

ATIVACÃO DO BIOCARVÃO DE EUCALIPTO PARA A REMEDIAÇÃO DE SOLUÇÕES CONTENDO Cd, Cr, Cu e Pb

Data de submissão: 12/03/2024

Data de aceite: 02/05/2024

Marilza Silva Vanderlei

Instituto de Geociências / Unicamp
<http://lattes.cnpq.br/8635212625955894>

Aline Renee Coscione

Instituto Agrônômico - IAC/SP
Campinas-SP
<http://lattes.cnpq.br/1566386847094104>

Ricardo Perobelli Borba

Instituto de Geociências / Unicamp
Campinas-SP
<http://lattes.cnpq.br/1543462300385756>

RESUMO: Os tratamentos das biomassas pré e pós pirolise tem sido usados para melhorar as capacidades de adsorção do biocarvão. Os objetivos deste trabalho foram avaliar as alterações que a ativação do biocarvão de eucalipto por HNO_3 produziram nos componentes minerais, nos atributos físicos e químicos e na capacidade de adsorção dos elementos potencialmente tóxicos (EPT) Cd, Cr, Cu e Pb em soluções aquosas. Os experimentos testando a seletividade de adsorção dos mesmos EPT são raros. A ativação do **BC** com HNO_3 elevou a área superficial específica e a capacidade de troca de cátions e reduziu as

cinzas e a alcalinidade do **BC**_{HNO₃}. Mesmo com maior disponibilidade de grupos funcionais o **BC**_{HNO₃} teve um desempenho inferior ao **BC** na adsorção dos ETP em experimentos com pH não tamponado.

PALAVRAS-CHAVE: biocarvão de eucalipto, ativação com HNO_3 , adsorção, componentes minerais, elementos potencialmente tóxicos

ACTIVATION OF EUCALYPTUS BIOCHAR FOR THE REMEDIATION OF SOLUTIONS CONTAINING Cd, Cr, Cu AND Pb

ABSTRACT: Pre- and post-pyrolysis biomass treatments have been used to improve the adsorption capabilities of biochar. The objectives of this work were to evaluate the changes that the activation of eucalyptus biochar by HNO_3 produced in the mineral components, physical and chemical attributes and in the adsorption capacity of the potentially toxic elements (EPT) Cd, Cr, Cu and Pb in aqueous solutions. Experiments testing the adsorption selectivity of the same EPTs are rare. Activation of BC with HNO_3 increased the specific surface area and cation exchange capacity and reduced ash and alkalinity of **BC**_{HNO₃}. Even with greater

availability of functional groups, BCHNO₃ performed worse than BC in the adsorption of ETP in experiments with unbuffered pH.

KEYWORDS: eucalyptus biochar, activation with HNO₃, adsorption, mineral components, potentially toxic elements

INTRODUÇÃO

O biocarvão possui um grande potencial para a remediação de águas e solos pelo seu baixo custo de produção, eficiência e resistência à degradação. As influências que as propriedades físicas, químicas, tipo de biomassa e tipo de pirólise tem sobre as capacidades de adsorção de metais e ânions pelos biocarvões têm sido intensamente pesquisadas (Tan et al., 2015, Liu et al. 2022; Nguyen et al., 2023). Além dos modos de produção vários tratamentos na biomassa pré e pós pirólise tem sido realizados com o intuito de melhorar sua capacidade de remediação de solos e águas. Os métodos mais comumente utilizados para modificar e aumentar a eficiência do biocarvão na remoção de poluentes do solo e da água são: tratamento ácido ou oxidação (remoção de matéria orgânica não pirolizada e das cinzas dos poros, aumento da área superficial e dos grupos funcionais carboxyl) e básico (remoção e matéria orgânica não pirolizada e das cinzas dos poros, aumento da área superficial e dos grupos funcionais hydroxyl), amination, ativação por vapor (remoção e matéria orgânica não pirolizada dos poros com aumento da área superficial e dos grupos funcionais hydroxyl), produção de biocarvão com cobertura de óxidos (aumento das cargas superficiais positivas), matéria carbonácea, argilas (aumento das capacidades de adsorção de oxyanions e cátions poliatômicos), compostos orgânicos (aumento da capacidade e da energia na adsorção de metais) e biofilmes de grafeno e nanotubos de carbono (aumento da área superficial e dos grupos funcionais contendo oxigênio) (Rajapaksha et al., 2016; Sizmur et al., 2017; Li et al., 2017; Huang et al., 2021, Hamid et al., 2022; Wang et al., 2022; Yu et al., 2022).

Biocarvões ativados com ácidos tem sido utilizados com sucesso na adsorção de íons em soluções. O biocarvão de fibras de cactos *O. ficus indica*, ativado com HNO₃ removeu Cu em soluções com pH ~ 6, por meio da adsorção pela formação de complexos de esfera externa (Hadjittofi et al.,2014). Esse mesmo biocarvão removeu com grande eficiência o U(VI) tanto em soluções ácidas (pH 3) como neutras (pH 6.5) por meio tanto da formação de complexos de esfera interna como de esfera externa (Hadjittofi & Pashalidis, 2015). O biocarvão de palha de milho, ativado por diferentes ácidos (HNO₃, H₂SO₄ e H₃PO₄), teve uma elevação na capacidade de remoção de Cr (VI) quando comparado com o biocarvão in natura. A ativação ácida aumentou os grupos funcionais fenol e hydroxyl, o que favoreceu a redução do Cr(VI) em Cr (III) uma vez que estes grupos funcionais que se comportaram como doadores de elétrons. O biocarvão ativado por HNO₃ apresentou a melhor capacidade de remoção entre os pH's 3-9. O processo de redução do Cr foi mais

eficiente em baixos pH's (Xu et al. 2020). Zhang et al. (2020) observaram um aumento no sequestro de Pb em biocarvões de lodo de esgoto tratados com HCl e HF em comparação com o biocarvão in natura.

Apesar dos casos de sucesso citados, a remoção das cinzas pelos tratamentos de ativação ácida pode provocar efeitos antagônicos na capacidade de remoção de íons em solução pelos biocarvões. A fração mineral do biocarvão, presente em suas cinzas, como os metais alcalinos e alcalinos terrosos em carbonatos, fosfatos ou óxidos solúveis em água, tem influência na capacidade de adsorção dos biocarvões e seu uso (Xu et al., 2017; Wang et al., 2015; Meng et al., 2022; Ye et al., 2022), podendo ser responsável por até 99% da adsorção de Pb (Xu et al., 2017) e favorecer a remoção de Zn (Qian et al., 2016). A remoção de Cu de soluções por biocarvão de casca de amendoim com elevados teores de cinzas, que continham PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , OH^- e SO_4^{2-} , foi mais eficiente do que o biocarvão que teve as cinzas removidas, tendo havido provavelmente a precipitação de sais de Cu com estes ânions, em especial o PO_4^{3-} (Zhou et al., 2016). A adsorção e a precipitação de possíveis sais com metais pesados, a partir da solubilização das cinzas dos biocarvões, pode ser investigada por meio da modelagem geoquímica, onde é possível identificar os principais sítios ou grupos funcionais no processo de adsorção (Kypridou et al., 2022) e a saturação e precipitação de sais (Parkhurst & Appelo, 2013).

Uma vez que a ativação química ácida e a remoção das cinzas podem produzir resultados antagônicos nas propriedades e capacidades de retenção de metais dos biocarvões, neste trabalho foram avaliadas as alterações que a ativação do biocarvão de eucalipto por HNO_3 produziram: (i) na alcalinidade e nos componentes minerais do biocarvão, (ii) nos atributos físicos e químicos e (iii) na capacidade de adsorção dos elementos potencialmente tóxicos Cd, Cr, Cu e Pb em soluções aquosas.

MATERIAIS E MÉTODOS

O biocarvão de eucalipto (**BC**) foi produzido com cascas de eucalipto, com tamanho entre 0.1–0.5 mm, por pirólise rápida (3s) em temperaturas entre 450–500°C, em condição aeróbica. O biocarvão de eucalipto ativado com HNO_3 (**BC_{HNO3}**) foi obtido a partir do tratamento químico do **BC**: 50g do **BC** foi colocado num béquer com 1L de solução 1 molar de HNO_3 (HNO_3 65% P.A.). A mistura foi mantida em agitação a 80 °C por 2 horas em agitador magnético. Posteriormente o **BC_{HNO3}** foi filtrado a vácuo para a retirada da solução remanescente e lavado com água desionizada (Millipore®) até não ser mais possível identificar o NO_3^- nitrato na água de lavagem (determinação de N por destilação em Destilador Kjeldahl e titulação). Por fim foram secas em estufa a 60°C até peso constante por ± 2 dias.

No **BC** e no **BC_{HNO3}** foram determinados o pH em água (1:10); a umidade a 65°C; os teores de cinzas (800°C – ASTM), o C fixo e os voláteis. Os teores totais de C, N e H

foram determinados num analisador elementar CHN Perkin Elmer 2000, e o O foi obtido por diferença ($O=100-C-H-N$). Foi realizada solubilização parcial das cinzas segundo o método EPA3051a (USEPA, 1998) com leitura em ICP-OES para a determinação dos teores semi-totais de macro e micronutrientes metálicos e elementos potencialmente tóxicos. A capacidade de troca de cátions (CTC) e o ponto de carga zero (PCZ) foram obtidos segundo descrito em Lee et al.(2010) e UCHIMIYA *et al.* 2011, respectivamente. O **BC** e no **BC_{HNO3}** foram analisados por: (i) difração de raios X (DRX) no equipamento Bruker-D2 Phaser ; (ii) por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no microscópio eletrônico LEO 430i-Oxford e (iii) por espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) num Agilent Cary 630 FTIR spectrometer. As áreas superficiais foram determinadas pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET – N₂).

Os experimentos de adsorção foram realizados adicionando-se em tubos de centrífuga de 50 mL 0,25 g de adsorvente (**BC** ou **BC_{HNO3}**) e 40 mL de soluções monometálicas (Cd, Cr, Cu ou Pb) em condições de pH 4 e pH 5, contendo os cátions nas concentrações de 0,1 a 1,8 mM. O intervalo de pH dos experimentos foi escolhido com base na capacidade de solubilização dos metais e por ser encontrado em águas subterrâneas afetadas por chuvas ácidas (Kjoller et al., 2004) e rios poluídos (Oberholster et al., 2017). As soluções foram preparadas a partir de diluições soluções monometálicas 10 mM dos reagentes (PA) Cd (NO₃)₂.2H₂O; CuCl₂. 2H₂O; CrCl₃. 6H₂O e Pb (NO₃)₂. 6H₂O, usando-se água desionizada. Os experimentos foram executados com amostras em duplicata. As amostras foram agitadas em agitador na vertical, à 210 oscilações por minuto por 24 horas a 24°C. Ao término da agitação as amostras foram centrifugadas e filtradas com filtro de acetato de celulose de 0,45 µm. Os extratos foram preservados com ácido nítrico e analisados num ICP-OES MPX Varian para a determinação dos íons em solução. Foram utilizados brancos, duplicatas e padrões internos do laboratório como controle de qualidade analítico. A descrição dos experimentos de adsorção pelos modelos de Langmuir e Freundlich utilizaram as equações apresentadas em Limousin et al. (2007).

O software PHREEQC (Parkhurst e Appelo, 2013) foi utilizado para realizar modelagem geoquímica de soluções, para cálculos de força iônica, determinação das especiações de seus íons e cálculo de **índices** de saturação.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A pirólise rápida das cascas de eucalipto produziu um biocarvão (**BC**) com teores CHNO de 60%, 3,8%, 1% e 35% respectivamente, com 12,5% de cinzas e rendimento em torno de 20% em relação a biomassa inicial (TABELA. 1). A ativação do **BC** após sua produção com o HNO₃, provocou a redução do H (3,4%), aumentou o teor de N (2,5%), manteve inalterado o teor de C (60%) e O (35%) do **BC_{HNO3}**.

Biocarvão	BC	BC- HNO₃
C % m/m	60 ± 1	60 ± 1
H % m/m	3,87 ± 0,09	3,4 ± 0,1
N % m/m	1,04 ± 0,04	2,54 ± 0,05
O % m/m	35,09	34,06
H/C	0,774	0,68
O/C	0,44	0,43
N/C	0,015	0,04
Fórmula Empírica	C₅H_{3,87}O_{2,17}N_{0,07}	C_{5,17}H_{3,40}O₂N_{0,18}
ASE m²/g	2,759	7,583
CTC (mmolc/kg)	445	604
pH	7,9	3,2
pH equil. c/ Sol pH 4	7,2	3,6
pH equil. c/ Sol pH 5	7,2	3,8
PZC	2,04	2,03
Umidade % m/m	6,6±0,1	7,6±0,1
Cinzas % m/m	12,4±0,5	6,3±0,1
Material volátil % m/m	42,7±0,1	52,4±0,1
Carbono fixo % m/m	45,8±0,8	41,3±0,2
Extração Parcial – Método EPA 3051		
mg/kg	BC	BC_{HNO3}
Al	367,5±6,27	406,5±31,1
As	4,3±0,75	0,1±0,1
Ba	64,6±2,61	37,6±0,6
B	16,9±0,40	0,00,0
Ca	6400±0,20	1000,0±0,1
Pb	7,4±0,05	2,5±0,4
Cu	10,3±0,05	3,7±0,3
Cr	27,4±0,09	10,2±1,2
S	800±0,00	200±0,0
Fe	20,8±1,30	977,8±22,8
P	2700±0,03	300±0,1
Mg	3000±0,04	400±0,0
Mn	121,0±0,13	64,7±4,1
Ni	8,5±0,35	1,1±0,5
Se	7,0±3,25	2,5±0,9
Zn	58,6±3,61	21,5±3,5
K	41187,8±614,06	328,2±0,2
Na	288,3±0,06	15,8±0,2

Tabela 1. Atributos do físicos, físico-químicos e químicos **BC** e **BC_{HNO3}**

As áreas superficiais do **BC** e **BC_{HNO3}** apresentaram valores de 2.7 m²/g e 7.6 m²/g, respectivamente. As diferenças das ASE se manifestaram na CTC: o **BC** apresentou CTC de 445 mmolc kg⁻¹ enquanto no **BC_{HNO3}** a CTC aumentou para 604 mmolc kg⁻¹. Como o tratamento do **BC** com o HNO₃ diminuiu os teores de cinzas de 12% para 6% houve também a diminuição do pH, de cerca de pH 8 no **BC** para pH 3 no **BC_{HNO3}**.

O tratamento do **BC** com HNO₃ teve como objetivo de promover a oxidação do **BC** e aumentar a polaridade e a disponibilidade dos grupos funcionais na superfície do **BC**, por meio da saturação das ligações do C e inserção de heteroátomos (H,O,N) nestes grupos funcionais. As razões O/C (Tabela 1) indicam que no **BC_{HNO3}** não houve o aumento esperado da polaridade decorrente da ligação de O aos C's. Apesar do pequeno aumento da polaridade no **BC_{HNO3}**, houve o aumento da CTC provavelmente devido a elevação da ASE. O teor dos voláteis aumentou no **BC_{HNO3}** provavelmente em função destruição cadeias de C pelo ataque ácido, coerente com a relação molar H/C que diminuiu de 0,76 para 0,68, o que geralmente está associado a um maior caráter aromático do **BC_{HNO3}**.

EXTRAÇÃO PARCIAL DAS CINZAS– MÉTODO EPA 3051A

Na extração parcial das cinzas do **BC** obtida pelo método EPA3051a, os íons com maiores concentrações foram K, Ca, Mg, P e em menores teores S, Al, As, Pb, Cu, Cr e Ni (TABELA 1). No **BC_{HNO3}** a sua ativação acida com HNO₃ promoveu a dissolução parcial e a redução dos teores de cinzas (TABELA 1). Em virtude deste menor teor de cinzas, houve a diminuição dos teores de K, Ca, Mg, Na, P e S obtidos na extração parcial com o método EPA 3051a, uma vez que estes elementos ocorrem no conteúdo mineral das cinzas. Na ativação houve a troca dos cátions presentes nos complexos de adsorção do **BC_{HNO3}** pelo H⁺, o que deve ter contribuído para diminuição do seu pH (TABELA. 1). Houve também a diminuição das concentrações de outros íons extraídos como As, Pb, Cu, Cr, e Ni, possivelmente associados tanto às cinzas quanto aos sítios de troca.

Segundo Fidel et al. (2017) a alcalinidade total dos biocarvões se correlaciona fortemente com as concentrações de cátions básicos. Entretanto a alcalinidade total é uma função dos grupos funcionais (estrutural), dos carbonatos, dos álcalis orgânicos solúveis e de outros álcalis inorgânicos, e varia também segundo a matéria prima e modo de produção. A ativação do **BC** com HNO₃ reduziu tanto o teor de cinzas como o teor dos cátions básicos (TABELA 1), o que resultou na redução de sua alcalinidade total, que se manifestou no pH do **BC_{HNO3}**: de pH 7,9 (**BC**) para pH 3,2 (**BC_{HNO3}**).

CARACTERIZAÇÃO DOS BIOCARVÕES POR DRX, MEV E FTIR

No **BC** foram identificados por DRX sólidos cristalinos com a estrutura semelhante à do quartzo e da silvita no **BC** (Fig 1). No **BC_{HNO3}** foi encontrado apenas o cristal com estrutura do SiO_2 (Fig 1). O KCl identificado no **BC** deve fazer parte das cinzas pois não foi encontrado no **BC_{HNO3}**, que teve seu teor de cinzas diminuído, provavelmente tendo sido eliminado pelo tratamento com os ácidos. No **BC** são observadas estruturas celulares de tecidos vegetais preservadas (Fig 2) enquanto que nos **BC_{HNO3}** as partículas são menores e as estruturas menos visíveis, em virtude do ataque ácido sofrido no tratamento.

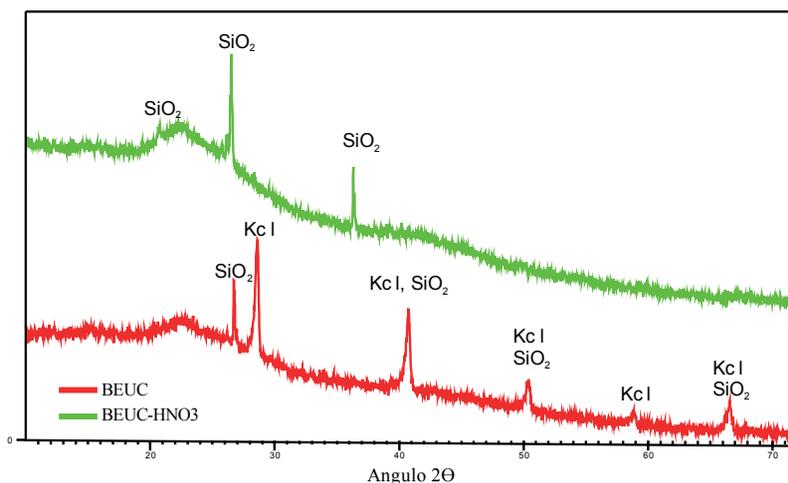


Figura. 1 Difração de raios X do **BC** e do **BC_{HNO3}**.

No exame por FTIR o interferograma do **BC** (Fig. 3) apresentou uma assinatura compatível com a da lignina (Guo et al., 2008), presente nas cascas de eucalipto in natura. No **BC** (Fig S3 e TABELA. S1) foram identificados picos relacionados com estiramentos de ligações O-H (grupos hidroxila associado a compostos fenólicos relacionados com a lignina), C-H (alifático), C=O (grupo carboxila), C=C (aromático, indicativo de lignina), C-O-C (celulose), C-O (fenólico). No **BC_{HNO3}** há a ausência da banda de absorção C=C em 1426 e o aparecimento das bandas de absorção C=O em 1710 e C-O em 1261. A eliminação dos picos de C=C no **BC_{HNO3}**, sugerem a oxidação do C e a diminuição dos anéis aromáticos, ou pelo menos das ligações saturadas do C. Além disto, a intensidade do pico C=C em ~1600 diminuiu no **BC_{HNO3}**, possivelmente devido à saturação de parte destas ligações.

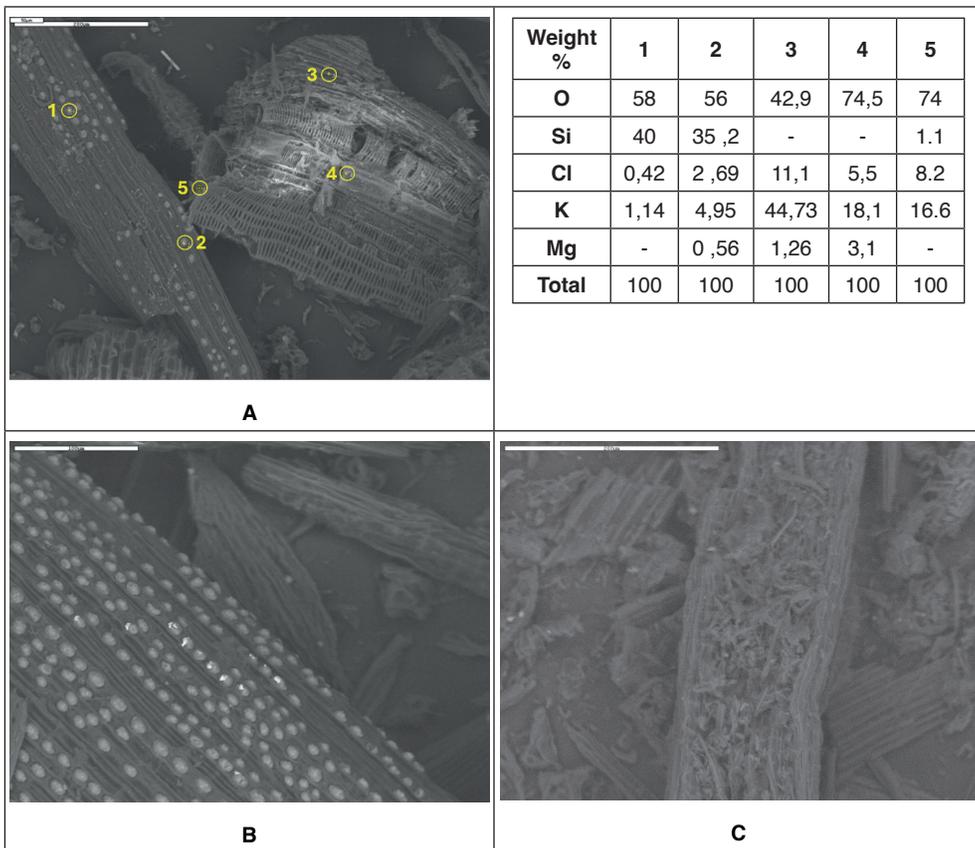


Figura. 2: A – BC Imagens de MEV mostrando estruturas celulares preservadas de tecidos de plantas, ornamentos de SiO₂ e pontos de análise. B and C – Imagens de MEV do BC_{HNO₃} mostrando ornamentos de SiO₂ e pequenas partículas e estruturas parcialmente destruídas devido ao ataque ácido sofrido no tratamento de ativação.

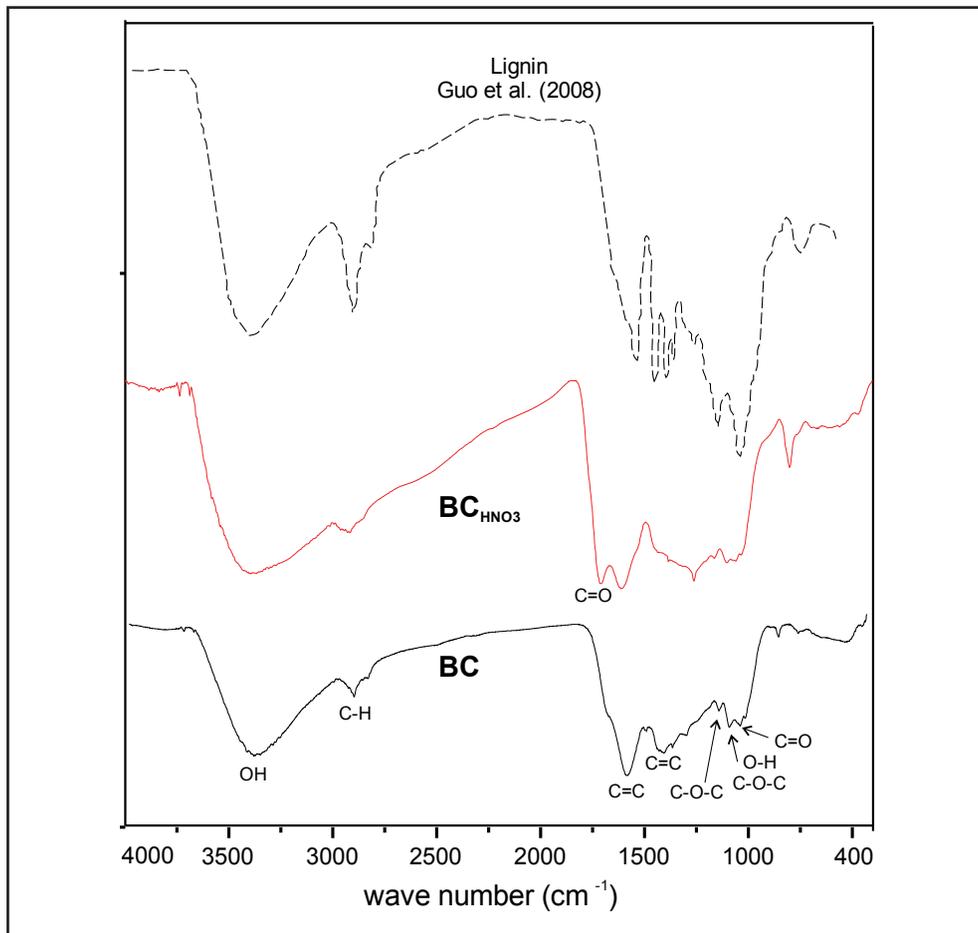


Figura 3 – Interferogramas do **BC** e do **BC_{HNO3}** (este trabalho) e da lignina de Guo et al. (2008).

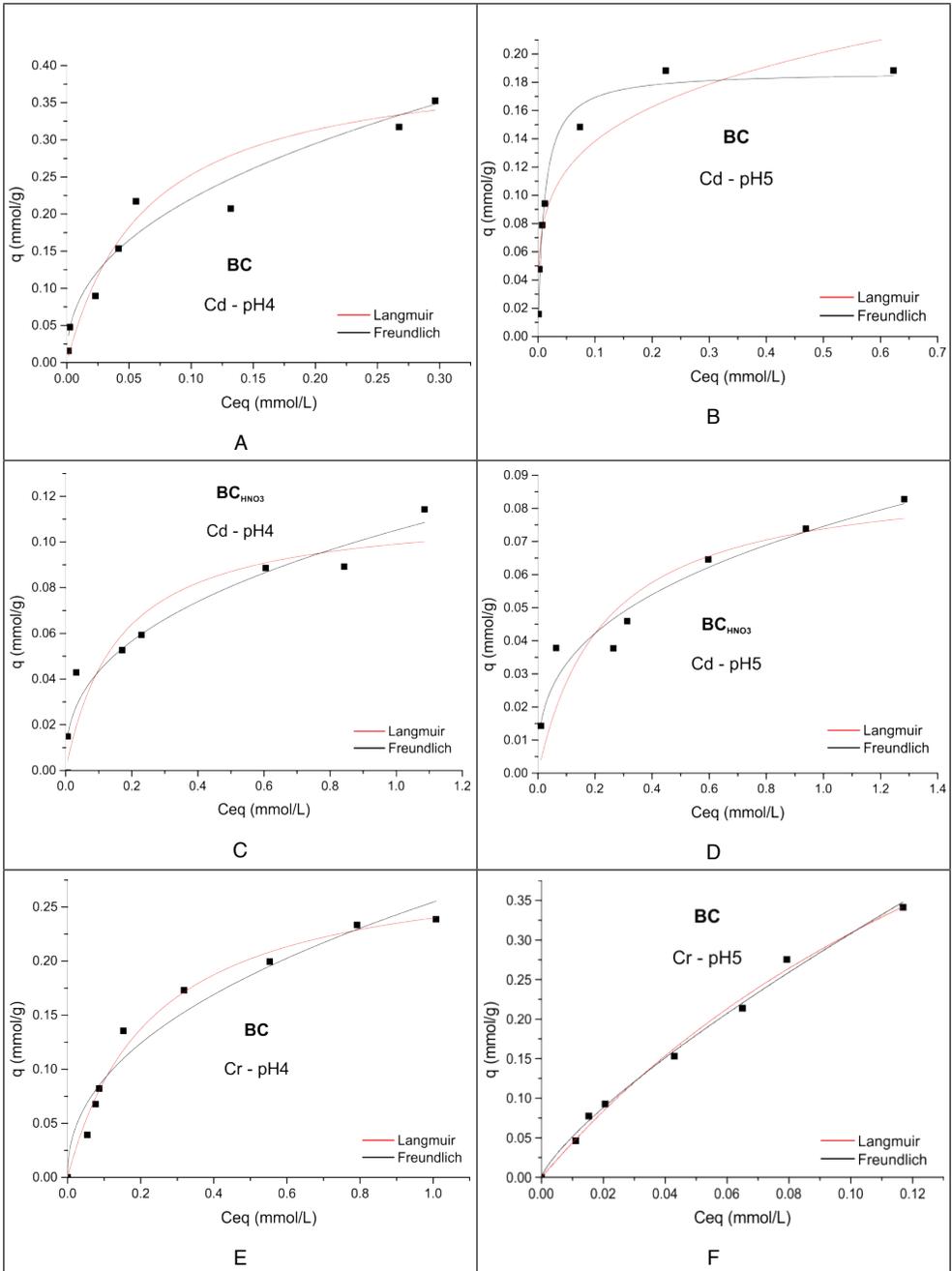
ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Os resultados dos experimentais foram bem descritos pelos modelos de Langmuir e Freundlich (r_L^2 e $r_F^2 > 0,80$) na maioria dos experimentos (TABELA 2 e Fig. 4). As capacidades máximas de adsorção obtidas pelo modelo de Langmuir do Cd, Cu e Pb no **BC** em pH4 variaram entre 0,30-0,40 mmol g⁻¹, enquanto a do Cr foi de 0,29 mmol g⁻¹ (TABELA 2 e Fig. 1). A ordem decrescente de capacidade máxima de adsorção encontrada foi: Cd>Cu>Pb>Cr. Na solução de metais com pH 5 houve o aumento de **q_{max}** do Cr (0,77 mmol g⁻¹) e do Pb (0,47 mmol g⁻¹) enquanto o Cd e o Cu apresentaram diminuições em seus valores de **q_{max}**, 0,23 e 0,36 mmol g⁻¹ respectivamente. Desta forma, em pH 5 a ordem de **q_{max}** é Cr>Pb>Cu>Cd. Em virtude da provável participação das cinzas na retenção dos íons via precipitação, não é possível atribuir significado para **q_{max}** e **n**.

Langmuir							
		q _{max} (mmol/g)		K _L (L/g)		r _L ²	
		pH4	pH5	pH4	pH5	pH4	pH5
BC	Cd	0.42	0.18	15.8	91.6	0.96	0.97
	Cr	0.29	0.94	4.3	4.8	0.98	0.99
	Cu	0.40	0.26	11.2	39.4	0.88	0.82
	Pb	0.30	0.45	579	3.6	0.47	0.82
BC_{HNO3}	Cd	0.11	0.09	6.2	4.3	0.88	0.83
	Cr	0.01	0.52	105	3.7	0.86	0.97
	Cu	0.13	0.16	7.5	4.2	0.94	0.91
	Pb	0.11	0.12	90.8	106	0.93	0.81
r _L ² = coeficiente de correlação; q _{max} = capacidade máxima de adsorção; K _L = entalpia relacionada com a constante de adsorção.							
Freundlich							
		n		K _F (L/g)		r _F ²	
		pH4	pH5	pH4	pH5	pH4	pH5
BC	Cd	0.41	0.23	0.58	0.24	0.95	0.88
	Cr	0.44	0.77	0.25	1.85	0.95	0.99
	Cu	0.44	0.36	0.55	0.44	0.96	0.93
	Pb	0.12	0.47	0.43	0.43	0.54	0.81
BC_{HNO3}	Cd	0.38	0.35	0.10	0.07	0.93	0.93
	Cr	0.16	0.59	0.01	0.55	0.51	0.98
	Cu	0.37	0.40	0.11	0.12	0.92	0.94
	Pb	0.19	0.24	0.13	0.15	0.84	0.95
r _F ² = coeficiente de correlação; n = diversidade de sítios de adsorção; K _F = constante de capacidade de sorção							

Tabela 2. Parâmetros ajustados de experimentos de adsorção de Cd, Cr, Cu, Pb em soluções monometálicas com pH 4 e 5 pelos **BC** e **BC_{HNO3}** pelos modelos de Langmuir e Freundlich.

A alteração da intensidade da adsorção do Cr entre os pH's 4 e 5 foi a maior alteração observada na ordem de adsorção. A diversidade dos sítios de adsorção, representada pelos grupos funcionais identificados no FTIR (Fig. 3), também se manifestou por meio do parâmetro **n** modelo de Freundlich (TABELA 2) que apresentou valores inferiores a 0,50.



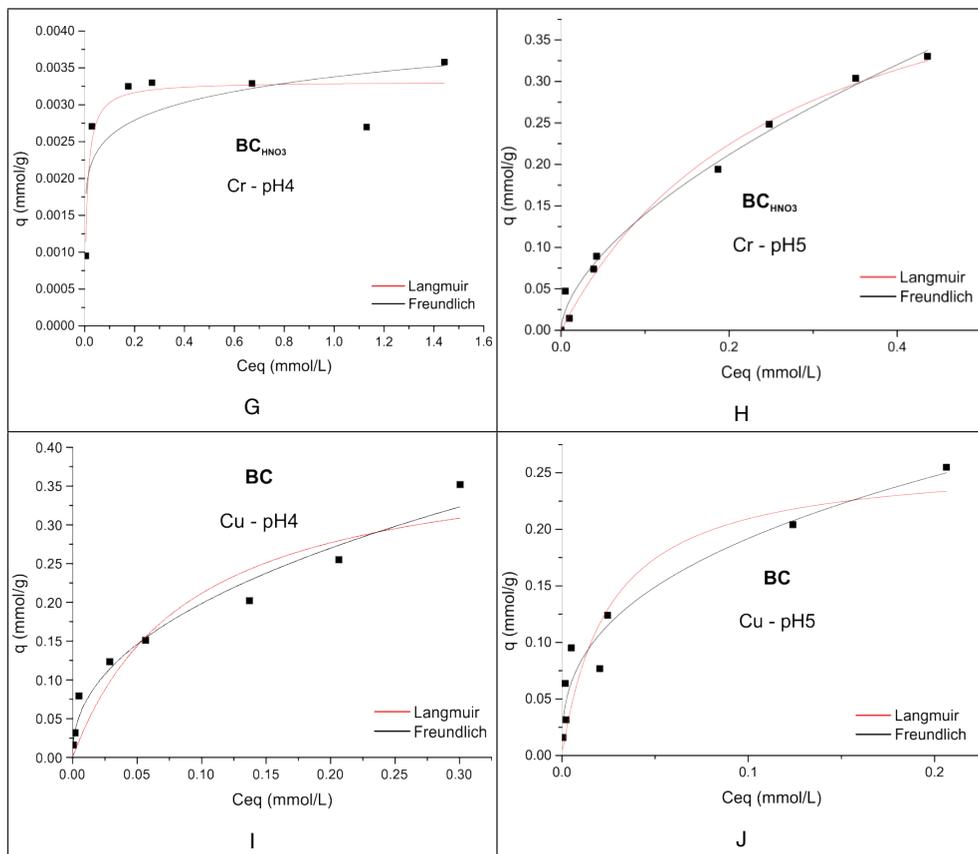


Figura 4. Isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich para os experimentos de adsorção de soluções monometálicas dos EPT's pelos BC e BC_{HNO_3} . Os pH's das soluções monometálicas previamente aos experimentos de adsorção eram 4 e 5.

As capacidades de adsorções máximas dos EPT pelo BC e pelo BC_{HNO_3} estão dentro do intervalo encontrado para os biocarvões provenientes de diversos tipos de biomassas produzidos em diversas temperaturas (TABELA 3): Cd de 0,3 a 51 mg L⁻¹, Cr de 3 a 123 mg L⁻¹, Cu de 4,6 a 54 mg L⁻¹ e Pb de 2 a 147 mg L⁻¹. A ordem de adsorção se altera quando se usa a massa no lugar da molaridade (TABELA 2 e TABELA 3): BC -pH4 – Pb>Cd>Cu>Cr, BC_{HNO_3} -pH4 – Pb>Cd>Cr>Cu, BC -pH5 – Pb>Cr>Cd>Cu e BC_{HNO_3} -pH5 – Cr>Pb>Cd=Cu.

	T(°C)	Capacidade de adsorção (mg/g)				
		Cr	Cd	Pb	Cu	
Lignina – material sem queima	-	-	29,7	89,4	22,6	Guo et al., 2008
BC – pH4	450-500	15,1	47	62,1	25,2	<i>Este trabalho</i>
BC_{HNO3}-pH4	450-500	0,52	12,3	22,7	8,2	<i>Este trabalho</i>
BC – pH5	450-500	49	20,2	93,2	16,3	<i>Este trabalho</i>
BC_{HNO3} – pH5	450-500	24	10,1	24,9	10,1	<i>Este trabalho</i>
Lascas de madeira	200	25,5	39	147	52	El-Shafey et al., 2002
Palha de gergelim	700	65	86	102	55	Park et. al., 2016

Tabela 3: Capacidade máxima de adsorção dos EPT's no **BC**, no **BC_{HNO3}** e em outros biocarvões

Nos raros experimentos testando a seletividade de adsorção dos mesmos EPT deste trabalho, a partir de soluções aquosas para um mesmo biocarvão, foram encontradas as seguintes sequencias de adsorção (TABELA 3): Pb>Cu>Cd>Cr (**El-Shafey et al., 2002**) e Pb>Cd>Cr>Cu (**Park et. al., 2016**). Para a lignina, polímero precursor das paredes das células das plantas terrestres e presente na casca de eucalipto (**Andrade et al., 2010**) com assinatura semelhante à e **BC** no interferograma do (Fig. 3), **Guo et al. (2008)** encontraram a seguinte sequencia de adsorção: Pb>Cd>Cu, que foi semelhante a todos os experimentos aqui realizados com exceção do **BC_{HNO3}-pH5**. Os valores máximos de adsorção da lignina são muito próximos aos encontrados para o **BC-pH5** (TABELA. 3) e superiores ao **BC_{HNO3}**.

MECANISMOS DE ADSORÇÃO

A modelagem hidrogeoquímica indicou que nas soluções de adsorção, nos pH's 4 e 5, as espécies de Cd, Cu e Pb ocorrem na forma de íons positivos bivalentes hidratados. Nos pH's de equilíbrio destas soluções com os biocarvões a especiação destes íons continuou a mesma (TABELA. 4). O Cr por sua vez ocorreu como o íon Cr⁶⁺, que devido a sua elevada eletronegatividade provoca a hidrólise das moléculas de água formando oxiníons, nas condições deste trabalho o íon predominante foi o HCrO₄⁻.

	Cd	Cr	Cu	Pb
Solução monometálica - pH 4	Cd^{+2}	$HCrO_4^-$ $\gg Cr_2O_7^{2-}$ CrO_4^{2-}	$Cu^{+2} \gg CuCl^+ > CuOH^+$	$Pb^{+2} \gg PbNO_3^+ \gg PbOH^+$
Solução monometálica - pH 5	Cd^{+2}	$HCrO_4^-$ $\gg Cr_2O_7^{2-} =$ CrO_4^{2-}	$Cu^{+2} \gg CuOH^+ = CuCl^+$	$Pb^{+2} \gg PbNO_3^+ > PbOH^+$
Solução em equilíbrio com BC_{HNO3} - pH~3,5	Cd^{+2}	$HCrO_4^-$ $\gg Cr_2O_7^{2-}$	$Cu^{+2} \gg CuCl^+$	$Pb^{+2} \gg PbNO_3^+$
Solução em equilíbrio com BC - pH~6.5	Cd^{+2}	$HCrO_4^-$ $= CrO_4^{2-}$ $Cr_2O_7^{2-}$	$Cu^{+2} \gg CuOH^+ > CuCO_3$	$Pb^{+2} > PbNO_3^+ > PbOH^+$
Sólidos com índices de saturação > 1 nas soluções em equilíbrio com os biocarvões				
Solução em equilíbrio com BC_{HNO3} - pH~3,5	Todos insaturados			
Solução em equilíbrio com BC - pH~6.5	$Cd_3(PO_4)_2$	nenhum	$Cu_4Cl_2(OH)_6$, $Cu_3(PO_4)_2$, $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$, $Cu_2CO_3(OH)_2$, CuO	$Pb_3(PO_4)_2Cl$, $Pb_5(OH)(PO_4)_3$, $Pb_3(PO_4)_2$, $PbHPO_4$, $PbCO_3$, PbO_2 , $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$, $Pb_4Cl_2(OH)_6$

Tabela 4. Espécies iônicas nas soluções de adsorção antes e após os experimentos de adsorção com o **BC** e o **BC_{HNO3}**; e índices de saturação (**IS**) de sólidos nas soluções de adsorção em equilíbrio com o **BC** e o **BC_{HNO3}**.

Em virtude da similaridade dos íons bivalentes em solução, os mecanismos de adsorção pelos biocarvões seriam compartilhados entre eles (Li et al., 2017; Sizmur et al., 2017): a troca iônica estequiométrica, a atração eletrostática, a complexação e a precipitação na superfície. A troca iônica e a complexação são dependentes do pH do meio e ocorrem nos grupos funcionais, como o fenólico, carboxílico e hidroxílico, encontrados no **BC** e **BC_{HNO3}** (TABELA 2, Fig.3). A adsorção por atração eletrostática se dá entre íons com cargas positivas e nuvens eletrônicas deslocadas associadas a grupos aromáticos criando interações cátion-π com as ligações aromáticas C=C (Li et al., 2017). A precipitação dos íons na superfície do biocarvão ocorre em virtude da formação de sais com baixa solubilidade formados a partir dos ânions liberados pelas cinzas do biocarvão, como PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , SiO_4^{2-} e os EPT's.

Dentre os EPT aqui estudados o Cr apresenta um mecanismo de adsorção diferenciado. Os modelos de adsorção do Cr^{6+} em espécies negativamente carregadas, como $HCrO_4^-$, indicam (i) a atração eletrostática entre estas espécies e as superfícies carregadas positivamente dos biocarvões e (ii) a redução do Cr^{6+} para o Cr^{3+} principalmente nos grupos funcionais que contém oxigênio, como o carboxílico e o fenólico, e posterior complexação do Cr^{3+} pelos grupos funcionais (Li et al., 2017).

A solubilização das cinzas do **BC** elevou os pH's de equilíbrio das soluções de adsorção em contato com o **BC** para valores em torno de pH 7,2. Nestas condições há

o favorecimento da desprotonação dos grupos funcionais, aumentando a quantidade de cargas negativas do **BC** e aumentando a capacidade de adsorção de cátions. Além disto, os íons liberados pela dissolução das cinzas (K, Ca, Mg, Cl, P) também podem ter favorecido a precipitação de sais insolúveis. Na modelagem hidrogeoquímica vários compostos de Cd, Cu e Pb com os possíveis íons liberados pela dissolução das cinzas apresentaram índices de saturação maiores do que 1 (Tabela 4) para a solução com pH~7, o que indica a possibilidade de ter havido a precipitação destes compostos.

Por outro lado, no **BC_{HNO3}** o tratamento recebido com o HNO₃ para a sua ativação promoveu a solubilização parcial das cinzas e a remoção dos seus íons dissolvidos. Como consequência o pH de equilíbrio do **BC_{HNO3}** com as soluções contendo os metais dos experimentos de adsorção ficou entre 3,6-3,8. Como o PCZ do **BC_{HNO3}** é pH 2,03, na sua superfície já há existência de cargas negativas, possibilitando a adsorção de íons positivos. Porém, os principais sítios presentes para a adsorção dos EPT na lignina e encontrados no **BC** e **BC_{HNO3}**, o fenólico e o carboxílico, possuem capacidades adsorptivas que são favorecidas pelo aumento do pH. Este comportamento foi observado por Guo et al. (2008) em seus experimentos, onde a diferença na capacidade de adsorção entre os pH's 3,5-5,5 foi superior a 2 vezes para Cu e Pb e 8 vezes para o Cd. Em virtude do baixo pH de equilíbrio do **BC_{HNO3}** com as soluções dos experimentos, a quantidade de cargas negativas formadas na superfície do **BC_{HNO3}** deve ter sido pequena e limitou sua capacidade de adsorção. Além disto, como não há a disponibilidade dos íons liberados pela dissolução das cinzas, a precipitação de sais insolúveis dos EPT no **BC_{HNO3}** não é esperada. Estes dois fatores fizeram com que o **BC_{HNO3}** apresentasse uma capacidade de adsorção menor que o **BC**, mesmo possuindo uma CTC maior.

CONCLUSÕES

A ativação do **BC** com HNO₃ elevou a ASE e a CTC e reduziu as cinzas e a alcalinidade do **BC_{HNO3}**. Mesmo com maior disponibilidade de grupos funcionais o **BC_{HNO3}** teve um desempenho inferior ao **BC** na adsorção dos ETP em experimentos com pH não tamponado. O teor de cinzas e os outros fatores que influenciam na alcalinidade total do **BC** devem ter tido uma maior importância na adsorção dos ETP, em virtude do maior pH de equilíbrio das soluções, favorecendo a formação de cargas superficiais negativas em seus grupos funcionais e a precipitação de sais insolúveis dos ETP. Desta forma, a queda o desempenho do BC em sistemas de remediação de soluções aquosas contendo metais, em virtude principalmente do consumo de sua reserva alcalina, deve ser levada em consideração na concepção de sistemas de remediação.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi apoiado pela FAPESP (Proc. 12/02918-5).

REFERÊNCIAS

- Andrade MCN, Minhoni MTA, Sansígolo CA, Zied DC (2010) **Análise química da madeira e casca de diferentes tipos de eucalipto antes e durante o cultivo de shiitake em toras**. Rev Árvore 34:165–175
- Cao, J., Xiao, G., Xu, X., Shen, D., & Jin, B. (2013). **Study on carbonization of lignin by TG-FTIR and high-temperature carbonization reactor**. Fuel processing technology, 106, 41-47.
- Chia, C.H, Gon,g B., Joseph S., Marjo, C. E., Munroe, P. & Rich, A.M. (2012). **Imaging of mineral-enriched biochar by FTIR Raman and SEM–EDX**. Vib Spectrosc, 62: 248-257.
- El Khaldi-Hansen B., Schulze M., Kamm B. (2016) **Qualitative and Quantitative Analysis of Lignins from Different Sources and Isolation Methods for an Application as a Biobased Chemical Resource and Polymeric Material**. pp 15-44. In: Vaz Jr. S. (eds) Analytical Techniques and Methods for Biomass. Springer, ChamQualitative and Quantitative Analysis of Lignins from Different Sources and Isolation Methods for an Application as a Biobased Chemical Resource and Polymeric Material
- El Marouani, M., El Jastimi, J., El Hajji, A., Rghioui, L., Sebbahi, S., El Hajjaji, S., Ifani-Sahban, F. (2017). **Lignin and derivative charcoals: Functional groups involved in the adsorption phenomenon**. Journal Of Materials, 8(12), 4313-4322.
- El-Shafey, E. I., Cox, M., Pichugin, A. A., and Appleton, Q. (2002). **Application of a carbon sorbent for the removal of cadmium and other heavy metal ions from aqueous solution**. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 77, 429–436.
- Fidel, R. B., Laird, D. A., Thompson, M. L., & Lawrinenko, M. (2017). **Characterization and quantification of biochar alkalinity**. Chemosphere, 167, 367-373.
- Guo, X. Y., Zhang, S. Z., and Shan, X. Q. (2008). **Adsorption of metal ions on lignin**, Journal of Hazardous Materials 151(1), 134-142.
- Hadjittofi, L., & Pashalidis, I. (2015). **Uranium sorption from aqueous solutions by activated biochar fibres investigated by FTIR spectroscopy and batch experiments**. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 304, 897-904.
- Hadjittofi, L., Prodromou, M., & Pashalidis, I. (2014). **Activated biochar derived from cactus fibres–preparation, characterization and application on Cu (II) removal from aqueous solutions**. Bioresource technology, 159, 460-464.
- Hamid, Y., Liu, L., Usman, M., Naidu, R., Haris, M., Lin, Q., ... & Yang, X. (2022). **Functionalized biochars: Synthesis, characterization, and applications for removing trace elements from water**. Journal of Hazardous Materials, 437, 129337.
- Huang, W. H., Lee, D. J., & Huang, C. (2021). **Modification on biochars for applications: A research update**. Bioresource technology, 319, 124100.

- Keiluweit, M., Nico, P.S., Johnson, M.G., Kleber, M., (2010). **Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar)**. *Environ. Sci. Technol.* 44, 1247–1253.
- Kjøller, C., Postma, D., & Larsen, F. (2004). **Groundwater acidification and the mobilization of trace metals in a sandy aquifer**. *Environmental science & technology*, 38(10), 2829-2835.
- Kyritidou, Z., El-Bassi, L., Jellali, S., Kinigopoulou, V., Tziritis, E., Akrou, H., ... & Doulgeris, C. (2022). **Lead removal from aqueous solutions by olive mill wastes derived biochar: Batch experiments and geochemical modelling**. *Journal of Environmental Management*, 318, 115562.
- Lee, J.W.; Kidder, M.; Evans, B.R.; Paik, S.; Buchanan III, A.C.; Garten, C.T.; Brown, R.C. 2010. **Characterization of biochar produced from corn cobs for soil amendment**. *Environ. Sci. Technol.* (44), 7970-7972.
- Li, H., Dong, X., Da Silva, E.B., de Oliveira, L.M., Chen, Y., Ma, L.Q., (2017). **Mechanisms of metal sorption by biochars: biochar characteristics and modifications**. *Chemosphere* 178, 466–478.
- Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., & Krimissa, M. (2007). **Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement**. *Applied Geochemistry*, 22(2), 249-275.
- Liu, M., Almatrafi, E., Zhang, Y., Xu, P., Song, B., Zhou, C., ... & Zhu, Y. (2022). **A critical review of biochar-based materials for the remediation of heavy metal contaminated environment: Applications and practical evaluations**. *Science of the Total Environment*, 806, 150531.
- Meng, Z., Huang, S., Lin, Z., & Wu, J. (2022). **First “unsaturated soils” view towards quantitative adsorption and immobilization mechanisms of Cd by biochar in soils during aging**. *Science of The Total Environment*, 846, 157393.
- Nguyen, T. B., Sherpa, K., Bui, X. T., Nguyen, V. T., Chen, C. W., & Dong, C. D. (2023). **Biochar for soil remediation: A comprehensive review of current research on pollutant removal**. *Environmental Pollution*, 122571.
- Oberholster, P. J., Botha, A. M., Hill, L., & Strydom, W. F. (2017). **River catchment responses to anthropogenic acidification in relationship with sewage effluent: an ecotoxicology screening application**. *Chemosphere*, 189, 407-417.
- Park, J.H., Ok, Y.S., Kim, S.H., Cho, J.S., Heo, J.S., Delaune, R.D., Seo, D.C., (2016). **Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions**. *Chemosphere* 142, 77e83.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., (2013). **Description of input and examples for PHREEQC version 3—a computer program for speciation batch-reaction one-dimensional transport and inverse geochemical calculations**. *US Geological Survey Techniques and Methods*, book 6, chap A43, p 497.
- Qian, T., Wang, Y., Fan, T., Fang, G., & Zhou, D. (2016). **A new insight into the immobilization mechanism of Zn on biochar: the role of anions dissolved from ash**. *Scientific reports*, 6(1), 33630.
- Rajapaksha, A. U., Chen, S. S., Tsang, D. C., Zhang, M., Vithanage, M., Mandal, S., & Ok, Y. S. (2016). **Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: potential and implication of biochar modification**. *Chemosphere*, 148, 276-291.

Ramola S, Mishra T, Rana G, Srivastava RK (2014) **Characterization and pollutant removal efficiency of biochar derived from bagasse, bamboo, and tyre**. *Environ Monit Assess* 186:9023–9039

Sizmur, T., Fresno, T., Akgül, G., Frost, H., Moreno-Jimenez, E., 2017. **Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water** *Bioresour. Technol.*, 246 , pp. 34-47

Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Gu, Y., & Yang, Z. (2015). **Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions**. *Chemosphere*, 125, 70-85.

U.S. Environmental Protection Agency (1998) **Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils - method - 3051**.

Uchimiya, M., Chang, S., and Klasson, K. T. (2011). **Screening biochars for heavy metal retention in soil: Role of oxygen functional groups**. *Journal of Hazardous Materials* 190, 432–441

Wang, Y., Zheng, K., Jiao, Z., Zhan, W., Ge, S., Ning, S., ... & Ruan, X. (2022). **Simultaneous removal of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ by modified wheat straw biochar from aqueous solution: preparation, characterization and adsorption mechanism**. *Toxics*, 10(6), 316.

Wang, Z., Liu, G., Zheng, H., Li, F., Ngo, H. H., Guo, W., ... & Xing, B. (2015). **Investigating the mechanisms of biochar's removal of lead from solution**. *Bioresource technology*, 177, 308-317.

Xu, X., Zhao, Y., Sima, J., Zhao, L., Mašek, O., & Cao, X. (2017). **Indispensable role of biochar-inherent mineral constituents in its environmental applications: A review**. *Bioresource technology*, 241, 887-899.

Xu, Y., Bai, T., Yan, Y., Zhao, Y., Yuan, L., Pan, P., & Jiang, Z. (2020). **Enhanced removal of hexavalent chromium by different acid-modified biochar derived from corn straw: behavior and mechanism**. *Water Science and Technology*, 81(10), 2270-2280.

Ye, Q., Li, Q., & Li, X. (2022). **Removal of heavy metals from wastewater using biochars: adsorption and mechanisms**. *Environmental Pollutants and Bioavailability*, 34(1), 385-394.

Yu, F., Pan, J., Zhang, X., Bai, X., & Ma, J. (2022). **Adsorption of contaminants from aqueous solutions by modified biochar: a review**. *Environmental Chemistry*.

Zhang, J., Shao, J., Jin, Q., Zhang, X., Yang, H., Chen, Y., ... & Chen, H. (2020). **Effect of deashing on activation process and lead adsorption capacities of sludge-based biochar**. *Science of the Total Environment*, 716, 137016.

Zhou, D., Ghosh, S., Zhang, D., Liang, N., Dong, X., Wu, M., & Pan, B. (2016). **Role of ash content in biochar for copper immobilization**. *Environmental Engineering Science*, 33(12), 962-969.