muda de acordo com o aumento do pH da solução. Quando em pH baixo, a maior parte dos grupos funcionais está protonada, estando positivamente carregados. Em pH alto, o efeito é contrário e a superfície estará negativamente carregada. O pH associado a mudança de carga líquida do material é o PCZ.

Na Figura 16 são apresentados os valores de porcentagem de remoção (%R) dos biocarvões, em três diferentes valores de pH, em relação ao diclofenaco de sódio.

Figura 16. Efeito do pH sobre a adsorção de DS nos biocarvões produzidos.



O maior valor de eficiência de remoção foi atingido em pH 5,5 para todos os materiais, com exceção do BCPM400Co5, o que corrobora com as informações obtidas com o pH<sub>PCZ</sub>. Destaca-se as eficiências na remoção de até cerca de 45% em pH igual a 10,0, indicando que mesmo em pH mais alto, há um favorecimento da adsorção.

Os micropoluentes ionizáveis podem interagir com os adsorventes através de atração ou repulsão eletrostática, e esta interação varia dependendo dos seus valores de pKa (HUERTA-FONTELA *et al.*, 2011). O DS é considerado um ácido fraco, uma vez que o seu pKa é de cerca de 4,15 (NAM *et al.*, 2014). Para os compostos hidrofóbicos como o DS, a adsorção pode ser largamente afetada pelas alterações de pH. Assim, as propriedades eletrostáticas e interações eletrostáticas específicas entre o sorbato e o adsorvente (com base nas polaridades da superfície, grupos funcionais, componentes orgânicos e inorgânicos dos biocarvões) (NIELSEN *et al.*, 2014) entre o DS e a superfície do biocarvão têm um impacto na adsorção.

Uma vez que o pKa do DS é 4,15, a molécula encontra-se na sua forma neutra em valores de pH abaixo de 3,15, diminuindo sua solubilidade em água e causando precipitação. Em valores de pH acima do pKa, a fração de moléculas de DS ionizada é superior a 50%, apresentando carga negativa. Para os biocarvões, contudo, é percebido que com o aumento do pH e, conseqüentemente, de íons hidroxila na solução, a superfície

dos materiais está tendendo à neutralidade, já que há uma ocorrência de desprotonação na superfície dos materiais. Apesar disso, é perceptível uma remoção do DS a pH 7,0 mesmo que ela não seja tão expressiva como em pH ácido. Assim, em pH 5,50, onde a carga de superfície dos materiais é positiva (valores de pH abaixo do  $pH_{PCZ}$ ), a interação eletrostática atrativa favorece a adsorção, tendo-se em vista que o pH influencia a carga da superfície e a solubilidade do adsorbato.

A seguir é apresentado na Tabela 6, os valores do pH final das amostras de biocarvão após o experimento de PCZ.

**Tabela 6.** Valores do pH final das amostras de biocarvão após experimento de PCZ.

<b>pH</b>	<b>BCPM 400</b>	<b>BCPM 400Mn25</b>	<b>BCPM 400Co5</b>	<b>BCPM 400Co25</b>	<b>BCPM 400Ni25</b>	<b>BCPM 400Li25</b>
3,00	3,30	3,97	3,56	5,65	4,39	3,79
4,00	7,24	6,31	7,54	7,40	7,26	8,78
5,00	8,79	6,62	7,77	7,39	7,66	9,5
7,00	8,94	6,68	7,58	7,52	7,97	9,56
9,00	9,26	6,74	7,73	7,44	8,02	9,58
10,00	9,62	6,74	8,16	7,53	8,32	9,80
11,00	10,92	4,04	10,58	9,60	10,57	10,93
12,30	12,35	11,96	12,33	12,31	12,31	12,28

*Fonte: Autora, 2023.*

Sabendo-se que em pH 10,0 o pH da solução (Tabela 6) é maior que o  $pH_{PCZ}$  dos adsorventes e o  $pK_a$  do adsorbato, tanto os biocarvões quanto o DS possuem superfícies carregadas negativamente. Então era esperado uma baixa remoção de DS em pH 10,0 comparado ao observado em pH 7,0, uma vez que o aumento da repulsão eletrostática reduz a adsorção de DS pelos materiais. No entanto, analisando a Figura 12, nota-se que essa esperada diminuição não ocorreu, o que pode estar relacionado a ocorrência de uma blindagem eletrostática, gerada pela presença de uma grande quantidade de carga negativa, assim como íons em solução. Ou seja, o aumento do pH pode estar promovendo um aumento da força iônica do meio, de forma que as interações eletrostáticas podem ser blindadas, afetando o processo adsortivo. Dessa forma, seria preciso avaliar se o efeito do pH sobre a capacidade de adsorção apresenta uma contribuição importante da mudança de força iônica da solução.

Alguns autores dizem que o efeito do pH da solução na via de adsorção para remover poluentes farmacêuticos deve-se a interações eletrostáticas, troca iônica,

interações doador-aceitador de elétrons  $\pi$ - $\pi$ , interações hidrofóbicas, ligações de hidrogênio e forças de Van der Waal. A maior estrutura molecular, estrutura borboleta (estrutura plana), do DS (JUNG *et al.*, 2015; LONAPPAN *et al.*, 2016) maximiza as interações  $\pi$ - $\pi$  entre a superfície de biocarvão e DS (SCHAMES *et al.*, 2004). A estrutura compreendendo um anel aromático será sempre paralelo ao adsorvente e o outro será perpendicular, o que aumentará a interação com a superfície do biocarvão, tornando o DS sempre disponível para o biocarvão, superando os efeitos gerados pela blindagem eletrostática. Contudo, outros possíveis mecanismos de adsorção podem ocorrer, incluindo ligações de hidrogênio, ou mesmo interações de quimissorção com os óxidos impregnados. Também é possível uma sorção preferencial de DS em óxidos metálicos (PLAKAS e KARABELAS, 2016).

Neste estudo, o biocarvão derivado da palha de milho é rico em grupos funcionais orgânicos evidenciados a partir dos resultados FTIR disponíveis. O carbono aromático irá aumentar as interações hidrofóbicas devido a sua relação com os componentes.

Durante o processo de pirólise da produção do biocarvão, subprodutos como matéria orgânica dissolvida, sais solúveis e alcatrão são gerados. Estes subprodutos podem ter afetado o BCPM400Li25 mais que nos outros e ter sido capaz de alterar as características e a capacidade de adsorção do biocarvão (SUN *et al.*, 2013). O alcatrão pode precipitar na superfície de materiais carbonáceos, bloqueando seus poros durante o processo de pirólise (SHARIFAH *et al.*, 2014).

Infere-se que o aumento da %R sugere, assim, que o acréscimo da força iônica blinda as interações entre DS na superfície do biocarvão quando ambos estão negativamente carregados, permitindo que um maior número de sítios seja ocupado, como é visto nos biocarvões resultantes de modificação com cloretos de manganês, cobalto (a uma concentração de  $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e níquel.

Ademais, a redução nos valores de %R com o aumento ou diminuição do pH, como é o caso do BCPM400Co5, mostram que o efeito principal observado não é resultado de ação da blindagem eletrostática devido ao aumento de concentração de carga no meio adsorvente, mas é o reflexo da alteração superficial do biocarvão, que apresenta um menor teor de grupos funcionais oxigenados após a pirólise, fornecendo menor quantidade de sítios disponíveis para adsorção e uma possível diminuição na sua área superficial.

#### 4.6.1.1 Efeito do tipo de metal sob a performance de adsorção dos materiais

Como foi discutido em tópicos anteriores, a capacidade adsorptiva dos biocarvões está intrinsecamente relacionada com as características que as condições de pirólise inferida à biomassa proporcionam, mas também ao tipo de tratamento dado a ela, como a modificação com metais. A modificação altera normalmente as propriedades do biocarvão e aumenta a capacidade de adsorção de numerosos poluentes, por isso os biocarvões modificados têm sido amplamente discutidos para a sua utilização na remoção de contaminantes orgânicos ou inorgânicos gasosos e aquosos.

Diferentes métodos de modificação podem ter efeitos diferentes nas características físico-químicas do biocarvão. A modificação do biocarvão pode não só afetar seus grupos funcionais de superfície, mas também alterar as estruturas e as distribuições de tamanho dos poros. As diferenças no processo de tratamento e o modificador utilizado podem afetar diretamente o desempenho e o mecanismo de adsorção do biocarvão aos poluentes (CHENG *et al.*, 2021).

A maioria das modificações com metais resulta numa redução da área de superfície do biocarvão devido ao entupimento dos poros com precipitados de óxidos metálicos (RAJAPAKSHA *et al.*, 2016, ZHOU *et al.*, 2017a apud SIZMUR *et al.*, 2017). Micháleková-Richveisová *et al.* (2017) usaram o mesmo método que Frišták *et al.* (2017) para modificar biocarvões feitos de resíduos de madeira de jardim e lascas de madeira, bem como sabugo de milho, o que resultou em uma diminuição na área de superfície do biocarvão devido ao preenchimento de micro e mesoporos com Fe. No entanto, apesar da menor área de superfície, a modificação aumentou a capacidade de sorção de  $\text{PO}_4^{3-}$  por um fator de 12 a 50 devido à ligação dependente do pH a grupos funcionais carregados positivamente na superfície do biocarvão.

Mediante a isso, analisando e comparando os resultados de remoção de DS dos diferentes materiais obtidos neste trabalho, percebe-se que em pH 7,00 e 10,00, a variação da capacidade de adsorção segue a ordem crescente de remoção: BCPM400Li25, BCPM400Co5, BCPM400Co25, BCPM400Ni25 e BCPM400Mn25. Para o pH 5,5, a seguinte ordem foi observada: BCPM400Mn25, BCPM400Co25, BCPM400Ni25, BCPM400Li25 e BCPM400Co5.

Essa percepção está intrinsicamente relacionada com o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  obtido para cada biocarvão, onde pode-se perceber, primeiramente, a baixa capacidade adsorptiva

apresentada por BCPM400Li25 e BCPM400Co5. Apesar dos valores de  $pH_{PCZ}$  maiores, o que poderia atrair o aniônico DS por atração eletrostática, os seus desempenhos inferiores podem ser causados pelo elevado teor de cinzas e à falta de grupos funcionais de superfície eficazes, necessários para o processo de redução, bem como para a complexação superficial.

Em segundo lugar, no presente estudo, verificou-se que o biocarvão tratado com  $MnCl_2$  apresentou uma maior capacidade de adsorção tanto em pH ácidos quanto básicos, possivelmente porque a perda de cinzas e a protonação dos grupos funcionais ( $-COO^-$  e  $-O^-$ ) contribuíram para a elevada redução do biocarvão e proporcionaram sítios de ligação mais eficazes para o DS. Além disso, o fato de o BCPM400Mn25 possuir uma superfície mais negativa a pH 10.0, tendo-se em vista o seu baixo valor de  $pH_{PCZ}$  frente aos outros biocarvões (o que indica uma maior desprotonação à medida que há um aumento nos valores de pH), e apresentar a maior porcentagem de remoção, é um indicativo que a estrutura de óxido formado na superfície determina as interações importantes feitas com o diclofenaco de sódio.

É possível perceber, também, que o BCPM400Li25, apesar de seguir a mesma tendência que os outros, não apresentou significativa porcentagem de remoção em pH 10, contrariando a tendência já apresentada. Essa característica percebida pode estar associada a uma presumível hidroxilação da superfície pelo íon  $^-OH$ , possibilitando que haja uma competição pelos poros de adsorção entre a hidroxila e o DS. Essa hipótese está associada à ideia de que em pH alcalino (entre pH 7-14) pode ocorrer a precipitação dos íons  $Li^+$  na forma de óxido ou hidróxido, diminuindo a concentração de cavidades livres na superfície do biocarvão.

Outrossim, sobre as possíveis interações do diclofenaco com os óxidos metálicos, é proposto na literatura que os grupos carboxílicos do DS interajam através da complexação com os grupos de superfície dos óxidos, em pH ácidos ou perto da neutralidade. Essa complexação pode ocorrer por meio de quelatos bidentados ou por complexos bidentados em ponte (ZHAO *et al.*, 2017). Em pH 10, os óxidos são ionizados na forma  $MO^-$ , sendo M o metal; assim, ocorre repulsão entre esses grupos e o carboxilato do diclofenaco.

Ainda sobre a interação entre o DS e óxidos metálicos, infere-se que as partes polares do DS interagem com os principais grupos funcionais do adsorvente (OH, CO, COOH), conforme analisado no FTIR. Pode-se supor, contudo, que em pH 5,5 e 7,

ocorrem interações eletrostáticas entre os grupos hidroxila e carboxila do carvão e os grupos carboxila e amina do DS. Além disso, existem outras interações entre o adsorvente e os grupos aromáticos do DS, conforme afirmado anteriormente (SAUCIER *et al.*, 2015). Em pH 10, seria mais provável ocorrer repulsão entre os grupos carboxila do DS e os grupos hidroxila e carboxila do carvão, visto que todos apresentam cargas negativas neste pH.

Para avaliar melhor os mecanismos de adsorção de DS nos biocarvões estudados, no entanto, seria necessário estudos cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos.

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi proposto a remoção de DS da água utilizando como adsorvente o biocarvão de palha de milho modificado com os sais metálicos de manganês, cobalto, níquel e lítio. Para este efeito, os materiais foram sintetizados com sucesso, o que foi demonstrado por meio das várias análises de caracterização efetuadas.

Estudos de adsorção do DS sobre biocarvões produzidos a partir da palha de milho revelaram um grande efeito das propriedades dos biocarvões e da solução sobre a capacidade de adsorção do material. De forma geral, maiores capacidades de adsorção do biocarvão foram observadas para biocarvões em valores de pH mais baixos das soluções, mas com uma surpreendente porcentagem de remoção também em pH mais alto. Valores de pH mais baixos permitiram a protonação de grupos funcionais na superfície do biocarvão que se tornaram positivamente carregados e favoreceram a formação de interações eletrostáticas atrativas com o contaminante orgânico carregado negativamente, que se mostrou como o principal mecanismo para adsorção do DS sobre os biocarvões de palha de milho.

A expressiva remoção em pH alcalino demonstra que mesmo com a desprotonação de grupos funcionais na superfície do biocarvão que se tornaram negativamente carregados, houve o favorecimento da formação de uma blindagem eletrostática que teve como precursores a presença de uma grande quantidade de carga negativa, assim como íons em solução. A estrutura do DS, portanto, faz com que a interação predominante seja entre um anel aromático paralelo ao adsorvente e o outro que se encontra perpendicular, aumentando a interação com a superfície do biocarvão, tornando a DS sempre disponível para o biocarvão, superando os efeitos gerados pela blindagem eletrostática.

Dessa forma, o valor do pH da solução afeta principalmente as espécies reativas de oxigênio, a carga superficial do material de carbono e a forma de dissociação do antibiótico alvo. Os ânions coexistentes afetam a eficiência de degradação de poluentes farmacêuticos na via dos radicais livres e não livres.

Os resultados obtidos neste estudo indicam que o BCPM400Mn25 é um bom material adsorvente de DS em solução aquosa, sendo que além de possuir boa eficiência de adsorção, é um material de baixo custo, assim como os outros biocarvões produzidos. Dessa forma, diante do ótimo potencial de remoção do fármaco DS pelo BCPM400Mn25

e analisando o emprego desse material em âmbito comercial, acredita-se que o manganês por ser um elemento essencial e simultaneamente micro contaminante, assim como o cobalto e o níquel, sua aplicabilidade teria que ser mais bem estudada para que nenhum dano biológico fosse causado ao atuar como adsorvente do DS.

Outrossim, análises qualitativas e resultados de adsorção mostram que o biocarvão pode ser usado eficientemente como um novo e promissor adsorvente de poluentes. Uma vez que as matérias-primas para a produção de biocarvão são abundantes e de baixo custo, principalmente derivadas de biomassa agrícola e resíduos sólidos, a conversão de biomassa para utilização como sorvente constitui uma solução "win-win" para melhorar a gestão de resíduos e proteger o meio ambiente.

Diante disso, sugerem-se para pesquisas futuras o estudo da cinética e isoterma de adsorção, que demonstram um passo importante para o entendimento do processo. Além disso, é válido estudar o processo de dessorção do material, onde se avaliaria a liberação do metal utilizado para a modificação da biomassa frente à retirada da substância adsorvida pelo biocarvão, que nesse caso é o DS, além da possibilidade do biocarvão produzido atuar em um sistema de catálise. Sendo assim, futuramente deve se concentrar em avaliações abrangentes dos riscos ambientais do biocarvão, bem como na transformação de materiais de baixo custo, produção e integração de processos para promover mais efetivamente o uso desta forma de biocarvão como um adsorvente de CE.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-RUMAIHI, A. *et al.* **A review of pyrolysis technologies and feedstock: A blending approach for plastic and biomass towards optimum biochar yield.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 167, p. 112715, 1 out. 2022.
- AMALINA, F. *et al.* **Biochar production techniques utilizing biomass waste-derived materials and environmental applications – A review.** *Journal of Hazardous Materials Advances*, v. 7, p. 100134, ago. 2022.
- AMONETTE, J. E.; JOSEPH, S. **Characteristics of Biochar: Microchemical Properties.** In: LEHMANN, J. e JOSEPH, S. (Ed.). *Biochar for environmental management: science and technology*. 1st. Washington, DC: Earthscan, 2009. cap. 3.
- ANTAL, M. J.; GRONLI, M. **The art, science, and technology of charcoal production.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 42, n. 8, p. 1619-1640, Apr 16 2003.
- ANWANI, S.; METHEKAR, R.; RAMADESIGAN, V. **Resynthesizing of lithium cobalt oxide from spent lithium-ion batteries using an environmentally benign and economically viable recycling process.** *Hydrometallurgy*, v. 197, p. 105430, nov. 2020.
- ARLÊU TEIXEIRA, Roberta. **Desenvolvimento de adsorventes híbridos e compósitos com o foco na remoção de fármacos e corantes sintéticos em águas /** Roberta Arlêu Teixeira. – 2023.
- BIANCHI, M. L. **Polpação de palha de milho utilizando-se diferentes processos Organosolv.** Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas - SP, 1995.
- BEN, Y.J.; FU, C.X.; HU, M.; LIU, L.; WONG, M.H.; ZHENG, C.M., 2019. **Human health risk assessment of antibiotic resistance associated with antibiotic residues in the environment: a review.** *Environ. Res.* 169, 483e493.
- BUENO, Carolina de Castro. **Biochar: caracterização estrutural e interações com nutrientes e microorganismos pedológicos /** Carolina de Castro Bueno, 2017.
- CAO, L.; ZHANG, J.; ZHAO, R.; DENG, Y.; LIU, J.; FU, W.; LEI, Y.; ZHANG, T.; LI, X.; LI, B., (2019b). **Genomic characterization, kinetics, and pathways of sulfamethazine biodegradation by Paenarthrobacter sp. A01.** *Environ Int* 131, 104961.
- CASTRO, G. R. **Síntese, caracterização e aplicação de celulose funcionalizada com ligante p-Aminobenzoico em pré-concentração de íons metálicos.** 2003. 57 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica)- Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- CHENG, N. *et al.* **Adsorption of emerging contaminants from water and wastewater by modified biochar: A review.** *Environmental Pollution*, v. 273, p. 116448, mar. 2021.

CHU, X. M.; WANG, C.; LIU, W.; LIANG, L.L.; GONG, K. K.; ZHAO, C. Y.; SUN, K. L. (2019) **Quinoline and quinolone dimers and their biological activities: an overview**. *Eur J Med Chem* 161:101–117.

**Corn production by country 2018/19 | Statista**. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/254292/global-corn-production-by-country/>>.

DAI, Y.; LI, J.; SHAN, D., 2020. **Adsorption of tetracycline in aqueous solution by biochar derived from waste *Auricularia auricula* dregs**. *Chemosphere* 238, 124432.

DEHKHODA, A. M., Ellis N. "**Biochar-based catalyst for simultaneous reactions of esterification and transesterification**". *Catal Today*. 207, 86-92, 2013.

DEOLIN, M. H. S.; FAGNANI, H. M. C.; ARROYO, P. A.; BARROS, M. A. S. D. **Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes**. VIII Encontro Internacional de Produção Científica. Maringá, PR. 2013.

DE SOUZA DOS SANTOS, G. E. *et al.* **Adsorption of anti-inflammatory drug diclofenac by MgAl/layered double hydroxide supported on *Syagrus coronata* biochar**. *Powder Technology*, v.364, p. 229-240, 15 mar. 2020.

DO NASCIMENTO, C. T. *et al.* **Adsorption of atrazine from aqueous systems on chemically activated biochar produced from corn straw**. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 10, n. 1, p. 107039, fev. 2022.

ESSANDOH, M.; KUNWAR, B.; PITTMAN, C. U. Jr.; MOHAN, D.; MLSNA, T., (2015) **Sorptive removal of salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions using pine wood fast pyrolysis biochar**. *Chem Eng J* 265:219–227.

GHANI, W.A.W.A.K.; MOHD, A.; da SILVA, G.; BACHMANN, R.T.; TAUFIQ-YAP, Y.H.; RASHID, U. & AL-MUHTASEB, A.A.H. **Biochar production from waste rubberwood-sawdust and its potential use in C sequestration: Chemical and physical characterization**. *Industrial Crops and Products*, v. 44, p. 18-24. 2013.

HUERTA-FONTELA, M., GALCERAN, M.T., VENTURA, F. 2011. **Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment**. *Water Res.* 45(3), 1432-1442.

JUNG, C., BOATENG, L.K., FLORA, J.R.V., OH, J., BRASWELL, M.C., SON, A., YOON, Y. 2015. **Competitive adsorption of selected non-steroidal antiinflammatory drugs on activated biochars: Experimental and molecular modeling study**. *Chem. Eng. J.* 264, 1-9

KANG, Z. *et al.* **A Review on Application of Biochar in the Removal of Pharmaceutical Pollutants through Adsorption and Persulfate-Based AOPs**. *Sustainability*, v. 14, n. 16, p. 10128, 1 jan. 2022.

- KHANDA, W.A., AHAMED, M.J., OKOYE, P.U., HUMMADI, E.H., HAMEED, B.H. (2019) **Single-step pyrolysis of phosphoric acid-activated chitin for efficient adsorption of cephalexin antibiotic.** *Bioresour Technol* 280:255–259
- KIM, H. S. *et al.* **Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content.** *Thermochimica Acta*, Amsterdam, v. 451, n. 1/2, p. 181-188, 2006.
- LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for environmental management: science and technology.** Earthscan, 2009.
- LI *et al.*, 2017. **Mechanisms of metal sorption by biochars: biochar characteristics and modifications.** *Chemosphere*, 178 (2017), pp. 466-478
- LI, L. *et al.* **Biochar as a sorbent for emerging contaminants enables improvements in waste management and sustainable resource use.** *Journal of Cleaner Production*, v. 210, p. 1324–1342, fev. 2019.
- LI, N. *et al.* **A novel role of various hydrogen bonds in adsorption, desorption and co-adsorption of PPCPs on corn straw-derived biochars.** *Science of The Total Environment*, p. 160623, nov. 2022.
- LI, X. *et al.* **Functional Groups Determine Biochar Properties (pH and EC) as Studied by TwoDimensional C-13 NMR Correlation Spectroscopy.** *Plos One*, v. 8, n. 6, Jun 19 2013.
- LI, Y. *et al.* **Identification of Cobalt Oxides with Raman Scattering and Fourier Transform Infrared Spectroscopy.** *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 120, n. 8, p. 4511–4516, 18 fev. 2016.
- LIAN, F. *et al.* **Effect of humic acid (HA) on sulfonamide sorption by biochars.** *Environmental Pollution*, v. 204, p. 306–312, 1 set. 2015.
- LIU, Z. *et al.* **Modified biochar: synthesis and mechanism for removal of environmental heavy metals.** *Carbon Research*, v. 1, n. 1, 18 jun. 2022.
- LIU, Z., ZHANG, F.S., WU, J. (2010). **Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment.** *Fuel* 89:510–514
- LIU, C.; ZHANG, H.-X. **Modified-biochar adsorbents (MBAs) for heavy-metal ions adsorption: A critical review.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 10, n. 2, p. 107393, abr. 2022.
- LYU, H., XIA, S., TANG, J., ZHANG, Y., GAO, B., SHEN, B. (2020) **Thiol-modified biochar synthesized by a facile ball-milling method for enhanced sorption of inorganic Hg<sup>2+</sup> and organic CH<sub>3</sub>Hg.** *J Hazard Mater* 384:121357
- LONAPPAN, L. *et al.* **An insight into the adsorption of diclofenac on different biochars: Mechanisms, surface chemistry, and thermodynamics.** *Bioresource Technology*, v. 249, p. 386–394, fev. 2018.

LONAPPAN, L., PULICHARLA, R., ROUISSI, T., BRAR, S.K., VERMA, M., SURAMPALLI, R.Y., VALERO, J.R. 2016b. **Diclofenac in municipal wastewater treatment plant: quantification using laser diode thermal desorption—atmospheric pressure chemical ionization—tandem mass spectrometry approach in comparison with an established liquid chromatography-electrospray ionization—tandem mass spectrometry method.** J. Chromatogr. A 1433, 106-113.

LUO, J.W., LI, X., GE, C.J., MULLER, K., YU, H.M., HUANG, P., LI, J.T., TSANG, D.C.W., BOLAN, N.S., RINKLEBE, J., WANG, H.L., 2018. **Sorption of norfloxacin, sulfamerazine and oxytetracycline by KOH-modified biochar under single and ternary systems.** Bioresour. Technol. 263, 385e392.

MAO, J. D. *et al.* **Abundant and Stable Char Residues in Soils: Implications for Soil Fertility and Carbon Sequestration.** Environmental Science and Technology, v. 46, n. 17, p. 9571-9576, Sep 4 2012

MICHÁLEKOVÁ-RICHVEISOVÁ, B., FRÍŠTÁK, V., PIPÍŠKA, M., ĎURIŠKA, L., MORENO-JIMENEZ, E., SOJA, G. 2017. **Iron-impregnated biochars as effective phosphate sorption materials.** Environmental Science and Pollution Research, 24(1), 463-475

MONISHA, R.S., MANI, R.L., SIVAPRAKASH, B. *et al.* **Green remediation of Pharmaceutical wastes using biochar: a review.** Environ Chem Lett 20, 681-704 (2022).

NAKANISHI, K., SOLOMON, P.H. **Infrared Absorption Spectroscopy**, Holden-day Inc., San Francisco (1977).

NAM, S.-W., CHOI, D.-J., KIM, S.-K., HER, N., ZOH, K.-D. 2014. **Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon.** J. Hazard. Mater. 270, 144-152.

National Center for Biotechnology Information (2022). **PubChem Compound Summary for CID 3033, Diclofenac.** Retrieved September 5, 2022. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Diclofenac#section=Crystal-Structures>>. Acesso em: 6 nov. 2023.

NAVARRO, Keirom Osmany Najera. **Estudo da adsorção de Cd(II) e Ni(II) em biocarvões produzidos a partir de casca de café.** [manuscrito] / Keirom Osmany Najera Navarro. - 2021.

NIELSEN, L., BIGGS, M.J., SKINNER, W., BANDOSZ, T.J. 2014. **The effects of activated carbon surface features on the reactive adsorption of carbamazepine and sulfamethoxazole.** Carbon 80, 419-432.

PENG, P., LANG, Y.H., WANG, X.M. "Adsorption behavior and mechanism of pentachlorophenol on reed biochars: PH effect, pyrolysis temperature, hydrochloric acid treatment and isotherms". Ecol Eng. 90, 225-233, 2016.

PEREIRA, A.R., SOARES, L.C., TEODORO, F.S., *et al.* "**Aminated cellulose as a versatile adsorbent for batch removal of As(V) and Cu(II) from mono- and multicomponent aqueous solutions**". J Colloid Interface Sci. 576, 158-175, 2020.

PLAKAS, K.V., KARABELAS, A.J. (2016) **Um estudo sobre regeneração Fenton heterogênea de carvão ativado em pó impregnado com nanopartículas de óxido de ferro**. NEST Global J 18:259–268.

QIN, P., HUANG, D., TANG, R., GAN, F., GUAN, Y., LY, X. (2019) **Enhanced adsorption of sulfonamide antibiotics in water by modified biochar derived from bagasse**. Open Chem 17(1):1309–1316

RODRÍGUEZ-LAGUNA, N., ROJAS-HERNÁNDEZ, A., RAMÍRES-SILVA, M.T., HERNÁNDEZ-GARCÍA, L., ROMERO-ROMO, M. "**An exact method to determine the conductivity of aqueous solutions in acid-base titrations**". J Chem. 2015(2), 2015.

RAJAPAKSHA, A.U., CHEN, S.S., TSANG, D.C.W., ZHANG, M., VITHANAGE, M., MANDAL, S., GAO, B., BOLAN, N.S., OK, Y.S., 2016. **Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: potential and implication of biochar modification**. Chemosphere 148, 276e291.

ROGINSKY, S.; Y B. ZELDOVICH. **The catalytic oxidation of carbon monoxide on manganese dioxide**. Acta physicochimica URSS, v. 1, p. 364-449, 1934.

SATHISHKUMAR, P. *et al.* **Hazardous impact of diclofenac on mammalian system: Mitigation strategy through green remediation approach**. Journal of Hazardous Materials, v. 419, p. 126135, out. 2021.

SAUCIER, C., ADEBAYO, M.A., LIMA, E.C., CATALUNA, R., THUE, P.S., PROLA, L.D. *et al.* (2015) **Carvão ativado assistido por microondas da casca do cacau como adsorvente para remoção de diclofenaco de sódio e nimesulida de efluentes aquosos**. J Hazard Matéria 289:18–27

SCHAMES, J.R., HENCHMAN, R.H., SIEGEL, J.S., SOTRIFFER, C.A., NI, H., McCammon, J.A. 2004. **Discovery of a novel binding trench in HIV integrase**. J. Med. Chem. 47(8), 1879-1881

SHARIFAH, B.A.H., ZAIRA, Z.C., SHARIFUDDIN, M.Z. (2014) **Base catalytic approach: a promising technique for the activation of biochar for equilibrium sorption studies of copper, Cu(II) ions in single solute system**. Materials 7:2815–2832

SHARMA, A. K. *et al.* **Extraction of Nickel Nanoparticles from Electroplating Waste and Their Application in Production of Bio-diesel from Biowaste**. International Journal of Chemical Engineering and Applications, v. 6, n. 3, p. 156–159, jun. 2015.

SIZMUR, T. *et al.* **Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water**. Bioresource Technology, v. 246, p. 34–47, dez. 2017.

SUN, K., KANG, M.J., ZHANG, Z.Y., JIN, J., WANG, Z.Y., PAN, Z.Z., XU, D.Y., WU, F.C., XING, B.S. (2013) **Impact of deashing treatment on biochar structural properties and potential sorption mechanisms of phenanthrene**. *Environ Sci Technol* 47:11473–11481

SUWUNWONG, T. *et al.* **Facile synthesis of corncob biochar via in-house modified pyrolysis for removal of methylene blue in wastewater**. *Materials Research Express*, v. 7, n. 1, p. 015518, 1 jan. 2020.

UCHIMIYA, M. *et al.* **In situ and ex situ spectroscopic monitoring of biochar's surface functional groups**. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 102, p. 53-59, Jul 2013

VAN DER LAAN, J. G. *et al.* **4.15 - Ceramic Breeder Materials**. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780080560335001142>>. Acesso em: 10 nov. 2023.

VEIGA, Tais Regina Lima Abreu. **Síntese e caracterização de biocarvões de biomassa de casca de café e de madeira de eucalipto** / Tais Regina Lima Abreu Veiga. – Lavras: UFLA, 2016.

WANG, F., SUN, H., REN, X., ZHANG, K. "Sorption of naphthalene and its hydroxyl substitutes onto biochars in single-solute and bi-solute systems with propranolol as the co-solute". *Chem Eng J.* 326, 281-291, 2017.

WANG, H. *et al.* **Physicochemical modification of corn straw biochar to improve performance and its application of constructed wetland substrate to treat city tail water**. *Journal of Environmental Management*, v. 310, p. 114758, maio 2022.

WANG, H. *et al.* **Study on treatment of city tail water by constructed wetland with corn straw biochar substrate**. *Environmental Technology & Innovation*, v. 28, p. 102855, 1 nov. 2022.

WANG, J.; WANG, S. **Preparation, modification and environmental application of biochar: A review**. *Journal of Cleaner Production*, v. 227, p. 1002–1022, 1 ago. 2019.

WANG, L. *et al.* **Mechanisms and reutilization of modified biochar used for removal of heavy metals from wastewater: A review**. *Science of The Total Environment*, v. 668, p. 1298–1309, jun. 2019.

WANG, H.; XU, J.; SHENG, L. **Preparation of straw biochar and application of constructed wetland in China: A review**. *Journal of Cleaner Production*, v. 273, p. 123131, nov. 2020.

WANG, W., TIAN, J., ZHU, Z., ZHU, C., LIU, B., HU, C. (2021) **Insight into quinolones and sulfonamides degradation, intermediate product identification and decomposition pathways with the assistance of Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/MWCNTs photocatalyst**. *Process Saf Environ Prot* 147:527–546. h

WEI, Z., LIU, J., SHANGGUAN, W. (2020) **A review on photocatalysis in antibiotic wastewater: pollutant degradation and hydrogen production.** *Chin J Catal* 41(10):1440–1450.

WEIDNER, E. *et al.* **Hybrid Metal Oxide/Biochar Materials for Wastewater Treatment Technology: A Review.** *ACS Omega*, v. 7, n. 31, p. 27062–27078, 27 jul. 2022.

WU, J., LU, J., ZHANG, C., ZHANG, Z.H., MIN, X.Y., 2019. **Adsorptive removal of tetracyclines and fluoroquinolones using yak dung biochar.** *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 102, 407e412

WU, L. *et al.* **MgO-modified biochar increases phosphate retention and rice yields in saline-alkaline soil.** *Journal of Cleaner Production*, v. 235, p. 901–909, 20 out. 2019.

XIE, M., CHEN, W., XU, Z., ZHENG, S., ZHU, D. (2014) **Adsorption of sulfonamides to demineralized pine wood biochars prepared under different thermochemical conditions.** *Environ Pollut* 186:187–194.

XU, J. *et al.* **Distributing sulfidized nanoscale zerovalent iron onto phosphorus-functionalized biochar for enhanced removal of antibiotic florfenicol.** v. 359, p. 713–722, 1 mar. 2019.

YADAV, K. and JAGADEVAN, S. **Influence of process parameters on synthesis of biochar by pyrolysis of biomass: an alternative source of energy, in Recent advances in pyrolysis.** 2019, IntechOpen.

ZHANG, S. *et al.* **Effective removal of Cr(vi) from aqueous solution by biochar supported manganese sulfide.** *RSC Advances*, v. 9, n. 54, p. 31333–31342, 2019.

ZHAO, B. *et al.* **Task Allocation Model Based on Worker Friend Relationship for Mobile Crowdsourcing.** *Sensors*, v. 19, n. 4, p. 921, 22 fev. 2019.

ZHAO, L., CAO, X., ZHENG, W., SCOTT, J.W., SHARMA, B.K., CHEN, X. (2016) **Copyrolysis of Biomass with Phosphate Fertilizers To Improve Biochar Carbon Retention, Slow Nutrient Release, and Stabilize Heavy Metals in Soil.** *ACS Sustain Chem Eng* 4(3):1630–1636

ZHAO, Y., LIU, F., QIN, X. (2017) **Adsorção de diclofenaco em goethita: cinética de adsorção e efeitos do pH.** *Quimosfera* 180:373–378.

ZHENG, M. *et al.* **A simple additive-free approach for the synthesis of uniform manganese monoxide nanorods with large specific surface area.** *Nanoscale Research Letters*, v. 8, n. 1, 11 abr. 2013.

ZHUANG, S., CHEN, R., LIU, Y., WANG, J. (2020) **Magnetic COFs for the adsorptive removal of diclofenac and sulfamethazine from aqueous solution: adsorption kinetics, isotherms study and DFT calculation.** *J Hazard Mater* 385:121596

ZHU, C., *et al.*, **Effect of MgCl<sub>2</sub> Loading on the Yield and Performance of Cabbage-Based Biochar**. *Bioengineering*, 2023. 10(7): p. 836.

ZHU, Y., LIANG, H., YU, R., HU, G., CHEN, F. (2020) **Removal of Aquatic Cadmium Ions Using Thiourea Modified Poplar Biochar**. *Water* 12(4):1117

ZUBRIK, A., MATIK, M., HREDZÁK, S., *et al.* "**Preparation of chemically activated carbon from waste biomass by single-stage and two-stage pyrolysis**". *J Clean Prod.* 143, 643-653, 2017.