

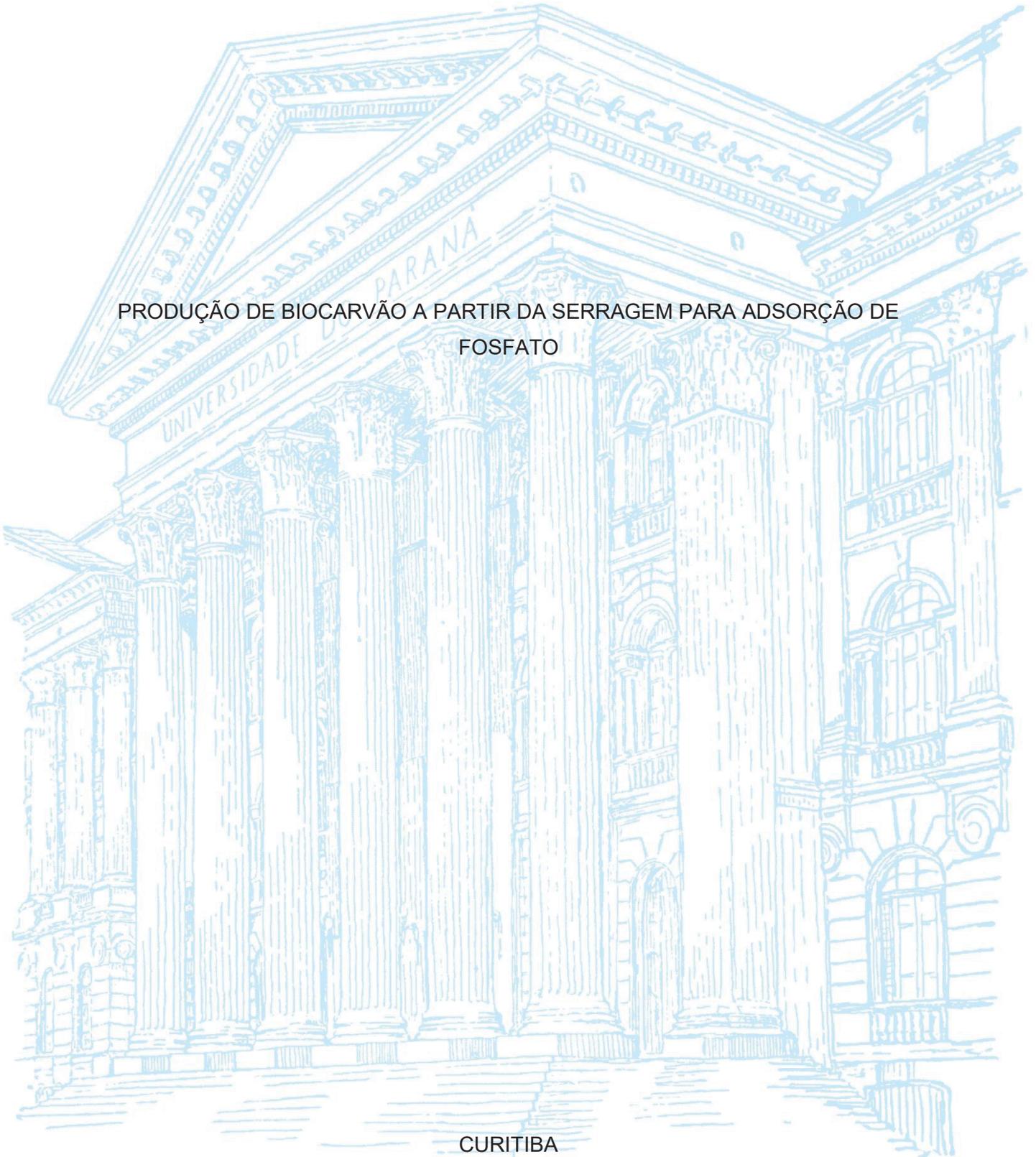
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

AMANDA RIBEIRO DA ROCHA

PRODUÇÃO DE BIOCÁRVÃO A PARTIR DA SERRAGEM PARA ADSORÇÃO DE
FOSFATO

CURITIBA

2022



AMANDA RIBEIRO DA ROCHA

PRODUÇÃO DE BIOCÁRVÃO A PARTIR DA SERRAGEM PARA ADSORÇÃO DE
FOSFATO

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a. Gláucia Pantano

Coorientador: Prof. Dr. Frederico Luis Felipe Soares

Coorientador: Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich

CURITIBA

2022

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Rocha, Amanda Ribeiro da
Produção de biocarvão a partir da serragem para adsorção de fosfato /
Amanda Ribeiro da Rocha. – Curitiba, 2022.
1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de
Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química.

Orientador: Glaucia Pantano
Coorientadores: Frederico Luis Felipe Soares; Antonio Salvio Mangrich

1. Biomassa. 2. Fósforo. 3. Pirólise. 4. Biocarvão. 5. Box-Behnken. I.
Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em
Química. III. Pantano, Glaucia. IV. Soares, Frederico Luis Felipe. V.
Mangrich, Antonio Salvio. VI. Título.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -
40001016026P2

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **AMANDA RIBEIRO DA ROCHA** intitulada: **Produção de biocarvão a partir da serragem para adsorção de fosfato**, sob orientação da Profa. Dra. GLAUCIA PANTANO, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa. A outorga do título de mestra está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 19 de Julho de 2022.

Assinatura Eletrônica

20/07/2022 08:18:32.0

GLAUCIA PANTANO

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

20/07/2022 09:47:58.0

MÁRCIA CRISTINA BISINOTI

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE EST.PAULISTA JÚLIO DE MESQUITA FILHO/SJR. PRETO)

Assinatura Eletrônica

20/07/2022 09:21:21.0

MARCO TADEU GRASSI

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Profa. Dra. Glaucia Pantano pela excelente orientação, apoio durante esses dois anos e meio que se passaram, principalmente em momentos de pandemia, pela amizade, pelo incentivo, por se importar muito com seus alunos e por contribuir com meu crescimento profissional.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Frederico Luis Felipe Soares por toda a atenção, orientação e paciência para ensinar, principalmente quando o assunto parecia completamente abstrato para mim, contribuindo para a melhoria desse trabalho e meu crescimento profissional também.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Antônio Salvio Mangrich pela inspiração e admiração para o desenvolvimento dessa pesquisa, contribuindo com a minha vontade de aprender.

Aos membros da banca examinadora, os professores: Dr. Marco Tadeu Grassi (Departamento de Química da UFPR), Dra. Márcia Cristina Bisinoti (Departamento de Química e Ciências Ambientais da UNESP), Dr. Gilberto Abate, como suplente (Departamento de Química da UFPR) e Dr. Pedro Sergio Fadini, como suplente (Departamento de Química da UFSCar), por terem gentilmente aceito o convite para avaliar esse trabalho.

À Profa. Dra. Evanise Silva Penido pelo aceite em compor a banca do exame de qualificação e pelas contribuições dadas.

Ao Rafael, por todo companheirismo, incentivo, apoio, amor e carinho nessa jornada.

À minha mãe, Scheila, e minha avó, Lourdes, pelo amor e incentivo em todos os momentos.

À minha amiga Gabriela, por toda a amizade, apoio e incentivo em todos os momentos da pós-graduação e da vida.

À minha amiga de infância, Bruna, por sempre estar ao meu lado.

À minha amiga Iolanda, por todo o incentivo na sua época de estágio e por realmente acreditar em mim.

Às alunas de iniciação científica, Gabriela e Maria Eduarda, por todo o crescimento proporcionado.

Aos colegas do laboratório William, Mayara, Patrícia, Iohanna, Juliana e Tassya por toda a ajuda durante os momentos de pesquisa, mesmo em época de pandemia.

À minha gata Penny, por todo amor.

Ao Prof. Dr. Leonardo Evangelista Lagoeiro, por toda a ajuda com as análises de Microscopia Eletrônica de Varredura em momentos que foram cruciais para pesquisa e por todos os ensinamentos.

À Bruna Dias, por auxiliar nas análises de MEV e contribuir com a parceria com o prof. Dr. Lagoeiro.

Ao Prof. Dr. Guinther Kellermann, por auxiliar nas análises de difração de raios-X, sendo essencial para o desenvolvimento da pesquisa.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica, pela realização das imagens do MEV.

Ao LABMATER – Laboratório de Materiais e Energias Renováveis – UFPR, pela realização das análises BET.

À psicóloga Lúcia, da casa 4 – UFPR, pois seu trabalho foi essencial nesses momentos finais.

Ao Departamento de Química e à Pós-graduação em Química.

À Universidade Federal do Paraná.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científica e Tecnológico (CNPq), pelo auxílio para desenvolvimento das análises.

À PRPPG, pelo auxílio financeiro para o desenvolvimento da pesquisa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão de bolsa de estudo.

Obrigada a todos aqueles, inclusive não citados, que contribuíram, incentivaram ou participaram de alguma forma para a realização deste trabalho.

“Vidas mudam mundos. As pessoas podem salvar planetas ou destruí-los. Essa é a escolha. Seja o melhor da humanidade.”

Décima Terceira Doutora, Doctor Who

RESUMO

O fósforo é um elemento indispensável para o sustento da vida na Terra. Sua escassez é iminente e, sua presença, em ambientes aquáticos por seu despejo em esgotos tratados e não-tratados, acarreta na eutrofização. Materiais que recuperem espécies fosfáticas desses ambientes são primordiais para a garantia da segurança alimentar e hídrica. Neste trabalho, avaliou-se a produção de biocarvões de serragem modificados com cálcio para a adsorção de fosfato em solução aquosa. Inicialmente, a biomassa de serragem foi modificada com cloreto de cálcio ($3,0 \text{ mol L}^{-1}$, 50 ml de solução para cada 5 g). Utilizando um planejamento experimental tipo Box-Behnken, quinze biocarvões foram produzidos para avaliar diferentes condições de pirólise (taxa de aquecimento: 5, 10, 15 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$; temperatura: 350, 450, 550 $^{\circ}\text{C}$; tempo de residência: 0, 30, 60 min). Os materiais foram caracterizados por BET, MEV, FTIR, Raman e DRX. Foram realizados estudos de adsorção de fosfato em 10 mg L^{-1} e 0,100 g de biocarvão por 24 h, como também da cinética de adsorção de 5 a 1440 minutos, (modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem) e de equilíbrio de adsorção de 1 a 500 mg L^{-1} (modelos de Langmuir e de Freundlich). Por fim, utilizou-se amostras de águas naturais (rio e lago) para verificar a capacidade de remoção do material. Os biocarvões, em geral, apresentaram remoção satisfatória de fosfato nas soluções aquosas, sendo a maior remoção (93 %) do biocarvão 15 preparado em taxa de aquecimento de 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, 450 $^{\circ}\text{C}$ e sem tempo de residência. No MEV foi observado uma morfologia com fissuras e poros concordando com o BET onde a área superficial específica variou de $2,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a $13,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Nos espectros de FTIR foram observadas as bandas de estiramento O-H, C-H, O=C=O, C-O e C=C. Na espectroscopia Raman, explorou-se a grafitação do material e pelo DRX, verificou-se as espécies de cálcio que podem interagir com o fosfato. Pelas caracterizações notou-se a influência da menor taxa de aquecimento e do tempo total de pirólise na remoção do fosfato. Nos estudos de cinética, verificou-se que a maioria dos biocarvões se ajustaram ao modelo de pseudo-segunda ordem, que indica predominância de quimissorção e, nas isotermas de adsorção, ao modelo de Langmuir, que representa adsorção em monocamada. Porém, entre os melhores biocarvões também foi possível constatar a fisissorção, com o modelo cinético de pseudo-primeira ordem e as energias adsortivas de superfície, com o modelo de Freundlich. Nas amostras de águas naturais a remoção foi de 50 % (lago) e 10 % (rio). Ao todo considera-se que os biocarvões produzidos, com um custo médio, de R\$ 0,44 por quilograma, considerando apenas a componente energética, são alternativas potenciais para remoção de fosfato, auxiliando na solução da problemática do fósforo.

Palavras-chave: Biomassa. Fósforo. Box-Behnken. Pirólise. Remoção.

ABSTRACT

Phosphorus is an indispensable element for sustaining life on Earth. Its scarcity is imminent, and its presence in aquatic environments, due to its discharge in treated and untreated sewage, leads to eutrophication. Materials that recover phosphate species from these environments are essential to guarantee food and water security. The present work aimed the production of sawdust biochars modified with calcium for the adsorption of phosphate in aqueous solution. Initially, sawdust biomass was modified with calcium chloride (3.0 mol L^{-1} , 50 ml of solution for each 5 g). Using a Box-Behnken design, fifteen biochars were produced to evaluate different pyrolysis conditions (Heating Rate: 5, 10, 15 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$; Temperature: 350, 450, 550 $^{\circ}\text{C}$; Residence Time: 0, 30, 60 min). The materials were characterized by BET, SEM, FTIR, Raman and XRD. Phosphate adsorption studies were performed on 10 mg L^{-1} and 0.100 g of biochar for 24 h, as well as adsorption kinetics from 5 to 1440 minutes, (pseudo-first-order and pseudo-second-order models) and adsorption equilibrium from 1 to 500 mg L^{-1} (Langmuir and Freundlich models). Finally, samples of natural waters (river and lake) were used to verify the removal capacity of the material. The biochars, in general, showed satisfactory removal of phosphate in aqueous solutions, with the highest removal (93 %) of biochar 15 prepared at a heating rate of $5 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, 450 $^{\circ}\text{C}$ and without residence time. In the SEM, a morphology with pores was observed agreeing with the BET, where the specific surface area ranged from $2.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ to $13.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. In the FTIR spectra the O-H, C-H, O=C=O, C-O and C=C stretching bands were observed. In Raman spectroscopy, the graphitization of the material was explored and by XRD, the calcium species that can interact with phosphate were verified. By the characterizations it was noted the influence of the lower heating rate and the total pyrolysis time in the phosphate removal. In the kinetic studies, it was found that most of the biochars fitted the pseudo-second-order model, which indicates predominance of chemisorption and, in the adsorption isotherms, the Langmuir model, which represents adsorption in monolayer. However, among the best biochars it was also possible to observe physisorption, with the pseudo-first-order kinetic model, and the surface adsorption energies, with the Freundlich model. In the natural water samples, the removal was 50 % (lake) and 10 % (river). All in all, it is considered that the produced biochars, with an average cost, of R\$ 0.44 per kilogram, considering only the energy component, are potential alternatives for phosphate removal, helping in the solution of the problematic of phosphorus.

Keywords: Biomass. Phosphorus. Box-Behnken. Pyrolysis. Removal.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação do planejamento experimental tipo Box-Behnken.	28
Figura 2 – (a) Serragem de madeira Pinus coletada e (b) a serragem após a moagem e passar por peneira.	32
Figura 3 - Forno cilíndrico EDG Equipamentos (FT-HI/40) utilizado para a produção dos biocarvões sob diferentes condições.	34
Figura 4 - Locais de coleta das águas naturais na cidade de Curitiba (a) lago localizado no campus Jardim Botânico da Universidade Federal do Paraná; (b) Rio Belém, na região do bairro Prado Velho;	40
Figura 5 - Imagem da biomassa de serragem modificada com cálcio obtida por MEV com ampliação de 500 x.....	44
Figura 6 - Imagens obtidas por MEV em 500 x para biocarvão 15 (TA: 5 °C min ⁻¹ ; T: 450 °C; TR: 0 min); biocarvão 10 (TA: 10 °C min ⁻¹ ; T: 450 °C; TR: 30 min); biocarvão 14 (TA: 10 °C min ⁻¹ ; T: 450 °C; TR: 30 min); biocarvão 06 (TA: 10 °C min ⁻¹ ; T: 550 °C; TR: 60 min); biocarvão 11 (TA: 10 °C min ⁻¹ ; T: 550 °C; TR: 0 min); biocarvão 04 (TA: 5 °C min ⁻¹ ; T: 550 °C; TR: 30 min); biocarvão 05 (TA: 10 °C min ⁻¹ ; T: 350 °C; TR: 60 min); e biocarvão 03 (TA: 10 °C min ⁻¹ ; T: 350 °C; TR: 0 min).	45
Figura 7 - Espectros de FTIR para a (a) biomassa de serragem (BM), biomassa de serragem modificada com cálcio (BM-Ca); (b) BC03 (TA: 10 °C min ⁻¹ ; T: 350 °C; TR: 0 min), BC04 (TA: 5 °C min ⁻¹ ; T: 550 °C; TR: 30 min), BC14 (TA: 10 °C min ⁻¹ ; 450 °C; TR: 30 min; e BC15 (TA: 5 °C min ⁻¹ ; T: 450 °C; TR: 0 min).	48
Figura 8 - Espectros de Raman para os biocarvões que possuem a melhor adsorção de fosfato BC14 (TA: 10 °C min ⁻¹ ; T: 450 °C; TR: 30 min) e BC15 (TA: 5 °C min ⁻¹ ; T: 450 °C; TR: 0 min).....	50
Figura 9 - Espectros Ramas das amostras (a) BC01 (TA: 15 °C min ⁻¹ ; T: 350 °C; TR: 30 min); (b) BC03 (TA: 10 °C min ⁻¹ ; T: 350 °C; TR: 0 min); (c) BM (Biomassa de serragem); (d) BM-Ca (Biomassa de serragem modificada com cálcio)	51
Figura 10 - Procedimento de ajuste de curvas Lorentzianas das bandas D e G para o biocarvão 15.....	52
Figura 11 - Difratoograma de raios-X para os BC14 (TA: 10 °C min ⁻¹ ; T: 450 °C; TR: 30 min) e BC15 (TA: 5 °C min ⁻¹ ; T: 450 °C; TR: 0 min).....	54
Figura 12 - Difratoograma de raios-X para (a) BC01 (TA: 15 °C min ⁻¹ ; T: 350 °C; TR: 30 min), (b) BC03 (TA: 10 °C min ⁻¹ ; T: 350 °C; TR: 0 min) e (c) BC08 (TA: 5 °C min ⁻¹ ; T: 450 °C; TR: 60 min)	55
Figura 13 - Curva analítica de fosfato na faixa de concentração de 0,025 a 1,0 mg L ⁻¹ ...57	

Figura 14 - Gráfico de Pareto indicando os valores e a significância dos efeitos de interação do planejamento fatorial 3^2	58
Figura 15 - Superfície de resposta correlacionando as variáveis massa de biocarvão e concentração de fosfato para verificar o percentual de remoção de fosfato.	60
Figura 16 - Gráfico de Pareto, que indica os valores e a significância dos efeitos de interação do planejamento Box-Behnken.....	62
Figura 17 - Superfície de resposta, correlacionando as variáveis com o percentual de remoção de fosfato.	64
Figura 18 - Curva de cinética de adsorção do fosfato a 25 °C com o biocarvão 15 (TA: 5 °C min ⁻¹ ; T: 450 °C; TR: 0 min). Condições: pH 6,5 e massa de adsorvente de 0,100 g. .	66
Figura 19 - Curva de cinética de adsorção do fosfato a 25 °C com o biocarvão 10 (TA: 10 °C min ⁻¹ ; T: 450 °C; TR: 30 min). Condições: pH 6,5 e massa de adsorvente de 0,100 g.	67
Figura 20 - Curva de cinética de adsorção do fosfato a 25 °C com o biocarvão 14 (TA: 10 °C min ⁻¹ ; T: 450 °C; TR: 30 min). Condições: pH 6,5 e massa de adsorvente de 0,100 g.	67
Figura 21 - Curva de cinética de adsorção do fosfato a 25 °C com o biocarvão 04 (TA: 5 °C min ⁻¹ ; T: 550 °C; TR: 30 min). Condições: pH 6,5 e massa de adsorvente de 0,100 g.	68
Figura 22 - Os três estágios do processo de adsorção dos biocarvões: (a) rápida adsorção; (b) lenta adsorção e (c) equilíbrio de adsorção.	69
Figura 23 - Isotermas de adsorção de fosfato para o BC15 (TA: 5 °C min ⁻¹ ; T: 450 °C; TR: 0 min) utilizando os modelos de Langmuir e Freundlich.....	71
Figura 24 - Isotermas de adsorção de fosfato para o biocarvão 14 (TA: 10 °C min ⁻¹ ; T: 450 °C; TR: 30 min) utilizando os modelos de Langmuir e Freundlich.	72
Figura 25 - Isotermas de adsorção de fosfato para o biocarvão 06 (TA: 10 °C min ⁻¹ ; T: 550 °C; TR: 60 min) utilizando os modelos de Langmuir e Freundlich.	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Matriz de experimentos para o planejamento experimental Box-Behnken utilizando as variáveis TA, T e TR na produção dos biocarvões modificados.....	33
Tabela 2 - Matriz de experimentos para o planejamento experimental 3 ² na otimização das condições concentração de fosfato e massa de biocarvão na adsorção de fosfato.	36
Tabela 3 - Massa final dos biocarvões de biomassa de serragem modificada com cálcio produzidos sob diferentes condições de temperatura de aquecimento (TA), temperatura de pirólise (T) e tempo de residência (TR).....	41
Tabela 4 - Valores fornecidos pela análise BET para os valores de área superficial específica, volume total dos poros e tamanho médio dos poros da biomassa sem modificação e com modificação e de algumas amostras de biocarvão sob diferentes condições de preparo.	42
Tabela 5 - Valores de ASE para diferentes biocarvões encontrados na literatura.....	43
Tabela 6 - Resultados Raman das amostras BC03 (TA: 10 °C min ⁻¹ ; T: 350 °C; TR: 0 min), BC04 (TA: 5 °C min ⁻¹ ; T: 550 °C; TR: 30 min), BC08 (TA: 5 °C min ⁻¹ ; T: 450 °C; TR: 60 min), BC14 (TA: 10 °C min ⁻¹ ; T: 450 °C; TR: 30 min) e BC15 (TA: 5 °C min ⁻¹ ; T: 450 °C; TR: 0 min).	52
Tabela 7 - Respostas obtidas em termos de porcentagem de remoção (%), sendo as maiores respostas em destaque.	57
Tabela 8 - ANOVA para o modelo proposto no planejamento 3 ² apenas com os coeficientes significativos.	59
Tabela 9 - Planejamento experimental Box-Behnken para os biocarvões modificados....	61
Tabela 10 - ANOVA para o modelo proposto no planejamento tipo Box-Behnken apenas com os coeficientes significativos.	63
Tabela 11 - Parâmetros cinéticos para a remoção de fosfato utilizando o biocarvão 04 (TA: 5 °C min ⁻¹ ; T: 550 °C; TR: 30 min), o biocarvão 10 (TA: 10 °C min ⁻¹ ; T: 450 °C; TR: 30 min), o biocarvão 14 (TA: 10 °C min ⁻¹ ; T: 450 °C; TR: 30 min) e o biocarvão 15 (TA: 5 °C min ⁻¹ ; T: 450 °C; TR: 0 min).....	69
Tabela 12 - Parâmetros das isotermas para a remoção de fosfato utilizando o BC15.	71
Tabela 13 - Parâmetros das isotermas para a remoção de fosfato utilizando o BC14.	72
Tabela 14 - Parâmetros das isotermas para a remoção de fosfato utilizando o BC06.	73
Tabela 15 - Valores de q _{max} para diferentes biomassas e diferentes modificadores encontrados na literatura.	74

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1 IMPORTÂNCIA DO FÓSFORO PARA A HUMANIDADE	15
2.2 REMEDIAÇÃO DE AMBIENTES AQUÁTICOS EUTROFIZADOS.....	17
2.3 BIOCARVÃO	19
2.4.1 Biocarvão Modificado.....	21
2.4.2 Biomassa de serragem.....	22
2.5 PIRÓLISE.....	24
2.6 ADSORÇÃO	26
2.7 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL MULTIVARIADO	27
2.7.1 Planejamento experimental tipo Box-Behnken.....	28
3. OBJETIVOS.....	31
3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	31
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES	31
4.2 EQUIPAMENTOS.....	31
4.3 PRODUÇÃO DOS BIOCARVÕES MODIFICADOS.....	32
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOCARVÕES	34
4.5 ADSORÇÃO DE FOSFATO EM BIOCARVÃO MODIFICADO	35
4.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	37
4.7 ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	38
4.8 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS PARÂMETROS CINÉTICOS E DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	39
4.9 ESTUDO EM ÁGUAS NATURAIS	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1 OBTENÇÃO E RENDIMENTO DOS BIOCARVÕES.....	40
5.2 CARACTERIZAÇÃO	42
5.2.1 Análise dos biocarvões por BET	42
5.2.2 Análise dos biocarvões por Microscopia Eletrônica de Varredura	44
5.2.3 Análise dos biocarvões por Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	48
5.2.4 Espectroscopia Raman.....	50
5.2.5 Difração de raios-X.....	53

5.3 ADSORÇÃO DO FOSFATO	56
5.3.1 Determinação da curva analítica para o fosfato	56
5.3.2 Planejamento fatorial 3^2 para a determinação de concentração e massa de biocarvão	57
5.3.3 Planejamento fatorial Box-Behnken para a avaliação da adsorção de fosfato nos biocarvões	60
5.3.4 Estudo cinético.....	65
5.3.5 Estudo de equilíbrio de adsorção	70
5.3.6 Estudo de adsorção em águas naturais	74
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78
ANEXO 1	101
ANEXO 2	104
ANEXO 3	105
ANEXO 4	111

1. INTRODUÇÃO

O fósforo (P) é um elemento indispensável para o sustento da vitalidade celular, pois é essencial para a manutenção da vida na Terra (FUKUMOTO, 2014; YUAN et al., 2021; ZHOU et al., 2022). É integrante primário do trifosfato de adenosina (ATP) que fornece energia no ciclo ATP-ADP ao metabolismo. É crítico para as membranas celulares e fosfolipídios (KRÜGER; ADAM, 2017), além de ser um importante constituinte estrutural do ácido desoxirribonucleico (DNA), que armazena a informação genética (SUH; YEE, 2011; THEOBALD et al., 2016).

O papel crucial do fósforo estende-se aos ecossistemas marinhos, de água doce, e terrestres, afinal trata-se de um nutriente vital para o crescimento e produção da flora. Uma diversidade de atividade antrópicas, como o crescimento desordenado da população e das atividades industriais, têm causado diversos problemas aos ambientes aquáticos e prejuízos aos recursos hídricos, sendo que a eutrofização desses mananciais ainda se constitui em um grande desafio (CHILDERS et al., 2011; KANG et al., 2017).

À vista disso, a execução de estratégias de remoção e recuperação de fosfato nesses corpos aquáticos eutrofizados mostra-se essencial, protegendo os recursos hídricos, podendo auxiliar nas práticas agrícolas, e postergando o esgotamento das jazidas de rochas fosfáticas (ASHLEY et al., 2011; CORDELL et al., 2009; CORDELL; WHITE, 2015).

Atualmente, algumas das alternativas existentes para a remoção e/ou recuperação do fosfato são: Phoslock™, o qual é um produto comercial produzido a partir de uma argila ionicamente modificada, constituída de mistura de bentonita e lantânio (YAMADA-FERRAZ et al., 2015; ZELLER; ALPERIN, 2021); materiais poliméricos, como quitsona, PANI e resinas (JÓZWIĄK et al., 2017); LDHs, os quais são hidróxidos duplos lamelares que se formam por meio do empilhamento de camadas de hidróxidos mistos de cátions divalentes e trivalentes que contêm ânions hidratados entre as camadas, podendo ser inorgânicos ou orgânicos (PARK et al., 2021); MOFs, redes metalôrgânicas, que são materiais porosos e uma subclasse de polímeros de coordenação (LI, M. et al., 2021); sais de ferro (KRALCHEVSKA et al. 2016); biossorventes, como a serragem (PANTANO et al., 2017); e biocarvão (JIAO et al., 2021).

O biocarvão é um material rico em carbono que pode ser obtido por meio da pirólise de biomassa em ambiente com oxigênio limitado ou sem oxigênio. Entre todas as alternativas apresenta a vantagem do seu baixo custo tanto de produção quanto da matéria-prima precursora, é um material amigável ambientalmente e possui a possibilidade de recuperação do contaminante ou poluente para posterior uso (HUANG, Z., et al., 2020).

A modificação do biocarvão tem sido explorada devido ao aumento das propriedades físico-químicas que é propiciado, além da melhora de interação entre material e contaminante ou poluente, ampliando a adsorção. Esta pode ser realizada com ácidos, bases, sais e óxidos, antes da pirólise ou após, dependendo do adsorvato de interesse. A modificação com sais/óxidos de magnésio, cálcio, alumínio, lantânio etc. aprimora a afinidade do biocarvão com o fosfato, trazendo uma otimização para o material (LOW; YEE, 2021). Por intermédio dessa possibilidade para a remoção e recuperação de fosfato de um ambiente aquático eutrofizado, tem-se a remediação dessa problemática, aliada à restauração de um elemento chave para a humanidade.

Assim, esta pesquisa contempla o estudo sobre a adsorção do fosfato em biocarvão modificado, avaliando a influência de diferentes condições de pirólise na produção do biocarvão. Ressalta-se que o estudo do biocarvão para o desenvolvimento de uma metodologia que propicie a remoção desse elemento deve ser investigada e analisada, pois a falta de fósforo terá um reflexo direto na sociedade.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 IMPORTÂNCIA DO FÓSFORO PARA A HUMANIDADE

As reservas de fósforo encontram-se na superfície terrestre na forma de rochas de fosfato, e são resultado de um intemperismo químico e lixiviação. Tais estoques, não-renováveis, estão tornando-se gradativamente esgotados devido à intensa exploração, tornando o fósforo um recurso escasso e que é frequentemente extraído de regiões com grande risco de instabilidade política, tornando-o um elemento crítico (ARNOUT; NAGELS, 2016; CHEN, M.; GHODSZAD et al., 2022; GRAEDEL, 2016; SMOL, 2019).

A escassez dos depósitos de fósforo tem reflexo da concentração geopolítica, pois 84 % das reservas mundiais, possíveis de exploração, localizam-se em apenas quatro países (Marrocos e regiões no oeste do deserto do Saara, Egito, China e Estados Unidos da América) (MACINTOSH et al., 2018; USGS, 2022).

Apesar das divergências quanto ao tempo de depleção das jazidas fosfáticas, entre 50-400 anos, de forma geral, as reservas de fósforo têm seu esgotamento estimado até o fim do século (CHOWDHURY et al., 2017; KARUNANITHI et al., 2015; REIJNDERS, 2014) e com o iminente aumento populacional, demanda-se uma alta produção de alimentos, a qual só poderá ser alcançada com o uso de fertilizantes, que possuem o fósforo em sua formulação (JORGENSEN et al., 2018).

Sem tal suprimento, torna-se impossível o sustento da alta produtividade agrícola e da subsistência de agricultores, o que coloca em risco a segurança alimentar global, afinal o fósforo é insubstituível na formulação dos fertilizantes químicos (CORDELL et al., 2011;

GLASER; LEHR, 2019; USGS, 2022). A intensificação do uso de fertilizantes químicos ocasiona a desestabilidade do fluxo natural do ciclo desse elemento químico, o qual é composto por uma série de processos biogeoquímicos (LIU et al., 2008; ROY, 2017).

Este não é um ciclo global rápido, podendo levar 1 milhão de anos para se completar, diferente das circulações de carbono (C) e nitrogênio (N), a ciclagem do elemento torna-se ainda mais difícil (PANTANO et al., 2016; ZHENG et al., 2018). Por causa da intervenção humana, não há mais um ciclo fechado estável do fluxo de fósforo e assim os depósitos mostram-se finitos, ocorrendo uma depleção das jazidas de rochas fosfáticas (KOPPELAAR; WEIKARD, 2013).

Diante da perspectiva de depleção, torna-se essencial tratar da importância do recurso, trazendo estratégias políticas, parcerias e mudanças de infraestrutura que induzam a redução do uso e consumo de fósforo e buscando uma gestão e recuperação do elemento pois, para atingir a demanda a longo prazo de fósforo a exploração atual teria que ser reduzida e o foco deveria voltar-se para a recuperação de fósforo, atingindo a recuperação e o reuso de maneira integrada (CORDELL et al., 2011).

As atividades antrópicas, além de acarretarem no esgotamento das jazidas fosfáticas, causam a eutrofização, que é um dos processos de degradação do ambiente aquático, causada majoritariamente pelo enriquecimento artificial de nutrientes, destacando-se o nitrogênio e fósforo (ANTTILA et al., 2018; BENDER et al., 2018; BICUDO et al., 2011; CHEN et al., 2019; CORRALES-GONZÁLEZ et al., 2019; DA SILVA et al., 2019; ESTEVES, 2011; FENNEL; LAURENT, 2018; HOAGLAND et al., 2002; KOREIVIENÉ et al., 2014; KOH, 2019; LIU et al., 2019; POWLEY et al., 2016; ROTT et al., 2018; SERRANO et al., 2017; TUNDISI, 2006; ZHANG et al., 2019).

Assim, há o crescimento no lançamento de fósforo em esgotos tratados e não tratados, tornando-o um poluente nos ambientes aquáticos. Anualmente, no mundo, cerca de 21 megatoneladas de fósforo de rochas fosfáticas são mineradas e cerca de 6,3 megatoneladas de fósforos chegam a atingir corpos aquáticos, solos que não agrícolas e aterros sanitários (CAKMAK et al., 2022).

Diante destes fatos, o desenvolvimento de estratégias de recuperação do fosfato, presente em excesso nos corpos aquáticos eutrofizados, para posterior aplicação agrícola é de suma importância, visando garantir tanto a segurança hídrica quanto a alimentar global (ASHLEY et al., 2011; CAPUA et al., 2022; CORDELL et al., 2009; CORDELL; WHITE, 2015; PANTANO et al., 2016).

2.2 REMEDIAÇÃO DE AMBIENTES AQUÁTICOS EUTROFIZADOS

A eutrofização é um problema primário encontrado em grande parte das águas superficiais, onde o ecossistema aquático passa da condição de oligotrófico ou mesotrófico para eutrófico ou mesmo hipereutrófico. É um processo fomentado pelo despejo de águas residuais de esgotos tratados e não-tratados, efluentes industriais e agrícolas, e o aumento na produção de alimentos e biocombustíveis (ESTEVES, 2011; PU et al., 2021; FENG et al., 2022; TUNDISI, 2006).

A eutrofização pode ser natural ou artificial. A natural é um processo lento e contínuo enquanto a eutrofização artificial é induzida pelos seres humanos, sendo um processo dinâmico que acarreta em grandes modificações qualitativas e quantitativas nas águas, nas condições químicas e físicas do meio em que ocorre e no nível de produção daquele sistema, sendo considerada uma forma de poluição (ESTEVES, 2011).

A eutrofização é resultado do crescimento excessivo de matéria orgânica, como algas, causado pelo enriquecimento de nutrientes proporcionado, em geral, pelas atividades humanas. Assim, é considerada uma das maiores mudanças na biosfera ocasionada por ações antrópicas e que afeta os recursos hídricos (LE MOAL et al., 2019; SMITH; SCHINDLER, 2009). Os ortofosfatos, espécies que estão biodisponíveis no corpo hídrico, possuem um papel significativo no desencadeamento de florações de algas e micro-organismos fotossintéticos, preferencialmente nas formas de H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} , dependendo do pH do meio. Algumas microalgas utilizam tanto fósforo nas formas inorgânicas, quanto nas formas orgânicas encontradas em ésteres para se desenvolverem, causando a contaminação dos ambientes aquáticos (BACELO et al., 2020; CAI et al., 2013).

Estes irão impedir a passagem da luz solar para os corpos hídricos, resultando na mortandade dos organismos bentônicos que, ao entrarem em processo de decomposição, consumirão o oxigênio. Em sequência, com o esgotamento de oxigênio, primariamente usado na biooxidação de matéria orgânica, ocorrerá o perecer dos peixes e outros organismos aquáticos, criando, assim, as consideradas “zonas mortas” nesses ambientes, que conterão uma alta carga orgânica (CADONÁ et al., 2018; CHARLTON et al., 2018).

Além disso, reservatórios e lagos de regiões com áreas predominantemente agrícolas têm uma maior tendência em sofrer eutrofização, pois há um uso excessivo de fertilizantes fosfatados que, de forma geral, atingem o ambiente aquático por escoamento superficial (CARPENTER, 2008). Esta degradação das águas provoca um desafio no manejo e gerenciamento de recursos hídricos, além das perdas ambientais, sociais e econômicas (HOAGLAND et al., 2002; KOREIVIENĖ et al., 2014; LI et al., 2012; PAERL, 2009; VON SPERLING, 2008). O aporte de fósforo e nitrogênio acentua a eutrofização,

pois resultam em mudanças marcantes na estequiometria dos nutrientes de ambientes aquáticos. As diferenças entre seus processos biogeoquímicos, que controlam seus ciclos e suas transferências, faz com que a retenção de nitrogênio seja menor que a de fósforo (BEUSEN et al., 2016; SHAO et al., 2022).

Tanto a eutrofização generalizada das águas, quanto a escassez das jazidas de fósforo nas próximas décadas, sugere que a humanidade pode ter cruzado os limites para a extração e uso desse importante elemento químico. Assim a remoção, “reciclagem”, e controle do fosfato em águas, é um importante problema a ser solucionado no gerenciamento do meio ambiente (CARPENTER; BENNETT, 2011). Para diminuir a perda, permanente, de fósforo disponível, estuda-se a recuperação de diferentes formas de fosfato por meio de técnicas que utilizam resíduos provindos da produção de fertilizantes, atividades agrícolas, atividades industriais e afins (BUTUSOV; JERNELÖV, 2013).

Bacelo et al. (2020) fizeram um levantamento dos níveis de fosfato provindos de diferentes fontes: esgoto doméstico (5-20 mg L⁻¹), urina (470-1070 mg L⁻¹), efluente de tratamento secundário (5-10 mg L⁻¹), sobrenadante do digestor de tratamento de esgoto (20-400 mg L⁻¹), águas residuais da criação de suínos (100-987 mg L⁻¹), águas residuais avícolas (23-50 mg L⁻¹), águas residuais de abatedouros de bovinos (25-200 mg L⁻¹), águas residuais de indústria de conservas de peixe (13-47 mg L⁻¹), leite permeado da indústria de laticínios (350-450 mg L⁻¹), águas residuais de vinícolas (3-188 mg L⁻¹), águas residuais da indústria de fertilizantes (24 mg L⁻¹), efluentes da indústria têxtil (0-15 mg L⁻¹), águas residuais da indústria de papel e celulose (0,6-5,8 mg L⁻¹), fosfogesso lixiviado (5127 mg L⁻¹) e águas residuais da indústria de processos anodizados (620-5069 mg L⁻¹). Bacelo et al. (2020) ressaltaram que a recuperação e reuso do fosfato (e nitrogênio) dessas fontes pode ser alcançada pela separação deste de elementos indesejáveis, como metais potencialmente tóxicos, sais, microrganismos patogênicos, antibióticos e hormônios.

Diversos métodos e materiais podem ser usados na remoção e/ou recuperação do fosfato de sistemas aquáticos eutrofizados, dentre eles estão a utilização de sais de ferro ou alumínio, nitrato de cálcio, *Phoslock*TM (produto comercial produzido a partir de uma argila iônica modificada, constituída de mistura de bentonita e lantânio), biossorventes e biocarvão (ANTUNES et al., 2022; COOKE et al., 1993; EGEMOSE et al., 2010; KRALCHEVSKA et al., 2016; KUROKI et al., 2014; LOGANATHAN et al., 2014; PANTANO et al., 2017; PANTANO et al., 2019; PANTANO et al., 2021; WILFERT et al., 2015; YAMADA-FERRAZ et al., 2015).

2.3 BIOCARVÃO

Biocarvão é um material amorfo, estável, poroso, de baixa densidade de carbono oriundo da carbonização de biomassa. Os biocarvões possuem propriedades multifuncionais que os tornam adsorventes promissores para a remediação de contaminantes inorgânicos e orgânicos do solo e de águas, afinal possuem sítios ativos adsorptivos, estabilidade, regenerabilidade, eficácia na remoção, disponibilidade e baixo impacto ambiental (HASSAN et al., 2020).

O uso do biocarvão para adsorção e remoção do fosfato vem sendo objeto de estudo como uma alternativa eficiente para esta problemática (HUANG, Z., et al., 2020; LIU et al., 2019; ZHU et al., 2018). A eficácia e o propósito do biocarvão depende da matéria-prima precursora que será utilizada.

A biomassa é formada por matéria orgânica tendo sua origem da biomassa terrestre (árvores, colheitas, vegetais e frutas), biomassa aquática (plantas aquáticas e algas), resíduo municipal (lodo de esgoto, gás de aterro e resíduos sólidos urbanos), resíduo de agricultura (pecuária, estrume, resíduo de culturas agrícolas) e resíduos industriais (NZIHOU, 2020).

Alguns resíduos são mais estimáveis que outros, devido ao controle de determinadas organizações. Em 2019, a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO, sigla do inglês *Food Agriculture Organization of the United Nations*) estimou que entre toda a produção de agricultura, 14 % se davam na forma de resíduos. Algumas produções geram mais resíduos do que outras, como a cana-de-açúcar, onde uma tonelada moída gera cerca de 250-280 kg de bagaço. No Brasil, estima-se que para 2022/2023 a produção de cana-de-açúcar seja de 596 milhões de toneladas, gerando-se assim uma média de 167 milhões de kg produzidos de bagaço sem uso imediato (BONASSA et al., 2015; CONAB, 2022). Outra biomassa muito utilizada é a casca de arroz. Estima-se que, em 2022, a produção de arroz no mundo seja de 519,5 milhões de toneladas e, geralmente, tem-se 20 % de resíduo de casca, totalizando 103,9 milhões de toneladas de resíduo em apenas um ano. No Brasil, presume-se que a produção de arroz seja de 10,5 milhões de toneladas, totalizando 2,1 milhões de toneladas de resíduo em apenas um ano (CONAB, 2022; FAO, 2022).

Com relação aos resíduos municipais, no Brasil, de acordo com o último relatório da Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (Abrelpe) de 2019, foram produzidas 82 milhões de toneladas de RSU, cuja coleta e destinação correta chegou a 76 milhões de toneladas (ABRELPE, 2021).

As biomassas terrestres são mais difíceis de estimar a produção residual, pois dependem da demanda da região em que são plantadas, produzidas e/ou processadas.

Elas se dividem em plantações florestais, subprodutos e resíduos industriais de madeira processada (como serragem, aparas de madeira e pó de moagem), e madeira de construção e demolição usada, sendo a estimativa de resíduo facilitada por região e categoria de biomassa terrestre (FAO, 2022; FIORINESCHI et al., 2020).

Em suma, as biomassas possuem grande importância para a matriz energética, podendo ser utilizadas para a produção de biocarvão, biogás e bio-óleo, sendo vantajosas devido a sua abundância. Para a produção de biocarvão percebe-se uma variedade de biomassas utilizadas como: algas, fungos, palha de trigo, de gergelim, de arroz etc., diferentes tipos de resíduo de diferentes madeiras, como serragem, lascas, pó, entre muitas outras biomassas (DUGDUG et al., 2018; HUANG Z. et al., 2020; JACK et al., 2019; LIU et al., 2019a; OGinni et al., 2020; PARK et al., 2015; SANTOS et al., 2019).

Ao contrário dos combustíveis fósseis, a biomassa é considerada renovável, sendo de grande interesse para seu uso como fonte de energia (BASU, 2018; KEMAUSUOR et al., 2014; RAFIQUE et al., 2020). Ao reaproveitar a biomassa, contribui-se com a preservação ambiental pois impede-se o acúmulo de resíduos, agrega-se valor econômico à um resíduo, viabiliza-se o crescimento da produção agrícola, favorece melhores condições de saúde e contribui para o controle da poluição ocasionada pela disposição incorreta de resíduos (BRASSARD et al., 2019).

Para a conversão da biomassa, faz-se o uso de métodos bioquímicos (digestão anaeróbica, fermentação de etanol e butanol e fermentação de gases de síntese), ou termoquímicos (torrefação, gaseificação, combustão, fluido supercrítico, liquefação e pirólise) (NANDA et al., 2013). Utilizando os processos termoquímicos obtêm-se produtos carbonáceos, como o biocarvão. Este é preparado a partir da decomposição térmica de materiais orgânicos em ambientes que proporcionam a ausência ou limitação da presença de oxigênio (EDUAH et al., 2019; ZHANG et al., 2015).

Por causa desses processos, o biocarvão possui um alto teor de grupos aromáticos estáveis, além de apresentar vantagens como a sua grande área superficial, estabilidade a longo prazo, e alto volume de poros (AJMAL et al., 2020; XIONG et al., 2020). A grande área superficial proporciona o uso deste material na adsorção com fins de remediação, podendo ser utilizado para a remoção de elementos como nitrogênio, potássio e fósforo, como também elementos traços (MOHUBEDU et al., 2018; WANG et al., 2019).

As características da biomassa e as condições do processo de pirólise, tais como, taxa de aquecimento, temperatura, tempo de residência e tipo de reator são responsáveis pelas diferenças nas propriedades físicas e químicas do biocarvão (OCAMPO BATLLE et al., 2020; VEIGA et al., 2021; YADAV et al., 2016), as quais propiciam que o mesmo possua um amplo espectro de aplicações, tais como, agente mitigante de emissões de gases, condicionador orgânico, retentor de água em solos, construção de sensores, adsorção de

metais e compostos orgânicos e adsorção de fosfato (BATISTA, 2018; DOUMER et al., 2018; DUGDUG et al., 2018; FIGUEREDO et al., 2017; GLASER; LEHR, 2019; GONÇALVES et al., 2020; JESUS et al., 2019; KALINKE et al., 2019; LIU et al., 2019; MATOS et al., 2021; MELO et al., 2015; MURAD et al., 2022; PENIDO et al., 2019; RIBAS et al., 2019; SILVESTRI et al., 2019; YADAV et al., 2022).

Com o intuito de otimizar as propriedades do biocarvão, pode-se modificá-lo por meio diferentes métodos que devem ser escolhidos de acordo com o propósito desejado, fazendo com que a gama de aplicabilidades aumente, tornando-o um promissor material para diferentes finalidades.

2.4.1 Biocarvão Modificado

O biocarvão modificado é formado por meio de uma modificação por gás, ácido, base e sal que pode ocorrer antes ou depois da produção do biocarvão, trazendo uma melhora nas propriedades, como aumento da área superficial, estrutura de poros e funcionalidade, apresentando uma melhor capacidade de adsorção (PANWAR; PAWAR, 2020; YE et al., 2019).

A eficiência de adsorção é otimizada com a modificação, afinal irá aumentar o número de locais ativos na superfície, que serão ofertados por grupos oxigenados como os carboxílicos e fenólicos, possuindo uma afinidade elevada desses grupos que se encontram na superfície com inorgânicos e orgânicos (HADJITTOFI et al., 2014).

A modificação é uma maneira para melhorar a estrutura porosa do material carbonáceo pois, com uma alta área superficial específica, uma distribuição de tamanho de poros e um volume de total de poros considerável, aperfeiçoa-se a adsorção de diversas espécies e ou compostos que possam estar em diferentes tamanhos (SIZMUR et al., 2017).

Assim, para aumentar a capacidade de adsorção, a área superficial, porosidade e funcionalidade podem ser manipuladas pela modificação de biocarvão. O material modificado tem maior capacidade de troca iônica e mais grupos funcionais de superfície, e a superfície otimizada é benéfica para melhora da capacidade de adsorção (SIZMUR et al., 2017; YE et al., 2019).

Os métodos de modificação são divididos em modificação física, química e técnicas de impregnação. A fração de poros e a distribuição do tamanho dos poros do biocarvão modificado varia de acordo com o tipo e quantidade de biomassa e de agente modificador (CHA et al., 2016).

Na ativação química, o biocarvão é dopado com um agente químico e os microporos são formados subsequentemente por desidratação e oxidação; A ativação física costuma ser realizada com vapor em determinada pressão. Os poros são formados no processo de

ativação por vapor, resultando em monóxido de carbono e dióxido de carbono (CHA et al., 2016; LEE et al., 2018).

Recentemente tem-se aumentado o interesse por biocarvão modificado com óxidos metálicos como MnO, ZnO, CaO, FeO, e sais metálicos como AlCl₃, LaCl₃, MgCl₂, FeCl₃, CaCl₂, para atingir o objetivo de aumentar a capacidade de adsorção para íons negativos, como o fosfato (PANWAR; PAWAR, 2020; YADAV et al., 2022).

2.4.2 Biomassa de serragem

Os principais fatores que influenciam as propriedades dos biocarvões são a escolha da biomassa e a temperatura de pirólise (OCAMPO BATLLE et al., 2020). A serragem de pinus está presente em grande quantidade como resíduo industrial na região do Paraná. Os plantios de pinus estão concentrados na região sul, com praticamente 87 % dos plantios, onde o Paraná é o principal produtor. Com relação às outras espécies, o estado de Mato Grosso tem seu destaque com plantação de teca, os estados do Rio Grande do Sul e Roraima com a plantação de acácia e o estado do Mato Grosso do Sul com a plantação de seringueira. No Brasil, estima-se que, dos 7,83 milhões de hectares de florestas plantadas, 1,6 milhão são formadas de madeira de pinus, tendo destaque para o Paraná com 42 %, Santa Catarina com 34 %, Rio Grande do Sul com 12 % e São Paulo com 8 % (IBÁ, 2020).

Nas fábricas, onde ocorre uma geração significativa de resíduos dessa madeira, gera-se um grande problema ambiental, afinal estima-se que a quantidade gerada seja equivalente a 50 % do volume total processado, ou seja, se 100 toneladas de celulose são produzidas, também ocorre a produção de 50 toneladas de resíduos (FAGUNDES, 2003).

De acordo com o último relatório anual do Indústria Brasileira de Árvores (IBÁ, 2020) 66,6 % de toneladas de resíduos industriais se dão na forma de serragem, trazendo uma problemática na gestão e destinação desse material. Trombetta (2010) destaca o risco do armazenamento de resíduos de serragem, pois há a ocupação de grandes volumes de depósitos e riscos de incêndio. No Brasil, 620 mil toneladas de serragem são geradas por ano, mostrando a necessidade de fazer-se o uso desse material.

Assim esses resíduos podem gerar problemas ambientais caso não ocorra seu aproveitamento ou reciclagem adequada. Realizar o aproveitamento de resíduos da madeira possui uma grande contribuição para a racionalização de recursos florestais, pois a reutilização irá propiciar possibilidades socioeconômicas para as empresas que busquem gerenciar os resíduos de maneira apropriada (SILVA et al., 2017).

Os resíduos sólidos como serragem, pó de moagem e aparas de madeira cortada, e combustíveis líquidos, como lixívia negra e lamas (EPHRAIM et al., 2020) podem passar

por processos de conversão, como a pirólise, e serem transformados em bioprodutos (FIORINESCHI et al., 2020; KARINKANTA et al., 2018).

A serragem é uma biomassa de origem vegetal, esta é formada por hemicelulose, celulose, lignina, extrativos (gorduras, terpenos, ácidos resinosos etc.) e materiais inorgânicos (NZIHOU, 2020). A celulose é um tipo de polímero de glucose arranjada em cadeias longas conectadas por ligações β -glicosídicas com uma estrutura bem ordenada, e é o principal componente da parede celular da fibra consistindo, em média, 40 % de toda a biomassa (SHAABAN et al., 2014).

As longas cadeias da celulose são ligadas entre si por uma longa rede de ligações de hidrogênios. Os grupos dessas cadeias de celulose podem se torcer para construir as unidades básicas de uma variedade de fibras complexas. As ligações fornecem a celulose uma estrutura que é rígida e insolúvel para água e solventes orgânicos. A degradação da celulose ocorre entre 240-400 °C, produzindo anidrocélulose e levoglucosano (BATISTA, 2018; MOHAN et al., 2006).

A hemicelulose é um polissacarídeo que consiste em cadeias de açúcar com longos arranjos ramificados, como galactose, pentose, manose, arabinose etc. Ela possui uma natureza amorfa e geralmente encontra-se intercalada em microfibrilas de celulose, o que resulta em uma elasticidade. Tanto a celulose quanto a hemicelulose são cercadas pela lignina para fornecer proteção às cadeias. As biomassas costumam ter entre 25-35% de hemicelulose e suas variações estruturais irão ocorrer em sua cadeia lateral devido a ela. Ela irá se decompor entre 200-315 °C (DHYANI; BHASKAR, 2018; SHAABAN et al., 2014).

A lignina é um polímero fenólico aromático, tridimensional e reticulado que consiste em uma variedade aleatória de unidades de fenilpropano substituídas por "hidroxila" e "metoxi" de ligações diferentes. Estes monômeros do fenilpropano podem ser categorizados como unidades de guaiacila, de siringila e de p-hidroxifenila. A lignina encontra-se presente na camada externa das fibras, concedendo a rigidez estrutural e mantendo as fibras de polissacarídeos juntas. A porcentagem de lignina pode variar de 16 % a 40 %, dependendo da madeira de origem. A lignina irá se decompor em uma faixa abrangente de temperatura, entre 180 a 900 °C (DHYANI; BHASKAR, 2018; LI, C. et al., 2021).

Gupta & Mondal (2021) verificaram que a serragem possui pouca constituição de hemicelulose (12,9 %), alta composição de celulose (51,1 %) e lignina moderada (24,7 %). Altos valores de composição de celulose na serragem resultam na vantagem de maior porcentagem de bio-óleo gerado, e composição moderada de lignina é melhor para o aumento do rendimento de biocarvão gerado no processo de pirólise.

Muitos estudos trazem o uso da biomassa na adsorção de contaminantes ou poluentes (AMIN et al., 2017; BAYRAMOGLU et al., 2018; MÓDENES et al., 2016;

MÓDENES et al., 2017; NURCHI et al., 2019; PANTANO, 2016; PANTANO, et al., 2017; PANTANO, et al., 2019; PANTANO, et al., 2021; RODRÍGUEZ-ESCALES; SANCHEZ-VILA, 2020; SMYATSKAYA et al., 2018, SMYATSKAYA et al., 2020), pois ao utilizar-se a biomassa para esse propósito, tem-se vantagens como uma abundante disponibilidade do biossorvente, o seu uso costuma ser benéfico ao meio ambiente e há uma boa relação custo-benefício (LI et al., 2017).

Todavia, o uso da biomassa *in natura* não apresenta bons resultados para adsorção de fosfato. Dessa forma ao transformar esse resíduo em biocarvão tem-se um aumento na sua potencialidade de adsorção, ocorrendo uma melhora em suas propriedades, como aumento na quantidade e no volume de poros, maior área superficial e aumento dos grupos funcionais (AJMAL et al., 2020; POGORZELSKI et al., 2020; XIONG et al., 2020).

2.5 PIRÓLISE

Os processos que envolvem a pirólise da biomassa são realizados à pressão atmosférica, e temperaturas que variam de 300 a 900 °C. Dependendo das condições aplicadas ao processo, e de acordo com a taxa de aquecimento na qual a biomassa atinge a temperatura final de pirólise, esta pode ser classificada como: rápida, lenta ou gaseificação (ANSARI et al., 2018; VENDERBOSCH; PRINS, 2010).

O biocarvão é o principal produto da pirólise lenta, onde a biomassa é aquecida em temperaturas menores, geralmente abaixo de 400 °C, usando tempos de residência curtos, que proporciona a produção de partículas grandes. Os produtos sólidos da pirólise lenta caracterizam-se por uma melhora em suas propriedades e uma boa moagem, já os produtos líquidos (bio-óleos) e gasosos (biogás) dão-se em uma pequena fração, sendo necessário outro tipo de pirólise caso sejam o interesse principal (ALBALASMEH et al., 2020; DAS et al., 2021; HU et al., 2018).

Os processos de pirólise rápida caracterizam-se por temperaturas moderadas e um curto tempo de residência no forno, resultando em uma maior quantidade de líquidos como produtos. Para processos de pirólise com temperaturas maiores e altas taxas de aquecimento, podem ocorrer reações químicas que favorecem a fragmentação e despolimerização da biomassa, gerando compostos primários que diminuem a produção do biocarvão (TRIPATHI; GANESAN, 2016).

O processo de gaseificação é ideal quando se tem como interesse um maior rendimento de combustíveis gasosos, onde se realiza a queima da biomassa em altas temperaturas e longos tempos de residência (HE et al., 2019; RONSSE et al., 2015).

He et al. (2019) ressaltam a importância de monitorar a temperatura de pirólise para biomassa enriquecida com metal, sendo um parâmetro significativo na influência da

distribuição do metal nas frações finais. Temperaturas baixas de pirólise ajudam a acumular e imobilizar o metal no biocarvão, já temperaturas altas contribuem para sua distribuição nas frações líquidas e voláteis.

Constata-se, assim, que os três principais produtos formados a partir da pirólise são: (a) gases não condensáveis de baixa massa molecular, como monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), benzeno (C₆H₆), etileno (C₂H₄) e acetileno (C₂H₂); (b) biocarvão sólido, com carbono em abundância e contendo resíduos minerais; (c) produtos líquidos condensáveis, os quais formam os bio-óleos (DI STASI et al., 2019; TAN et al., 2018; TSAI, 2017).

A biomassa consiste principalmente de celulose, hemicelulose e lignina. Ao iniciar-se o processo de pirólise, ocorre a secagem da biomassa, entre 180 a 200 °C, onde a biomassa irá absorver o calor e liberar a umidade como vapor. A decomposição térmica da hemicelulose começa a partir de 180 °C, juntamente com a decomposição parcial da celulose e lignina, e iniciando o processo de produção de biocarvão e liberação de gases como monóxido de carbono e dióxido de carbono (HU et al., 2018).

A degradação de celulose ocorre entre 300 e 370 °C, produzindo grandes quantidades de CO, CO₂, H₂, e CH₄, além disso nessa faixa de temperatura tem-se um maior rendimento de biocarvão. Acima dessa temperatura, tem-se a degradação completa da lignina, resultando na formação de alcatrão (líquido e gasoso) e hidrocarbonetos (SCHULTZ, 2016), e o rendimento do biocarvão sólido diminui devido a rápida desidrogenação, gaseificação e condensação, formando produtos voláteis (LI; CHEN, 2018). Quanto maior a temperatura, mais facilmente os compostos aromáticos irão se decompor em moléculas menores, assim a aromaticidade também diminui (GUI et al., 2020).

As vantagens de se utilizar a pirólise lenta, quando comparada aos outros tipos de pirólise, e até mesmo a diferentes processos, como a carbonização hidrotermal, em que a biomassa não é seca, se dá pela maior área superficial e porosidade com grupos funcionais oxigenados e aromáticos na superfície, possuindo uma grande potencialidade para a adsorção de contaminantes e/ou poluente em águas (KAMBO; DUTTA, 2015).

Diversos fatores influenciam nas propriedades do biocarvão durante a pirólise de biomassa, dentre eles têm-se: a transferência de massa; a transferência de calor induzida pelas variadas taxas de aquecimento e pela temperatura de pirólise; e a atmosfera de reação (ANSARI et al., 2018).

A eficiência e quebra de ligações químicas são determinadas pela temperatura de pirólise. Por conseguinte, as reações que acontecem durante a pirólise são diferentes em temperaturas distintas, resultando em configurações estruturais diferenciadas nos biocarvões gerados (ZHANG et al., 2020). Desta forma, torna-se importante examinar o

efeito da temperatura no desempenho de adsorção de biocarvões, para o emprego destes materiais em experimentos de adsorção (YANG et al., 2019).

2.6 ADSORÇÃO

A escolha do tipo de pirólise tem efeito direto sobre as propriedades de adsorção do biocarvão. A adsorção ocorre quando certas substâncias se concentram na superfície de determinados materiais, possibilitando a separação dos componentes da matriz de origem. Além disso, de acordo com a natureza das forças que estarão envolvidas, pode ser classificada entre adsorção química e física, havendo mecanismos de troca iônica, atração eletrostática e precipitação superficial (BRAGHIROLI et al., 2018; NASCIMENTO et al., 2014; SIZMUR et al., 2017).

A quimissorção irá ocorrer, principalmente, na superfície do biocarvão, onde grupos, como os fenólicos, podem trocar ou partilhar elétrons com o adsorvato, resultando em uma reação química. Os grupos funcionais realizam a capacidade de troca catiônica (CTC) do biocarvão, que possui a interferência do tipo de biomassa e temperatura de pirólise escolhida (MUKOME et al., 2013). Já fisissorção é atribuída às forças de Van der Waals, onde a interação irá ocorrer entre íons carregados positivamente e a nuvem deslocalizada de elétrons associada com os grupos aromáticos na superfície do biocarvão, similar às forças de coesão molecular (HARVEY et al., 2011).

Zhang et al. (2015) investigaram que os biocarvões de palha de trigo e lignosulfonato produzidos a 200 °C apresentavam uma aparência plana e regular, enquanto aqueles que foram produzidos com a temperatura entre 400-600 °C apresentavam formação de poros com um aumento na área superficial específica, acarretando em maior adsorção. Este aumento foi observado também por Antunes et al. (2017), que prepararam biocarvões de biosólidos de argila com variações de temperatura entre 300 a 800 °C. Puderam verificar que a adsorção do fosfato aumentou com a elevação da temperatura dado pelo aumento da área superficial específica, a qual é das variáveis chave na adsorção.

Oginni et al. (2020) realizaram experimentos com o biocarvão provindo de biomassa lenhosa modificado com óxido de magnésio, MgO, para aumentar sua capacidade de adsorção. Para os biocarvões sem modificação, a capacidade máxima de adsorção foi de 2,78 mg g⁻¹, enquanto para os biocarvões modificados a capacidade máxima de adsorção foi de 29,22 mg g⁻¹. Assim mostra-se que os biocarvões modificados também são eficazes para melhorar a capacidade de adsorção de fosfato na solução aquosa.

Até mesmo a biomassa tem influência na adsorção, como sugere Park et al. (2015), ao mostrarem que certas matérias-primas ocasionam uma grande carga superficial

negativa, baixando a capacidade de adsorção do fosfato, verificando que a modificação do biocarvão contribui para a adsorção de ânions, pois trará um caráter positivo para a carga superficial do biocarvão.

Diante de todos esses fatores, percebe-se a necessidade de realizar um planejamento experimental acerca dos parâmetros que irão afetar a capacidade de adsorção do biocarvão, fornecendo uma maneira de melhorar seu desempenho em relação ao fosfato e outras espécies de interesse.

2.7 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL MULTIVARIADO

Como visto, a morfologia e características do biocarvão são amplamente influenciadas pelos diversos parâmetros empregados na produção do material, tais como temperatura, taxa de aquecimento, tempo de residência no forno, tipo de modificação etc. Desta forma, pode-se utilizar de técnicas como planejamento experimental e análise multivariada para avaliar as variáveis empregadas na produção do biocarvão, e melhor compreender os fenômenos envolvidos na sua formação. Quando se possui um experimento bem planejado, reduz-se o tempo do processo, o custo operacional, a variação, e melhora a concordância e o rendimento.

O planejamento experimental multivariado é um procedimento onde alterações são realizadas propositalmente nas variáveis de entrada de um sistema para que se possa analisar os impactos destas alterações na variável de resposta. Dentre as vantagens de se realizar um planejamento experimental multivariado encontram-se a diminuição do número de ensaios, estudos de efeitos de interação entre diferentes variáveis e confiabilidade dos resultados (CUNICO et al., 2018; HAIR et al., 2009; LIU, 2020). Fornecendo, desse modo, uma compreensão sobre a atuação das variáveis e quais podem realmente causar impacto (SILVEIRA, 2003; MÜLLER et al., 2020).

Além das vantagens supracitadas, em planejamento experimentais multivariados é possível determinar o impacto que cada efeito gera sobre o resultado esperado para o experimento, ou seja, é possível desenvolver um modelo matemático o qual descreverá uma resposta de interesse, utilizando o mínimo possível de experimentos, resultando em uma economia, e eficiência no processo experimental, e objetividade científica nas conclusões (JAMSHIDNEZHAD, 2015).

Como forma de otimização de um processo e desenvolvimento de modelos matemáticos, as técnicas de superfície de resposta mostram-se ferramentas extremamente úteis, principalmente quando não se conhece a relação exata entre os fatores, podendo-se explorar a determinação das condições ótimas para se aplicar no

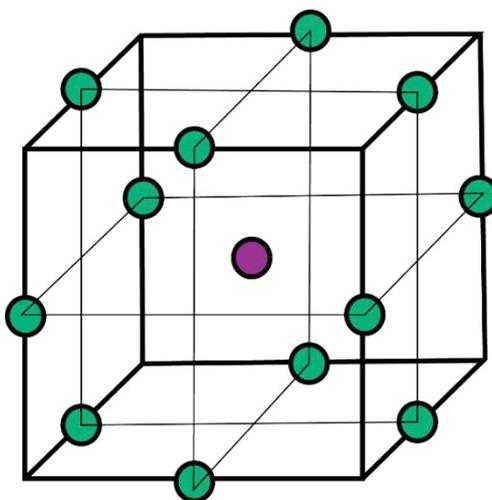
sistema, além de se entender a sensibilidade da variável resposta ao mudar os níveis dos fatores que são de interesse (MÜLLER et al., 2020).

Para o emprego das superfícies de resposta, é necessário utilizar planejamentos experimentais que gerem uma quantidade de experimentos mínimos para sua modelagem matemática. Dentre os diferentes métodos de planejamento, incluem o planejamento tipo Box-Behnken, Composto Central, Doehlert, entre outros, que podem ser utilizados para otimizar as condições de preparo do material desejado (GUPTA; MONDAL, 2019; LARANJA et al., 2022).

2.7.1 Planejamento experimental tipo Box-Behnken

Os experimentos de Box-Behnken caracterizam-se por serem uma classe de experimentos rotacionais de segunda ordem baseados em planejamentos fatoriais de três níveis, onde seus pontos experimentais são distribuídos de maneira equidistante do ponto central (FERREIRA et al., 2007; LIU, 2020). Ao compará-los a um planejamento Composto Central, que é o mais usual, o Box-Behnken gera 13 pontos experimentais, para avaliar três variáveis, e 10 coeficientes num todo, já o Composto Central irá apresentar 15 pontos experimentais, mesmo gerando um número igual de coeficientes, fazendo com que a eficiência do sistema seja reduzida ao aplicar-se a razão coeficientes/número de experimentos (GOMES, 2013). A Figura 1 apresenta o modelo de Box-Behnken.

Figura 1 - Representação do planejamento experimental tipo Box-Behnken.



Fonte: Autora, 2022.

Assim, o Box-Behnken se sobressai pois costuma ter menos ensaios, mesmo possuindo o mesmo número de fatores e acaba atingindo o mesmo objetivo. Além disso, outra vantagem desse planejamento é que não contém combinações onde todos os fatores

estejam, ao mesmo tempo, nos níveis mais alto ou mais baixo, sendo úteis para evitar experimentos feitos sob condições extremas, os quais podem gerar resultados insatisfatórios. Entretanto, a não investigação das condições experimentais extremas podem atuar como uma desvantagem, dependendo da finalidade e especificidades do experimento (FERREIRA et al., 2007).

A aplicação do planejamento Box-Behnken para o estudo do biocarvão para a adsorção tem sido bem explorada nos últimos anos (AKAY, 2021; BEAKOU et al., 2017; FAN et al., 2019; HERATH et al., 2019; JEGAN et al., 2021; REZAEI et al., 2022; TEMEL et al., 2018), em contrapartida, para a adsorção de fosfato há poucos estudos.

Jung et al. (2016) analisaram o uso de biocarvão modificado para a adsorção do fosfato utilizando o planejamento de Box-Behnken e constataram que, por meio desse planejamento, obteve-se as capacidades de adsorção máxima acima das constatadas na literatura, corroborando que ao se fazer um planejamento experimental como o Box-Behnken há uma melhor exploração e otimização dos dados, fornecendo um resultado mais ideal ao trabalho.

O planejamento experimental do tipo Box-Behnken pode avaliar a influência da taxa de aquecimento, temperatura e tempo de residência do forno na produção dos biocarvões e conseqüentemente adsorção do fosfato. Os biocarvões formados podem desenvolver propriedades diferentes, influenciando diretamente em suas capacidades de adsorção. As taxas de aquecimento mais baixas fazem com que os produtos de pirólise tenham tempo suficiente para se difundir das partículas, enquanto em taxas de aquecimento maiores, o tempo para os voláteis serem liberados é significativamente menor, acarretando em um acúmulo de voláteis entre e dentro das partículas do biocarvão e isso ocasiona um aumento nos depósitos de carbono bloqueando as entradas dos poros (ANGIN, 2013; CHEN, D. et al., 2016).

A temperatura de pirólise está significativamente correlacionada ao rendimento do biocarvão, pH, carbono fixo, e área superficial, tendo uma relação positiva com pH, estrutura microporosa, área superficial, carbono fixo e conteúdo de cinzas, enquanto possui uma relação negativa com o rendimento, o tamanho comum de poros, grupos funcionais, voláteis, e conteúdo de oxigênio e hidrogênio (ZHAO et al., 2018).

Em pirólises realizadas em menores temperaturas, a superfície encontrada no biocarvão é mais alifática devido as alquilas e grupos funcionais que contêm oxigênio. Entretanto com o aumento de temperatura, a estrutura aromática domina devido a desidroxilação e volatilização resultando na formação de uma estrutura condensada e na diminuição da polaridade do biocarvão (SHAABAN et al., 2014).

Wei et al. (2019) observaram que o rendimento do biocarvão diminuiu com o aumento de temperatura, mas o conteúdo de cinzas e o pH do biocarvão aumentaram com

a temperatura. Além disso, a porcentagem de carbono aumentou nas amostras de biocarvão, porém o conteúdo de hidrogênio e oxigênio diminuiu. Os autores também puderam analisar que a polaridade diminuiu, refletindo a redução na concentração de grupos funcionais polares com o aumento da temperatura de pirólise.

Dessa forma, a importância do estudo da relação de diferentes temperaturas na formação do biocarvão destaca-se, afinal cada faixa de temperatura irá formar um produto com características diferentes e próprias, mostrando que a temperatura final de pirólise é uma das principais variáveis a serem analisadas.

O aumento do tempo de residência ocasiona um aumento no conteúdo de carbono e diminui o de hidrogênio (SOLAR et al., 2016). Alguns estudos apontam que o efeito de mudar o tempo de residência no forno é dominado por parâmetros como temperatura final e taxa de aquecimento, tendo efeito sobre o biocarvão como diminuição de rendimento com o aumento do tempo de residência (CAO et al., 2018), mas este efeito depende ainda mais dos outros parâmetros escolhidos para a produção (TRIPATHI; GANESAN, 2016; ZHAO et al., 2018).

O tempo de residência na temperatura final de pirólise no forno tem um papel crítico no grau de carbonização do biocarvão, principalmente em temperaturas mais baixas. Ao aumentar o tempo de residência em intervalos menores, tem-se um aumento significativo na estabilidade do biocarvão produzido em 350 °C e com o aumento de temperatura, observa-se que não houve efeito expressivo do tempo de residência (CROSS; SOHI, 2013), mostrando que deve haver uma sinergia entre temperatura final de pirólise e tempo de residência para conquistar um biocarvão completamente carbonizado e com alta estabilidade (LENG; HUANG, 2018).

Wang, Z. et al., (2019) analisaram que a área superficial do biocarvão diminuiu com o aumento do tempo de residência de 90 minutos para 150 minutos. Isto mostra que prolongar o tempo de residência no forno pode acarretar no colapso da estrutura porosa, o que leva a diminuição da área superficial dos biocarvões. O volume de poros mostrou a mesma tendência.

Diante do exposto, comprova-se a importância da aplicação de planejamentos experimentais para que o processo de produção de biocarvão para a adsorção do fosfato seja otimizado, fornecendo assim, resultados mais satisfatórios e garantindo um estudo completo acerca dos diferentes parâmetros que podem influenciar no processo e que são cruciais para o aprimoramento do experimento.

3. OBJETIVOS

Este trabalho propôs como principal objetivo avaliar a produção de biocarvões de serragem, modificados com cálcio, visando o desenvolvimento de um material para remoção de fosfato de ambientes aquáticos eutrofizados, com perspectiva de futura aplicação para fins de fertilização agrícola.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir diferentes biocarvões modificados com cloreto de cálcio usando um forno tubular;
- Avaliar a influência dos parâmetros de pirólise como, a temperatura, a taxa de aquecimento e o tempo de residência no forno;
- Avaliar a capacidade de adsorção de fosfato, em solução aquosa, pelos biocarvões;
- Caracterizar a biomassa (serragem) e os biocarvões por meio das técnicas de infravermelho com transformada de Fourier, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X e método BET;
- Realizar testes preliminares para avaliar a adsorção de fosfato usando amostras de águas naturais de um lago e de um rio.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

A água utilizada para o preparo de soluções foi obtida por meio de um equipamento de osmose reversa da marca Quimis, modelo Q342-210, sendo purificada utilizando um equipamento da marca Millipore (Simplicity UV) a fim de obter água ultrapura (resistividade superior a 18 M Ω cm). Os reagentes usados foram dihidrogenofosfato de potássio (Sigma-Aldrich > 99 %), cloreto de cálcio (Êxodo Científica > 99 %), molibdato de amônio (Neon), tartarato misto de antimônio e potássio (Vetec > 98 %), ácido ascórbico (Sigma-Aldrich > 99 %) e ácido sulfúrico (Alphatec 95-99 %).

4.2 EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados foram uma balança analítica marca Gehaka (AG200), uma estufa Gehaka (G3), um moinho de facas da marca Willey Fortinox (Star FT-50), uma mesa agitadora MLW (Thys2), uma centrífuga da marca Cientec (CT6000), uma bomba à

vácuo da marca Labstore (Eco029), um forno cilíndrico EDG Equipamentos (FT-HI/40), um espectrofotômetro Shimadzu UV (2401 PC) e micropipetas ajustáveis Eppendorf.

4.3 PRODUÇÃO DOS BIOCARVÕES MODIFICADOS

A serragem, proveniente da árvore Pinus, foi coletada em uma madeireira localizada na cidade de Curitiba e levada para o laboratório, onde foi seca em estufa a 100 °C por 24 h para eliminação da água e armazenada. Para a produção dos biocarvões, triturou-se a biomassa seca em um moinho de facas do tipo Willey. A biomassa moída passou em peneira (Bertel) com uma malha de 28 mesh (< 600 µm). A Figura 2a mostra a serragem após seca e a Figura 2b mostra a serragem moída.

. **Figura 2** – (a) Serragem de madeira Pinus coletada e (b) a serragem após a moagem e passar por peneira.



Fonte: Autora, 2022.

Testes prévios em laboratório foram realizados para a escolha do agente modificador dos biocarvões. Após os testes, utilizando a metodologia de modificação de biocarvão de Shin et al. 2020, com os sais metálicos de cloreto de zinco e cloreto de cálcio em 3,0 mol L⁻¹ de solução, o cloreto de cálcio foi escolhido como agente modificador por apresentar resultados prévios mais adequados.

Para a produção dos biocarvões modificados, 50,0 mL de uma solução 3,0 mol L⁻¹ de cloreto de cálcio foram adicionados à aproximadamente 5,00 g de biomassa seca, peneirada e triturada, e deixado em agitação por 8 horas (SHIN et al., 2020). Após esse

período, a biomassa foi centrifugada, e seca em estufa a 100 °C por 24 h para remoção da água.

Realizou-se um planejamento experimental do tipo Box-Behnken em que as variáveis do processo foram a taxa de aquecimento (TA), temperatura de pirólise (T), e tempo de residência (TR). Um número mínimo de 15 experimentos é recomendado pelo planejamento de Box-Behnken para otimizar três parâmetros em um processo, sendo que esse número de experimentos inclui três réplicas no ponto central. O limite máximo, ponto central e limite mínimo das variáveis são, respectivamente, TA: 5, 10, 15 °C min⁻¹, T: 350, 450, 550 °C e TR: 0, 30, 60 min. Tais condições estão listadas na Tabela 1. Como resposta do planejamento analisou-se a porcentagem de remoção do P.

Tabela 1 - Matriz de experimentos para o planejamento experimental Box-Behnken utilizando as variáveis TA, T e TR na produção dos biocarvões modificados.

Ensaio	Biocarvões	Variáveis			Níveis		
		TA (°C min ⁻¹)	T (°C)	TR (min)	TA	T	TR
1	09	5	350	30	-	-	0
2	01	15	350	30	+	-	0
3	04	5	550	30	-	+	0
4	07	15	550	30	+	+	0
5	15	5	450	0	-	0	-
6	02	15	450	0	+	0	-
7	08	5	450	60	-	0	+
8	12	15	450	60	+	0	+
9	03	10	350	0	0	-	-
10	11	10	550	0	0	+	-
11	05	10	350	60	0	-	+
12	06	10	550	60	0	+	+
13	14	10	450	30	0	0	0
14	10	10	450	30	0	0	0
15	13	10	450	30	0	0	0

Fonte: Autora, 2021

Na produção do biocarvão, aproximadamente 7,000 g de serragem foram colocadas em um reator de vidro borossilicato, onde realizou-se a pirólise em um forno cilíndrico (Figura 2). O sistema foi totalmente vedado, exceto por uma saída para gases.

Figura 3 - Forno cilíndrico EDG Equipamentos (FT-HI/40) utilizado para a produção dos biocarvões sob diferentes condições.



Fonte: Autora, 2021.

Os biocarvões foram preparados de acordo com as condições do planejamento experimental, e o resfriamento até a temperatura ambiente se deu pela taxa natural do forno desligado, seguido do armazenamento das amostras em recipientes plásticos para posterior experimentos de adsorção.

O rendimento do biocarvão foi definido pela razão entre a massa final (m_f), dividida pela massa inicial (m_i) utilizada, multiplicada por 100, para se obter resultados em termos de porcentagem, como mostra a Equação 1:

$$\text{Rendimento} = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOCARVÕES

Antes de realizar as caracterizações, todas as amostras de biocarvões foram secas por 12 h em estufa (Gehaka) a 105 °C.

Para a determinação da área superficial específica, volume de poros e tamanho médio de poros, utilizou-se a técnica de adsorção de nitrogênio a 77 K, empregando o método BET, o qual baseia-se na determinação do volume de gás adsorvido, por meio de adsorções e dessorções em diferentes pressões relativas. As amostras foram previamente secas em estufa por 24 h a 100 °C. Posteriormente, foram submetidas a um pré-tratamento a 150 °C por 4h sob vácuo para retirada de toda umidade e espécies adsorvidas da superfície do material. Em seguida, foram caracterizadas por meio de isotermas de N₂. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Materiais e Energias Renováveis (LABMATER), Palotina, PR, em equipamento Quantachrome Nova 2000e.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em equipamento FEI QUANTA modelo 450 FEG, sendo adquiridas por difração de elétrons secundários, utilizando voltagem de 10 kV. Antes de serem levadas ao microscópio, as amostras foram metalizadas em equipamento Bal-Tec modelo SCD 050 Sputter Coater. Essas análises foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

Os espectros obtidos na região do infravermelho com transformada de Fourier por transmitância (FTIR) foram registrados em espectrofotômetro Bruker, modelo Vertex70, utilizando-se pastilhas obtidas pela prensagem de aproximadamente 99 mg de KBr (Sigma-Aldrich, grau espectroscópico) com aproximadamente 1 mg de amostra. Para cada espectro, acumularam-se 32 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} na região de 4000 a 400 cm^{-1} . Essas análises foram realizadas no Departamento de Química (DQ) da Universidade Federal do Paraná.

As medidas de espalhamento Raman foram obtidas em espectrofotômetro Witec Alpha 300R, operando no comprimento de onda de 540 nm com resolução de $0,02\text{ cm}^{-1}$. Essas análises foram realizadas no Centro de microscopia eletrônica da Universidade Federal do Paraná. A deconvolução das bandas espectrais foi realizada por meio do ajuste lorentziano na região de 854 a 1868 cm^{-1} .

Os dados de difração de raios-X (DRX) foram obtidos em um difratômetro Shimadzu modelo XRD 7000 com tubo de cobre, operando a 40 kV e 20 mA. Os ângulos de varredura 2θ , variando de 5 a 80° , com velocidade de 2° min^{-1} . Essas análises foram realizadas na Universidade Federal do Paraná (Departamento de Física).

4.5 ADSORÇÃO DE FOSFATO EM BIOCARVÃO MODIFICADO

Realizou-se um planejamento experimental 3^2 para a escolha das melhores condições da adsorção de fosfato em biocarvão modificado. As variáveis do processo foram a massa do biocarvão (m_B) e concentração da solução de fosfato (CP). O limite máximo, ponto central e limite mínimo das variáveis foram, respectivamente, MB: 0,050, 0,075 e 0,100 g e CF: 10,0, 50,0 e $100,0\text{ mg L}^{-1}$. Tais condições estão listadas na Tabela 2. Como resposta do planejamento analisou-se a porcentagem de remoção e os experimentos foram realizados em triplicata.

Tabela 2 - Matriz de experimentos para o planejamento experimental 3² na otimização das condições concentração de fosfato e massa de biocarvão na adsorção de fosfato.

Ensaio	CP (mg L ⁻¹)	MB (g)
1	10,0	0,050
2	10,0	0,075
3	10,0	0,100
4	50,0	0,050
5	50,0	0,075
6	50,0	0,100
7	100,0	0,050
8	100,0	0,075
9	100,0	0,100

Fonte: Autora, 2021

Para os ensaios de adsorção de fosfato, as massas de biocarvão modificado com cálcio foram deixadas em contato sobre agitação durante 24 horas com a solução de fosfato, em temperatura de 25 °C e pH 6,5, de acordo com as condições do planejamento experimental. Os ensaios foram realizados de forma aleatória para garantir a minimização de erros sistemáticos. Após esse período, filtrou-se as soluções em membranas de acetato de celulose com porosidade de 0,45 µm (Sartorius Stedium Biotech) e armazenou-as para futura análise.

Após a escolha das melhores condições de adsorção, realizou-se a adsorção com os 15 biocarvões produzidos seguindo o planejamento do tipo Box-Behnken. O procedimento para adsorção do fosfato foi realizado seguindo as mesmas condições da adsorção, sendo agitação por 24 horas, em temperatura de aproximadamente 25 °C e pH 6,5, porém utilizando-se as melhores condições de concentração de fosfato e massa de biocarvão obtidas no planejamento 3².

As melhores condições de adsorção, e a produção de biocarvão foram avaliadas de acordo com a quantidade adsorvida de fosfato pelo adsorvente (q) e a porcentagem de remoção de fosfato da solução aquosa. Para isso, empregou-se o método de azul de molibdênio, composto por uma mistura de molibdato de amônio, tartarato misto de antimônio e potássio, ácido ascórbico e de ácido sulfúrico. Esse método baseia-se na reação de molibdato de amônio e de tartarato misto de antimônio e potássio em meio ácido com os íons ortofosfato presentes na amostra, formando o ácido fosfomolibídico que é reduzido pelo ácido ascórbico formando um complexo azul, de intensidade de cor proporcional a concentração de íons ortofosfato presente na amostra (BAIRD, 2017).

Para determinar a quantidade de fosfato adsorvida, preparou-se uma curva analítica nas concentrações de 0,025, 0,050, 0,100, 0,200, 0,350, 0,500, 0,750, 1,0 mg L⁻¹ de fosfato, juntamente com o branco analítico contendo água ultrapura e o reagente de azul de

molibdênio. Em seguida, as análises das amostras foram realizadas pela adição de 8 mL do reagente de azul de molibdênio em 42 mL da amostra. Após um intervalo de 10-30 minutos de reação, as leituras das absorvâncias foram realizadas em cubetas de vidro, de caminho óptico de 1 cm, em um espectrofotômetro em $\lambda = 880$ nm. Avaliou-se como resposta a quantidade de fosfato sorvida (q) e a porcentagem de remoção de fosfato da solução aquosa, citados acima.

A quantidade de fosfato sorvida (q) e a correspondente porcentagem de remoção foram calculadas pelas equações 2 e 3 abaixo:

$$q = \frac{(C_o - C_f)}{m} V \quad (\text{Equação 2})$$

$$\% \text{ Remoção} = 100 \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \quad (\text{Equação 3})$$

Sendo: q é a quantidade sorvida do fosfato em mg g^{-1} ; C_o é a concentração inicial do fosfato em contato com o sorvente em mg L^{-1} ; C_f é a concentração do fosfato, na solução após o teste de adsorção; V é o volume inicial da solução em L e m é a massa do sorvente.

4.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Para investigar a cinética de adsorção preparou-se uma solução de $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ de fosfato, em pH 6,5. Pesou-se, aproximadamente, 0,100 g de cada biocarvão em 10 Erlenmeyer de 250 mL e adicionou-se 50 mL da solução de fosfato preparada anteriormente.

Os Erlenmeyers foram colocados em mesa agitadora, em temperatura de cerca de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ por diferentes intervalos de tempo (5, 10, 15, 30, 60, 120, 240, 480, 960, 1440 minutos). Depois de decorrido cada tempo, as amostras foram filtradas em membrana de acetato de celulose ($0,45 \mu\text{m}$) e analisadas pelo método do reagente misto, citado no item 3.5. A quantidade adsorvida de fosfato pelo adsorvente e a correspondente porcentagem de remoção foram calculadas pelas Equações 2 e 3, citadas em 3.5.

Para os dados de adsorção, os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, Equação 4 (LAGERGREN, 1898) e pseudo-segunda ordem, Equação 5 (HO; MCKAY, 1999) foram testados, afim de encontrar o modelo mais adequado para os dados cinéticos experimentais.

$$q_t = q_e [1 - e^{-(k_f t)}] \quad (\text{Equação 4})$$

$$q_t = \frac{k_s q_e^2 t}{1 + q_e k_s t} \text{ (Equação 5)}$$

4.7 ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Para investigar o equilíbrio de adsorção preparou-se soluções de 1,0, 5,0, 10,0, 15,0, 30,0, 100, 200, 300 e 500 mg L⁻¹ de fosfato em pH 6,5. Pesou-se aproximadamente 0,100 g de cada biocarvão em 9 Erlenmeyers de 250 mL e adicionou-se 50 mL das soluções de fosfato preparadas anteriormente.

Os Erlenmeyers foram colocados em mesa agitadora, em temperatura de cerca de 25 °C por 24 h. Depois de decorrido o tempo, as amostras foram filtradas em membrana de acetato de celulose (0,45 µm) e analisadas pelo método do azul de molibdênio, citado em 3.5. A quantidade adsorvida de fosfato pelo adsorvente e a correspondente percentagem de remoção foram calculadas pelas Equações 2 e 3, citadas em 3.5.

Para os estudos de equilíbrio de adsorção, as isotermas de Langmuir, Equação 6 (LANGMUIR, 1918) e Freundlich, Equação 7 (FREUNDLICH, 1906) foram testadas, afim de encontrar o modelo mais adequado para os dados experimentais de adsorção.

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \text{ (Equação 6)}$$

Sendo: q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente, no equilíbrio (mg g⁻¹); q_{max} é a capacidade máxima de adsorção do material (mg g⁻¹), admitindo uma monocamada de recobrimento do adsorvato sobre o adsorvente; K_L é a constante de equilíbrio de Langmuir, relacionada com a energia livre de adsorção (L mg⁻¹); C_e é a concentração do adsorvato, na solução após o equilíbrio (mg L⁻¹).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \text{ (Equação 7)}$$

Sendo: q_e a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente, no equilíbrio (mg g⁻¹); K_F é a constante de Freundlich ou coeficiente de adsorção [mg g⁻¹(mg L⁻¹)^{-1/n}]; C_e é a concentração do adsorvato, na solução após o equilíbrio (mg L⁻¹); n é o expoente de Freundlich que dá uma ideia da afinidade do adsorvente pelo soluto (adimensional).

4.8 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS PARÂMETROS CINÉTICOS E DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A avaliação dos modelos cinéticos de adsorção e de equilíbrio de adsorção do fosfato foi realizada pela função do coeficiente de determinação ajustado (R^2_{ajust}), Equação 8:

$$R^2_{ajust} = 1 - (1 - R^2) \frac{(n_p - 1)}{(n_p - p)}$$

Sendo: n_p o número de pontos experimentais realizados, p o número de parâmetros e R^2 o coeficiente de determinação.

Para os parâmetros cinéticos também se verificou a soma dos quadrados do erro residual (SQR), Equação 9:

$$SQR = \sqrt{\frac{(q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{N}}$$

Sendo: N o número de dados experimentais.

Já para as isotermas de adsorção, além do R^2_{ajust} também se verificou no modelo de Langmuir o parâmetro de equilíbrio adimensional (R_L), Equação 10:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L q_{max}}$$

Onde: K_L a constante de Langmuir e q_{max} a maior concentração de fosfato (mg L^{-1}).

Já no modelo de Freundlich verificou-se o valor de $1/n$, o qual varia entre 0 e 1, sendo uma medida de intensidade de adsorção ou heterogeneidade da superfície.

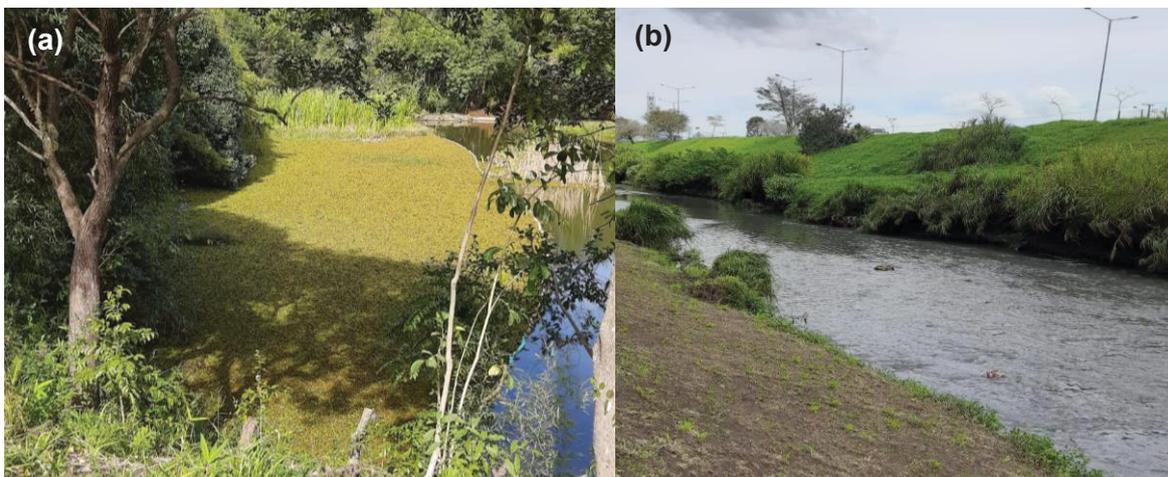
Os modelos que apresentaram um coeficiente de determinação ajustado (R^2_{ajust}) mais próximos da unidade e que se adequassem a certos parâmetros nas isotermas e nos estudos cinéticos, foram os mais adequados para descrever o comportamento experimental.

4.9 ESTUDO EM ÁGUAS NATURAIS

Realizou-se um estudo preliminar de adsorção do fosfato em amostras de águas naturais coletadas na cidade de Curitiba, sendo a coleta no lago localizado no campus do

Jardim Botânico da Universidade Federal do Paraná e no Rio Belém, no bairro Prado Velho, as fotos da Figura 4 mostram os locais de coleta.

Figura 4 - Locais de coleta das águas naturais na cidade de Curitiba (a) lago localizado no campus Jardim Botânico da Universidade Federal do Paraná, onde é possível observar a abundância de macrófitas na superfície; (b) Rio Belém, na região do bairro Prado Velho;



Fonte: Autora, 2022.

As amostras foram coletadas em garrafas de plástico e na sequência filtradas em membrana de acetato de celulose ($0,45 \mu\text{m}$). No experimento para avaliar a adsorção em amostras naturais, adicionou-se $0,100 \text{ g}$ do BC15 ($\text{TA}: 5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$; $\text{T}: 450 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{TR}: 0 \text{ min}$), por apresentar a melhor adsorção de fosfato em solução aquosa, em 50 mL de amostra, e deixou-se 24 h em agitação em temperatura ambiente e pH das águas (próximo a $6,5$), o experimento foi realizado em triplicata. A concentração de fosfato na amostra de água, antes e após a adsorção, foi determinada utilizando o método de azul de molibdênio citado no item 4.5.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 OBTENÇÃO E RENDIMENTO DOS BIOCÁRVÕES

Na Tabela 3 é possível visualizar os valores de massas finais (m_f) das amostras de biocárvão, após todo o processo de preparo descrito no item 3.3. Com os valores de massas apresentados realizou-se os cálculos do rendimento (Equação 1), a massa inicial da biomassa para todas as amostras foi de aproximadamente de $7,000 \text{ g}$.

Tabela 3 - Massa final dos biocarvões de biomassa de serragem modificada com cálcio produzidos sob diferentes condições de temperatura de aquecimento (TA), temperatura de pirólise (T) e tempo de residência (TR).

Biocarvão (TA/T/TR)	Massa final (g)	Rendimento (%)	Biocarvão (TA/T/TR)	Massa final (g)	Rendimento (%)
01(15/350/30)	3,037	43	09(5/350/30)	3,468	49
02(15/450/0)	4,360	62	10(10/450/30)	4,129	58
03(10/350/0)	3,733	53	11(10/550/0)	4,744	67
04(5/550/30)	3,311	47	12(15/450/60)	4,171	59
05(10/350/60)	2,826	40	13(10/450/30)	4,281	61
06(10/550/60)	2,891	41	14(10/450/30)	4,972	71
07(15/550/30)	4,880	69	15(05/450/0)	4,944	70
08(05/450/60)	5,088	72			

Fonte: Autora, 2021

A Tabela 3 mostra que o rendimento do biocarvão variou de 40 a 72 % e, de forma geral, diminuiu com o aumento da temperatura de pirólise e da taxa de aquecimento, os maiores rendimentos ocorreram para o biocarvão 08 (5 °C min⁻¹; T: 450 °C; TR: 60 min), biocarvão 14 (TA: 10 °C min⁻¹; T: 450 °C; TR: 30 min) e biocarvão 15 (TA: 5 °C min⁻¹; T: 450 °C; TR: 0 min) e os menores para o biocarvão 05 (TA: 10 °C min⁻¹; T: 350 °C; TR: 60 min) e 06 (TA: 10 °C min⁻¹; T: 550 °C; TR: 60 min).

Maiores temperaturas, 550 °C, aliadas a altos tempos de residência no forno, 60 min, e taxas de aquecimento mais lentas, 5 °C min⁻¹, podem conduzir a menores rendimentos de biocarvão. Isso ocorre devido à decomposição da matéria orgânica volátil e reações entre carbono, CO₂ e H₂O (ANTUNES et al., 2017). Park et al. (2015) observaram que o rendimento do biocarvão de palha de gergelim diminuiu com o aumento de temperatura, com 42,5 % em 300 °C, 35,6 % em 400 °C, 28,2 % em 500 °C, e 22,9 % em 600 °C. Além disso, puderam verificar uma diminuição grande no rendimento do biocarvão a partir de 300 °C devido, justamente, à perda de massa de voláteis e gases não condensáveis (CO, CO₂, H₂ e CH₄).

Comparando-se os resultados desse trabalho, presentes na Tabela 3, com dados da literatura, percebe-se que os rendimentos são maiores aos já relatados por outros autores, pois no trabalho varia entre 40 a 72 %, enquanto que o rendimento em faixas similares na literatura variam entre 20 a 60 %, dependendo das condições de produção. Oginni et al. (2020) utilizaram biomassa de resíduo lenhoso para a produção de biocarvão a 500 °C e observaram que o rendimento médio para os biocarvões modificados com MgO ficou na faixa de rendimento entre 45,01 e 56,35 %. Uchimiya et al. (2011) estudaram a influência da temperatura de pirólise em biocarvões para a adsorção de metais

potencialmente tóxicos em solos e verificaram que com o aumento de temperatura (de 200 até 800 °C), o rendimento de biocarvão diminuiu (de 83,40 % para 24,20 %).

Dias et al. (2019) também observaram uma diminuição no rendimento com o aumento de temperatura de 400 para 700 °C, com uma diminuição de 38,5 % para 27,9 % com biomassa de resíduo de castanha, de 30,9 % para 24,9 % com biomassa de resíduo de dendê e de 25,4 % para 20,9 % com biomassa de resíduo de açaí.

5.2 CARACTERIZAÇÃO

5.2.1 Análise dos biocarvões por BET

Podem ser visualizadas, na Tabela 4, os valores da área superficial específica (ASE), volume total dos poros (VTP) e tamanho médio dos poros (TMP) das amostras de biomassa de serragem (BM), biomassa de serragem modificada com cálcio (BM-Ca), BC01 (TA: 15 °C min⁻¹; T: 350 °C; TR: 30 min), BC03 (TA: 10 °C min⁻¹; T: 350 °C; TR: 0 min), BC08 (TA: 5 °C min⁻¹; T: 450 °C; TR: 60 min), BC14 (TA: 10 °C min⁻¹; T: 450 °C; TR: 30 min) e BC15 (TA: 05 °C min⁻¹; T: 450 °C; TR: 0 min).

Tabela 4 - Valores fornecidos pela análise BET para os valores de área superficial específica, volume total dos poros e tamanho médio dos poros da biomassa sem modificação e com modificação e de algumas amostras de biocarvão sob diferentes condições de preparo.

Biomassa e Biocarvão (TA/T/TR)	Área superficial específica (m ² g ⁻¹)	Volume total de poros (cm ³ g ⁻¹)	Tamanho médio dos poros (nm)
BM	2,3	0,004	3,2
BM-Ca	3,9	0,029	13,9
BC01(15/350/30)	5,7	0,033	10,6
BC03(10/350/0)	4,5	0,034	10,7
BC08(05/450/60)	13,8	0,043	5,9
BC14(10/450/30)	5,0	0,011	4,0
BC15(05/450/0)	7,5	0,018	4,6

Fonte: Autora, 2022.

As amostras exibiram valores de ASE que variaram de 2,3 m² g⁻¹ a 13,8 m² g⁻¹, e valores de VTP que variaram de 0,004 cm³ g⁻¹ a 0,043 cm³ g⁻¹. Tais valores de ASE e VTP estão relacionados ao tempo total da amostra de biocarvão no forno. O BC08, por possuir maior tempo de pirólise (TA: 5 °C min⁻¹, T: 450 °C e TR: 60 min), aproximadamente 3 horas pirolisando, teve a maior ASE e o maior VTP, assim pode-se relacionar o tempo total de pirólise com a formação dos poros e a área superficial específica, pois esta depende da

temperatura de pirólise, taxa de aquecimento, tempo de residência no forno e a modificação do biocarvão (RONSSE et al., 2015). Além disso, biocarvões produzidos em menores temperaturas terão maior quantidade de grupos funcionais contendo oxigênio, pois ainda não atingiu a temperatura de decomposição térmica de certos compostos e volatilização de gases (LU et al., 2017).

O BC15 (TA: 5 °C min⁻¹; T: 450 °C; TR: 0 min), com aproximadamente 1h45 de tempo total de pirólise, segue com valores altos de ASE e VTP também, já o BC14 (TA: 10 °C min⁻¹; T: 450 °C; TR: 30 min) e o BC01 (TA: 15 °C min⁻¹; T: 350 °C ; TR: 30 min) possuem valores similares de ASE e VTP e tempo total de pirólise também, com 1h20 e 52 min respectivamente, enquanto que o BC03 (TA: 10 °C min⁻¹; T: 350 °C; TR: 0 min) possui os valores mais baixos, entre os biocarvões de ASE e VTP e também o menor tempo total de pirólise (33 min). É válido ressaltar que o biocarvão é um material heterogêneo e pode haver divergências nos valores de ASE e VTP na totalidade do material (CHA et al., 2016).

Ao se comparar com dados da literatura, Tabela 5, verifica-se que os valores estão de acordo com a literatura e mostram-se satisfatórios.

Tabela 5 - Valores de ASE para diferentes biocarvões encontrados na literatura.

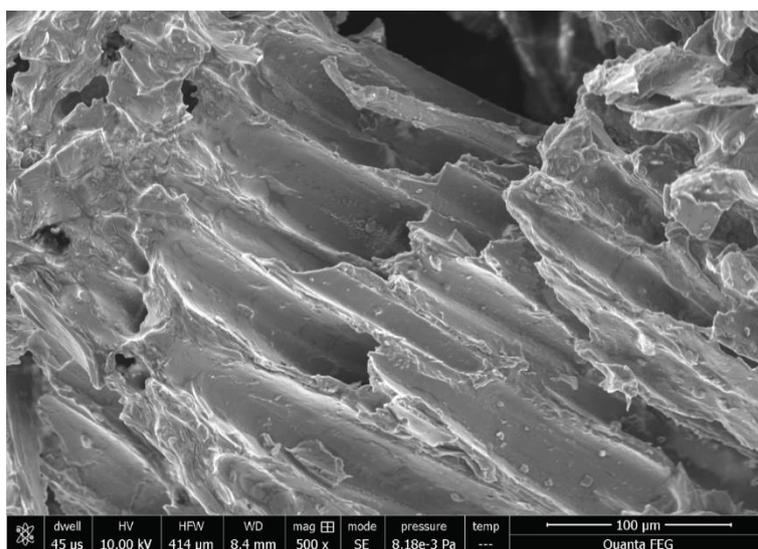
Matéria prima	Modificação	TA (°C min ⁻¹)	T (°C)	TR (min)	ASE (m ² g ⁻¹)	Referência
Serragem	Lama do cal (Ca ²⁺)	15	450	120	7,0	Yang et al. (2021)
Alga	-	10	500	60	6,1	Antunes et al. (2022)
Lodo de esgoto	Dolomita (Ca ²⁺)	5	800	120	11,3	Li et al. (2019)
Lixívia negra	Ca(OH) ₂	-	600	120	9,9	Liu et al. (2019)
Serragem	CaCl ₂	15	350	30	5,7	Este trabalho (BC01)
Serragem	CaCl ₂	10	350	0	4,5	Este trabalho (BC03)
Serragem	CaCl ₂	5	450	60	13,8	Este trabalho (BC08)
Serragem	CaCl ₂	10	450	30	5,0	Este trabalho (BC14)
Serragem	CaCl ₂	5	450	0	7,5	Este trabalho (BC15)

Fonte: Autora, 2022.

5.2.2 Análise dos biocarvões por Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 5, apresenta-se a imagem obtida pela técnica de microscopia eletrônica de varredura da biomassa de serragem com um aumento de 500 x.

Figura 5 - Imagem da biomassa de serragem modificada com cálcio obtida por MEV com ampliação de 500 x.

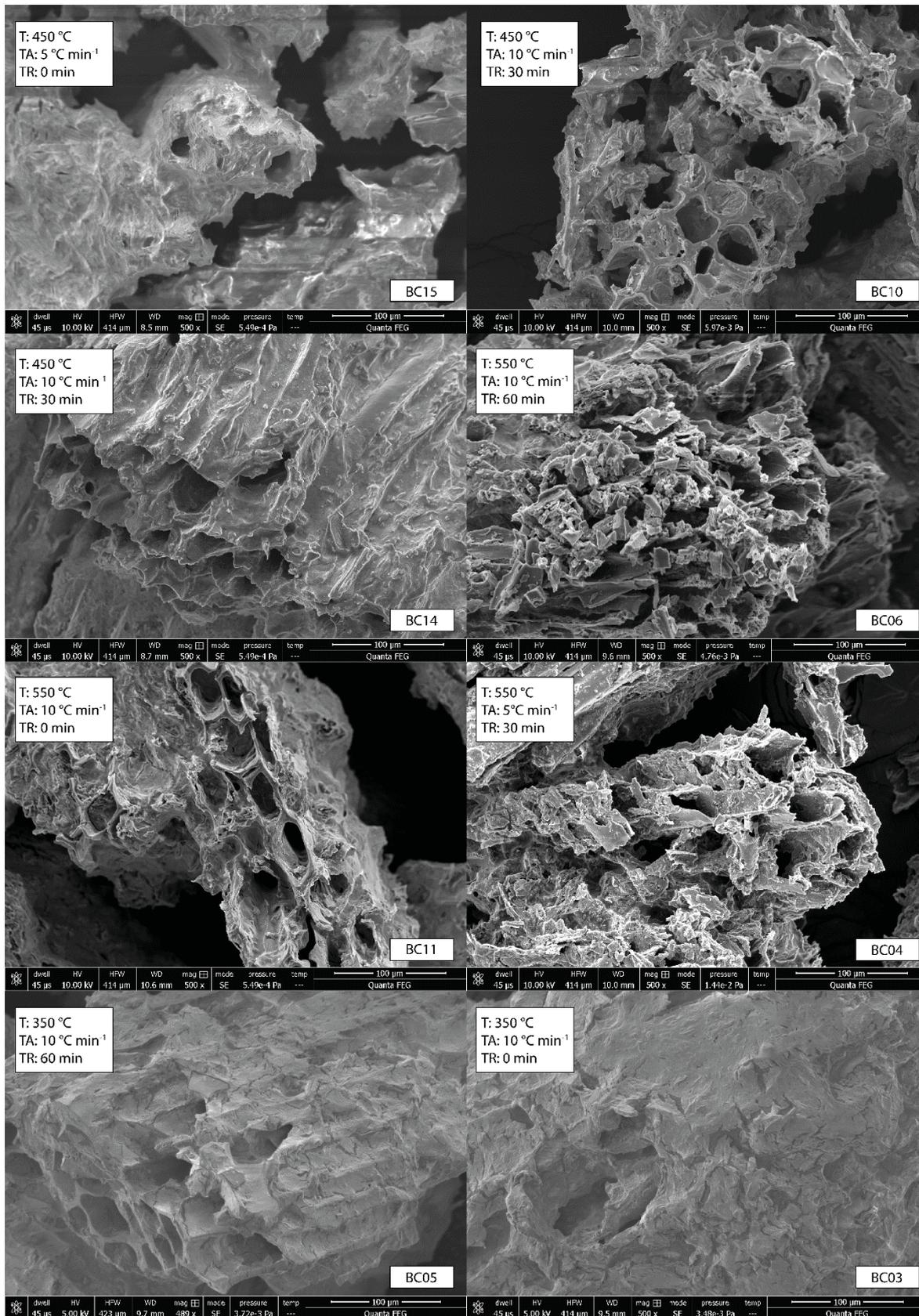


Fonte: Autora, 2021.

A biomassa de serragem possui uma morfologia superficial irregular, mas lisa e estriada, sem apresentar fissuras e poros. Os canais condutores fibrosos são característicos de biomassas provindas de madeiras, sendo estruturas similares a tubos com comprimento indeterminado, os quais conduzem água e minerais da raiz até as folhas e outras partes das plantas. Além dos canais, não há ocorrência de poros na biomassa (FARHANEEM et al., 2017; KOMNITSAS et al., 2017; LIU et al., 2019; OGinni et al., 2016).

Na Figura 6, são apresentadas imagens de MEV de alguns dos biocarvões produzidos em ampliação 500 x. Em todas as amostras, repara-se uma morfologia de superfície irregular e heterogênea, que apresenta fissuras, fendas e poros. Estas estão relacionadas com os parâmetros de produção dos biocarvões.

Figura 6 - Imagens obtidas por MEV em 500 x para BC15 (5/450/0); BC10 (10/450/30); BC14 (10/450/30); BC06 (10/550/60); BC11 (10/550/0); BC04 (5/550/30); BC05 (10/350/60); e BC03 (10/350/0).



Fonte: Autora, 2021.

A pirólise lenta, realizada sob diferentes condições experimentais, possibilitou a liberação da matéria orgânica volátil da biomassa, além de degradar a hemicelulose, celulose e lignina, causando encolhimento, derretimento e rachaduras, os quais são os responsáveis pela porosidade dos biocarvões (ABOULKAS et al., 2017; LIU et al., 2019). É notável a diferença de morfologia da superfície de cada biocarvão, apresentando-se de maneira heterogênea e com complexidade em sua estrutura.

Com o aumento da temperatura, a hemicelulose é a primeira a ser degradada, seguida da celulose e lignina, resultando na formação de poros e fissuras no biocarvão (HU et al., 2018; LI; CHEN, 2018). As cargas reativas na superfície são características de biocarvão e são ocasionadas pelos grupos funcionais, como OH, os quais são ligados aos carbonos nos compostos aromáticos presentes, e que ocasiona uma superfície quimicamente heterogênea (CHA et al., 2016). Para a adsorção os microporos possuem papel de destaque, mas meso e macroporos também possuem importância no processo, principalmente ao servirem de passagem para o adsorvato para os microporos (RODRÍGUEZ-REINOSO, 1998)

Cada biocarvão tem sua estrutura de poros e superfície fibrosa, e o tipo de biomassa e condições de pirólise são fatores determinantes para a morfologia da superfície.

Os biocarvões 10 e 14, por serem replicata do ponto central do planejamento, foram produzidos nas mesmas temperaturas (450 °C), tempos de residência (30 min) e taxas de aquecimento (10 °C min⁻¹), totalizando um tempo de aproximadamente 1h20 de pirólise. Possuem uma estrutura morfológica similar entre si, possuindo muitas rachaduras e formação de poros próximos a estrutura de vasos condutores da biomassa que permanecem presentes nos biocarvões. Os resultados do MEV concordam com aqueles apresentados pela análise BET, onde o biocarvão 14 apresentou uma ASE de 5,024 m² g⁻¹ e um VTP de 1,055 10⁻² cm³ g⁻¹, valores abaixo de outros biocarvões, mas que devem contribuir para a adsorção.

O biocarvão 15 também foi produzido na temperatura de 450 °C, porém em taxa de aquecimento (5 °C min⁻¹) e tempo de residência (0 min) diferentes, não possuindo uma estrutura morfológica similar ao 10 e 14. Ao possuir maior tempo de pirólise no forno (totalizando, aproximadamente, 1h45 de pirólise), há a formação de uma ASE maior, com 7,540 m² g⁻¹ e VTP de 1,789 10⁻² cm³ g⁻¹, fazendo com que se desenvolvam fissuras e poros que devem contribuir para a adsorção do fosfato.

Takaya et al. (2016a) observaram em biocarvões de resíduo de azinho, pirolisados a 450 °C, a formação de rachaduras e poros que não eram visíveis na biomassa, possuindo um alto volume de poros e área superficial. Além disso, puderam observar que com o

aumento de temperatura (de 450 °C a 650 °C) a porcentagem de matéria orgânica diminuiu, e a porosidade aumentou, concordando com o analisado neste trabalho.

Os biocarvões 04 (TA: 5 °C min⁻¹; T: 550 °C; TR: 30 min), 06 (TA: 10 °C min⁻¹; T: 550 °C; TR: 60 min) e 11 (TA: 10 °C min⁻¹; T: 550 °C; TR: 0 min) foram produzidos na temperatura de 550 °C e em tempo de residência e taxa de aquecimento diferentes. Possuem uma estrutura morfológica similar, a qual menos relaciona-se com a biomassa. Essa mudança dá-se pelo aumento de temperatura e observa-se que a estrutura lignocelulósica torna-se frágil e colapsada devido à pirólise. Assim, os produtos resultantes desta temperatura podem possuir formato mais irregular e uma estrutura porosa mais heterogênea (CHEN et al., 2013).

Veiga et al. (2020) trabalharam com a produção de biocarvões a partir da biomassa de capim-elefante e, por meio das imagens de MEV e auxílio de outras técnicas, puderam observar que, com o aumento de temperatura (300, 600 e 900 °C) e de tempos de residência (30 e 120 min), houve maior quantidade de poros e a estrutura morfológica sofreu grandes alterações.

Os biocarvões 03 (TA: 10 °C min⁻¹; T: 350 °C; TR: 0 min) e 05 (TA: 10 °C min⁻¹; T: 350 °C; TR: 60 min) foram produzidos na menor temperatura, de 350 °C, e em tempo de residência e taxa de aquecimento diferentes. Eles possuem uma estrutura morfológica similar entre si e que melhor relaciona-se a estrutura original da biomassa, não ocorrendo uma deformação da morfologia superficial e a pouca ocorrência de poros devido à baixa temperatura de pirólise, que contribui para uma pirólise parcial do biocarvão. Ademais, como é observado pela análise BET, o biocarvão 03 obtém a menor ASE 4,539 m² g⁻¹ comparado a outros biocarvões e em 4.3.3 verifica-se que os biocarvões 03 e 05 foram os biocarvões com menor adsorção.

Novak & Johnson (2019) obtiveram resultados similares. Eles também produziram biocarvões de serragem de pinus a 350 °C e verificaram a baixa presença de poros e grandes similaridades com a estrutura morfológica da biomassa de serragem.

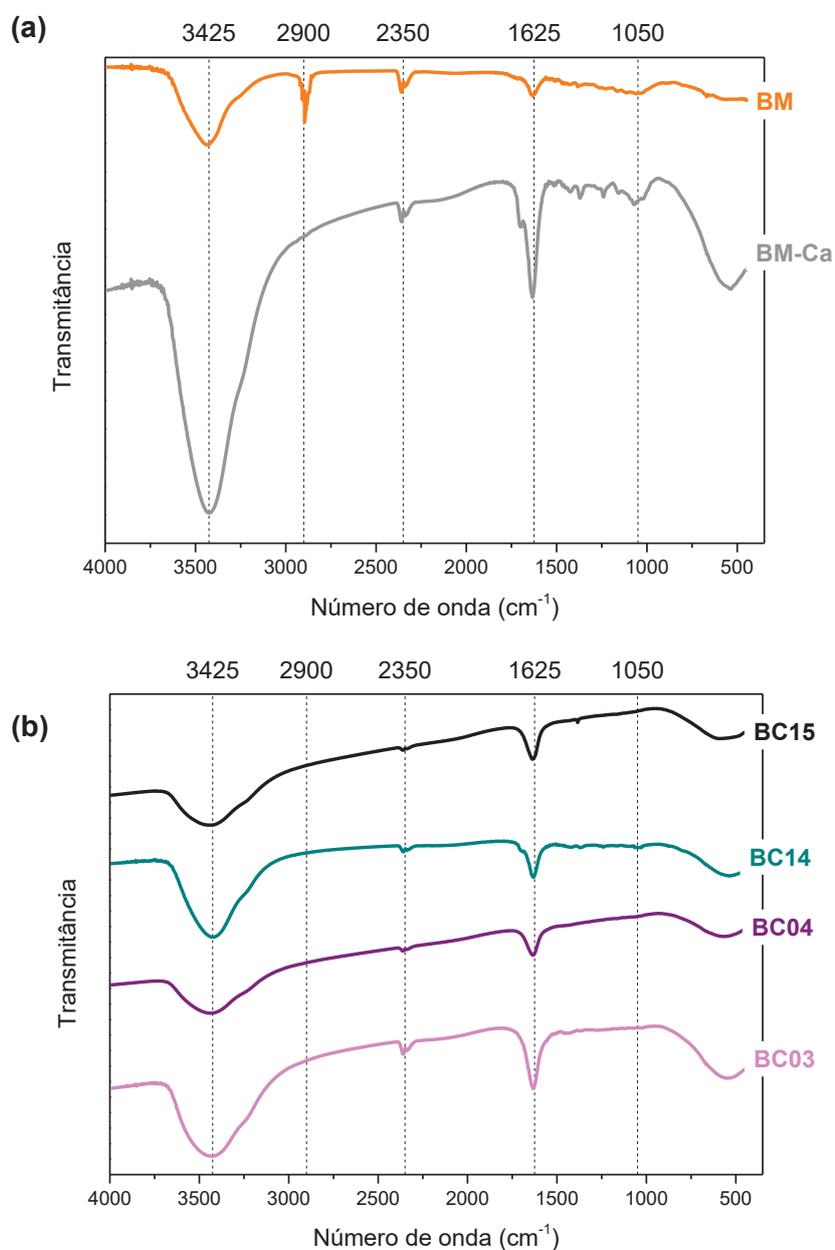
A partir das imagens de MEV é possível concluir que o método de pirólise pode produzir muitos sítios de adsorção na superfície do material, aumentando a eficiência da remoção da espécie desejada. A partir disso é visível que as características como porosidade e presença de grupos funcionais superficiais terão a capacidade de influenciar na adsorção e remoção do fosfato.

As imagens de todas as amostras com a magnitude de 500 x podem ser observadas no Anexo 1.

5.2.3 Análise dos biocarvões por Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 7 são apresentados os espectros de FTIR para a biomassa de serragem, a biomassa de serragem modificada com cálcio e algumas amostras de biocarvão preparadas sob diferentes condições.

Figura 7 - Espectros de FTIR para a (a) biomassa de serragem (BM), biomassa de serragem modificada com cálcio (BM-Ca); (b) BC03 (TA: 10 °C min⁻¹; T: 350 °C; TR: 0 min), BC04 (TA: 5 °C min⁻¹; T: 550 °C; TR: 30 min), BC14 (TA: 10 °C min⁻¹; 450 °C; TR: 30 min; e BC15 (TA: 5 °C min⁻¹; T: 450 °C; TR: 0 min).



Fonte: Autora, 2021.

É notável a similaridade das funções químicas presentes nas amostras estudadas, e que o processo de pirólise não modifica completamente as funções químicas originais da matéria-prima observadas na biomassa de serragem (BM) e biomassa de serragem modificada com cálcio (BM-Ca). A banda que está localizada na região de 3425 cm^{-1} pode ser atribuída a vibrações de estiramento de grupos O-H de água, fenóis e/ou indicativo da presença de ligações de hidrogênio nos grupos O-H (LI et al., 2016; LI et al., 2019; ZHANG et al., 2013).

No espectro da biomassa de serragem é notável duas bandas em 2900 cm^{-1} , as quais se referem ao estiramento C-H simétrico e assimétrico de grupos alifáticos (LI et al., 2007; HUANG et al., 2020). Percebe-se que a banda desapareceu nos outros espectros, indicando a remoção de hidrogênio tanto no processo de modificação quanto no processo de carbonização, aliado a falta de absorções na região próximas e além de 3000 cm^{-1} correspondentes a estiramentos de C-H aromáticos (SHULTZ, 2016).

Ahmed et al. (2020) também utilizaram serragem como matéria-prima precursora do biocarvão, observando que os biocarvões que foram produzidos em temperaturas mais altas tiveram o desaparecimento das duas bandas na região entre $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, corroborando com os resultados desse trabalho.

As bandas entre $2300\text{-}2350\text{ cm}^{-1}$ podem corresponder ao estiramento O=C=O. Nadeem et al. (2019) utilizaram biocarvão produzido com a biomassa de serragem modificado com óxido de ferro e também observaram esta banda em seus produtos. Na região entre $1500\text{-}1700$ pode haver a ocorrência de vibrações de estiramento C=C de estruturas alifáticas insaturadas e aromáticos (PICCOLLA, 2013; RODRIGUEZ et al., 2020; RWIZA et al., 2018).

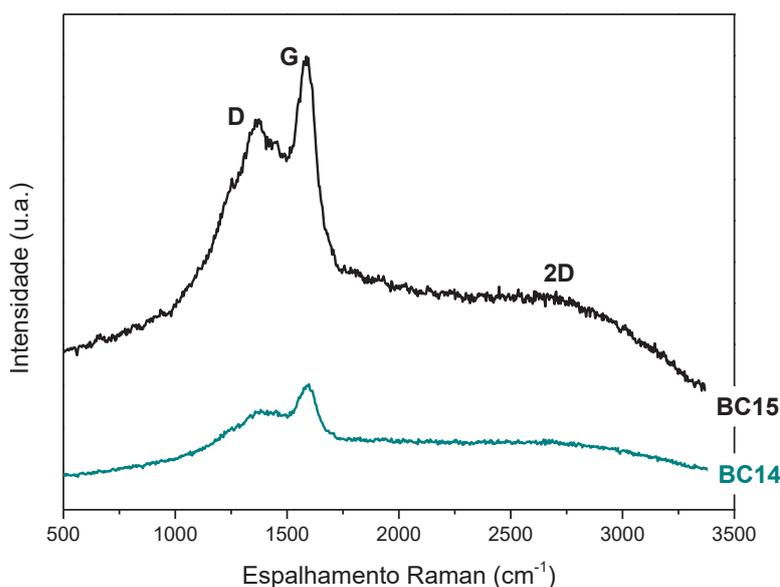
E a banda entre 1300 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} pode ser atribuída as vibrações de estiramento C-O de grupos carboxílicos que estão presentes em celulose, hemicelulose e lignina (FARINELLA et al., 2007; LIMA et al., 2022; ZHANG et al., 2016), percebe-se sua presença destacável em BM e BM-Ca uma baixa intensidade nos BC14 (TA: $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; T: $450\text{ }^{\circ}\text{C}$; TR: 30 min) e BC03 (TA: $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; T: $350\text{ }^{\circ}\text{C}$; TR: 0 min). Tais resultados estão em concordância com o que foi obtido por BET e MEV, onde o tempo maior de pirólise total no forno resulta em biocarvões com menor quantidades de material lignocelulósico e estruturas porosas com melhor conformação.

Ao todo, é perceptível que maioria das bandas pertinentes aos grupos funcionais da biomassa permanecem nos biocarvões independente dos parâmetros de pirólise.

5.2.4 Espectroscopia Raman

Na Figura 8, são apresentados os espectros de Raman para as amostras que apresentaram melhor adsorção de fosfato, BC15 (TA: 5° C min⁻¹; T: 450 °C; TR: 0 min) e BC14 (TA: 10 °C min⁻¹; T: 450 °C; TR: 30 min).

Figura 8 - Espectros de Raman para os biocarvões que possuem a melhor adsorção de fosfato BC14 (TA: 10 °C min⁻¹; T: 450 °C; TR: 30 min) e BC15 (TA: 5° C min⁻¹; T: 450 °C; TR: 0 min).



Fonte: Autora, 2022.

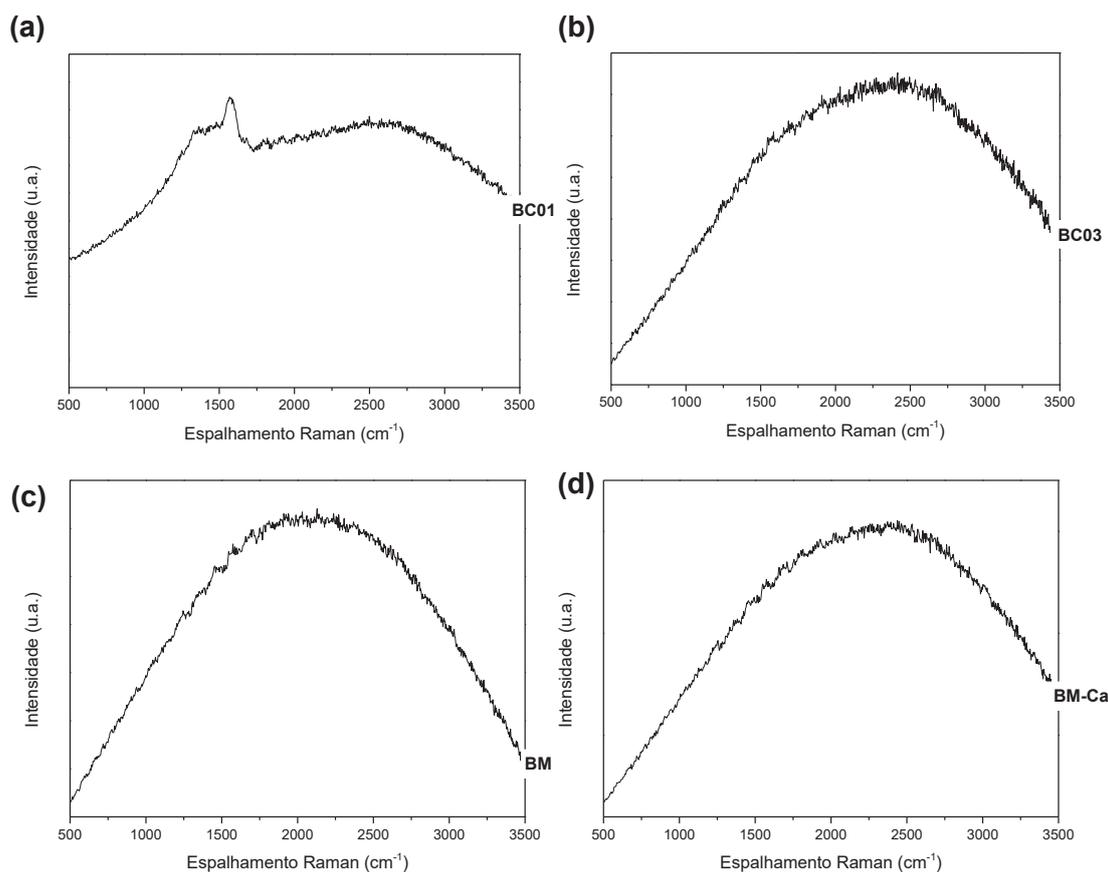
Por meio da espectroscopia Raman analisou-se similaridades estruturais entre os biocarvões produzidos e a estrutura do grafite, podendo verificar o grau de carbonização dos materiais carbonáceos e permitindo o estudo da ordem estrutural (NARDIS et al., 2021).

Para maioria das amostras, pode-se observar a presença de três bandas típicas de materiais carbonáceos. Entre 1300-1400 cm⁻¹, a banda D, conhecida também como banda de defeitos ou banda de desordem; entre 1500-1600 cm⁻¹, a banda G, conhecida também como banda do grafite; e entre 2500-3000 cm⁻¹, a banda 2D, que é característica da transformação estrutural de amorfo para grafítico (VEIGA et al., 2021).

Quando se possui um grafite perfeito, a banda G é a única que estará presente e esta associa-se às vibrações C=C sp² nos anéis aromáticos das camadas de grafite, representando os modos vibracionais E_{2g}. A presença dessas bandas nos biocarvões sugere que há a presença de estrutura grafítica. Já os materiais amorfos também apresentam a banda D, que retrata a desordem presente nos planos dos átomos de

carbono. Esses defeitos podem ocorrer por causa de falhas estruturais, quebra de ligações sp^2 , existência de impurezas ou heteroátomos ligados a átomos de carbono com hibridização sp^3 (GUIZANI et al., 2017; OCAMPO-PEREZ et al., 2019).

Figura 9 - Espectros Ramas das amostras (a) BC01 (TA: 15 °C min⁻¹; T: 350 °C; TR: 30 min); (b) BC03 (TA: 10 °C min⁻¹; T: 350 °C; TR: 0 min); (c) BM (Biomassa de serragem); (d) BM-Ca (Biomassa de serragem modificada com cálcio)



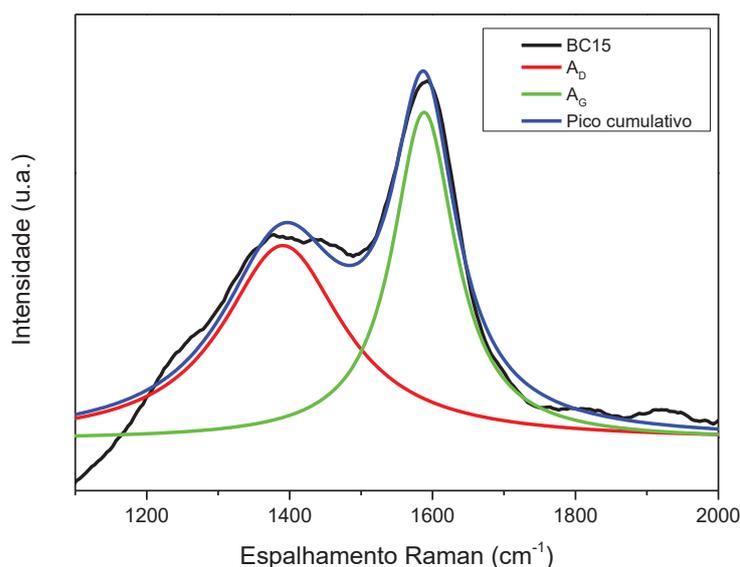
Fonte: Autora, 2022.

Como observado na Figura 9, alguns biocarvões não apresentarem as bandas D, G e 2D, apresentando uma sobrecarga do sinal por causa da fluorescência, que também foi observado nos espectros das biomassas. Isso quer dizer que esses biocarvões apresentam muito material orgânico amorfo devido a uma pirólise incompleta, manifestando uma semelhança com a matéria-prima precursora.

A razão entre a área das bandas D e G (I_D/I_G) averigua a quantidade de defeitos estruturais presentes na amostra, quanto menor a razão, menor o número de defeitos e conseqüentemente, maior similaridade à estrutura do grafite (DEHKHODA et al., 2016).

Utilizando a deconvolução Lorentziana das bandas, Figura 10, é possível estimar valores de I_D e I_G e da largura total à meia altura para as bandas D (W_D) e G (W_G), que podem ser observados na Tabela 6.

Figura 10 - Procedimento de ajuste de curvas Lorentzianas das bandas D e G para o biocarvão 15



Fonte: Autora, 2022.

Tabela 6 - Resultados Raman das amostras BC03 (TA: 10 °C min⁻¹; T: 350 °C; TR: 0 min), BC04 (TA: 5 °C min⁻¹; T: 550 °C; TR: 30 min), BC08 (TA: 5 °C min⁻¹; T: 450 °C; TR: 60 min), BC14 (TA: 10 °C min⁻¹; T: 450 °C; TR: 30 min) e BC15 (TA: 5 °C min⁻¹; T: 450 °C; TR: 0 min).

Biocarvão (TA/TR)	Banda D (cm ⁻¹)	Banda G (cm ⁻¹)	I_D/I_G	W_D (cm ⁻¹)	W_G (cm ⁻¹)
*BC03(10/350/0)	-	-	-	-	-
BC04(05/550/30)	1359	1596	3,142	316,9	78,16
BC06(10/550/60)	1361	1599	2,862	293,4	74,70
BC08(05/450/60)	1369	1588	2,263	292,4	103,4
BC14(10/450/30)	1366	1585	2,059	271,7	166,1
BC15(05/450/0)	1390	1588	1,136	204,8	106,9

*Não foi possível calcular os valores de BC03, pois não apresentou as bandas, apenas sobrecarga do sinal de fluorescência

Fonte: Autora, 2022.

A diferença da razão I_D/I_G para as amostras variou entre (1,136 para 3,142). As amostras que apresentaram a maior razão e conseqüentemente maior número de defeitos, foram preparadas na maior temperatura (550 °C), enquanto o BC15 foi preparado em temperatura média de 450 °C e com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹. Percebe-se assim

que a taxa de aquecimento tem maior interferência para que ocorra uma menor formação de defeitos na estrutura carbonácea.

Os resultados dos biocarvões preparados a 550 °C foram similares aos apresentados por Nardis et al. (2021) os quais obtiveram razões entre 3,02 e 3,33, indicando o aumento da proporção de estruturas condensadas de anéis aromáticos tendo defeitos. Os biocarvões de biomassa de lodo de esgoto e estrume de galinha e porco, modificados com magnésio, foram preparados com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, temperatura de 550 °C e tempo de residência de 120 min.

Já Li et al. (2020) tiveram resultados similares com as menores razões. Utilizando biocarvão de resíduo de café, pirolisado sob diferentes temperaturas (600, 700 e 800 °C) com uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ e um tempo de residência de 120 min obtiveram valores de I_D/I_G de 0,841, 0,826 e 0,819, destacando a influência da taxa de aquecimento para a estrutura carbonácea mais ordenada.

Para todos os biocarvões também é possível averiguar que a banda D é menos intensa que a banda G, todavia sua largura total à meia altura (w_D), é muito mais ampla, e quanto maior esse valor, maior a desordem e o número de defeitos, e mais amorfas as formas de carbono se apresentam nas amostras (TORRES et al., 2015)

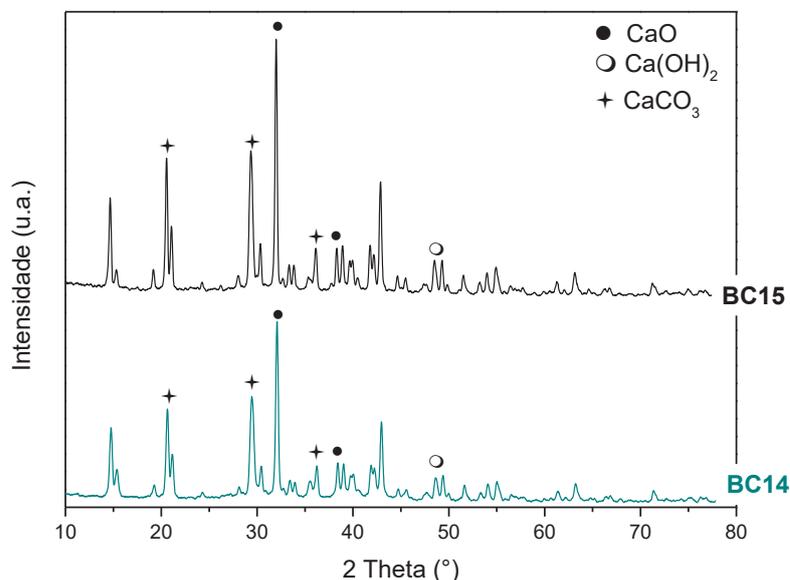
Além disso, a presença da banda 2D no espectro Raman, que pode ser observado na Figura 6, sugere a conversão da estrutura amorfa do material em estruturas similares ao grafeno, com o alta dessa banda quando o material tem muitas camadas de grafeno ou óxidos de grafeno (FERRARI; ROBERTSON, 1969). Maioria dos biocarvões apresentaram a banda 2D, os únicos que não apresentaram foram os BC01 (TA: 15 °C min⁻¹; T: 350 °C; TR: 30 min), BC02 (TA: 15 °C min⁻¹; T: 450 °C; TR: 0 min) e BC03 (TA: 10 °C min⁻¹; T: 350 °C; TR: 0 min).

A partir dos resultados verifica-se que os biocarvões parcialmente pirolisados apresentaram maiores estruturas de desordem, enquanto os biocarvões totalmente pirolisados apresentaram mais estruturas ordenadas. Isso também se relaciona com o resultado observado pela análise BET, onde quanto mais grafitizado o material, maior é a área superficial específica.

5.2.5 Difração de raios-X

A estrutura cristalográfica dos biocarvões foi analisada utilizando a difração de raios-X, Figura 11.

Figura 11 - Difratoograma de raios-X para os BC14 (TA: 10 °C min⁻¹; T: 450 °C; TR: 30 min) e BC15 (TA: 5 °C min⁻¹; T: 450 °C; TR: 0 min)

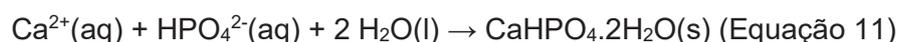


Fonte: Autora, 2022.

Os biocarvões, na Figura 11, apresentarem picos agudos de difração distintos relacionados a CaO, Ca(OH)₂ e CaCO₃. A formação destes indica que o biocarvão tem potencial para a remoção de fosfato (SAADAT et al., 2018).

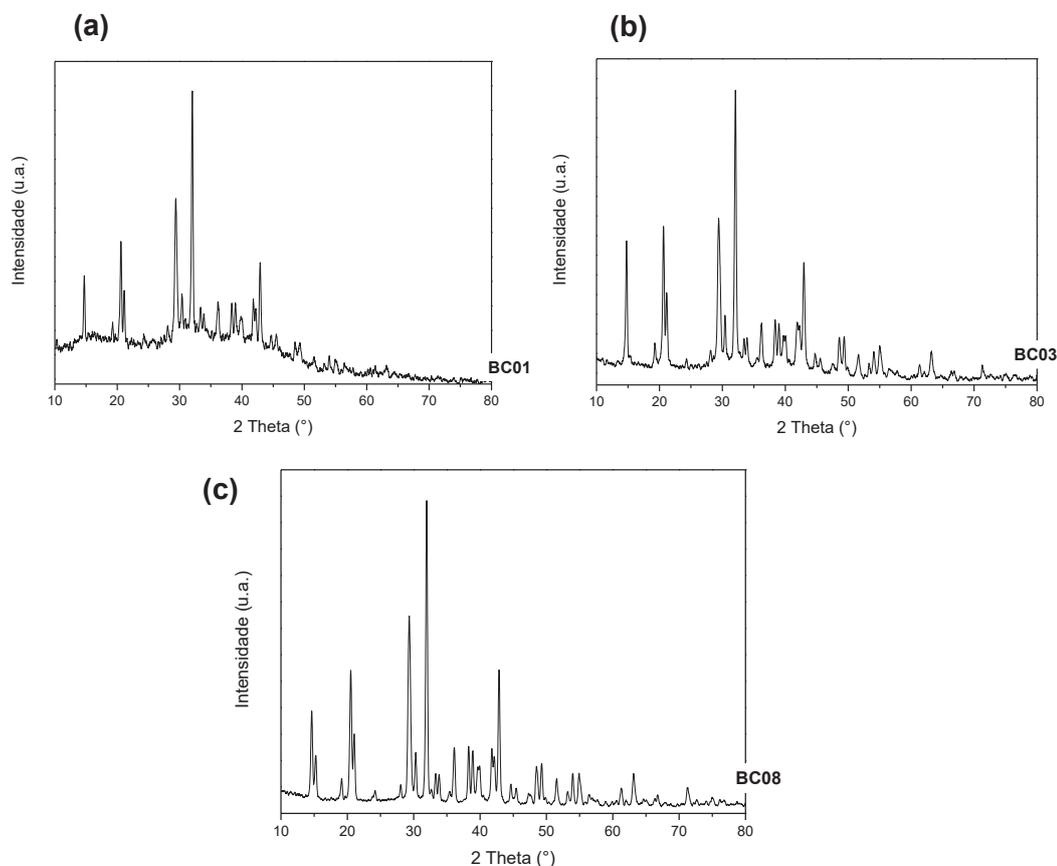
Para o BC14 e BC15 observam-se os picos em $2\theta = 32,02^\circ$ e $38,22^\circ$, relacionados ao CaO (JCPDS No. 48–1467) (LIAO et al., 2022). Para CaCO₃, tem-se os picos em $2\theta = 20,71^\circ$, $29,39^\circ$ e $36,20^\circ$ que pode ter se formado tanto por meio da modificação, quanto durante a pirólise que reagirá com parte do Ca(OH)₂ e gerar CaCO₃ (WANG et al., 2010; ZENG;KAN, 2022). Com relação ao Ca(OH)₂, nota-se apenas o pico de $2\theta = 48,49^\circ$, relativo a decomposição de Ca(OH)₂ em CaO durante a pirólise (DENG et al., 2021). Além disso, o carbono pode ter realizado uma reação redox com CaCO₃ resultando na produção de CaO, CO e CO₂ durante a pirólise (WANG et al., 2010).

Entendendo os produtos de cálcio presentes no biocarvão pode-se idealizar uma possível reação com as espécies de fosfato, como na Equação 11, (ANTUNES et al., 2022).



Além das espécies de cálcio também pode-se utilizar o difratograma de raios-X para entender melhor as características dos biocarvões, como na Figura 12.

Figura 12 - Difratoograma de raios-X para (a) BC01 (TA: 15 °C min⁻¹; T: 350 °C; TR: 30 min), (b) BC03 (TA: 10 °C min⁻¹; T: 350 °C; TR: 0 min) e (c) BC08 (TA: 5 °C min⁻¹; T: 450 °C; TR: 60 min)



Fonte: Autora, 2022.

Observando na Figura 12a e 12b das amostras BC01 e BC03 é possível notar a presença do carbono amorfo entre $2\theta = 20$ a 50° (SUBRATTI et al., 2021). Essa presença indica que para esses biocarvões (BC01 = TA: 15 °C min⁻¹, T: 350 °C, TR: 30 min e BC03 = TA: 10 °C min⁻¹, T: 350 °C, TR: 0 min), que tiveram menor tempo total de pirólise no forno (BC01 aproximadamente 52 minutos e BC03 cerca de 33 minutos), não houve a pirólise completa do material.

Bardalai & Mahanta (2018) também obtiveram um biocarvão que apresentou um comportamento amorfo. Eles prepararam um biocarvão de biomassa lenhosa com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e temperatura de 450 °C, sem tempo de residência, totalizando um tempo total de pirólise de aproximadamente 43 minutos.

A não ocorrência da pirólise completa do biocarvão, resulta no menor desenvolvimento da área superficial específica e do volume total de poros, dado que corrobora com o observado pela análise BET, onde o B03 apresentou os menores valores ASE. Além disso, pelas imagens de MEV foi possível verificar uma morfologia similar a biomassa, com pouca formação de fissuras e poros, além da presença de grupos funcionais específicos para materiais lignocelulósicos, averiguado pelo FTIR. No espectro

Raman, não apresentaram a banda D, G e 2D, como no caso do BC03, ou apresentaram com pouca clareza, como no caso do BC01, confirmando a presença de matéria orgânica não pirolisada, o que justifica as piores taxas de adsorções para o fosfato que será detalhado no item 5.3.

Além disso, a linha de base ruidosa também justifica a presença de material orgânico amorfo (DEHKHODA et al., 2014), mostrando essa diferença quando comparado aos biocarvões que tiveram uma pirólise completa, como observado no BC15 e no BC08, na Figura 12c. A pirólise completa do BC15 e BC08 também pode ser afirmada por maiores valores de ASE e VTP e razão I_D/I_G menores, como observado pela análise de Raman.

5.3 ADSORÇÃO DO FOSFATO

5.3.1 Determinação da curva analítica para o fosfato

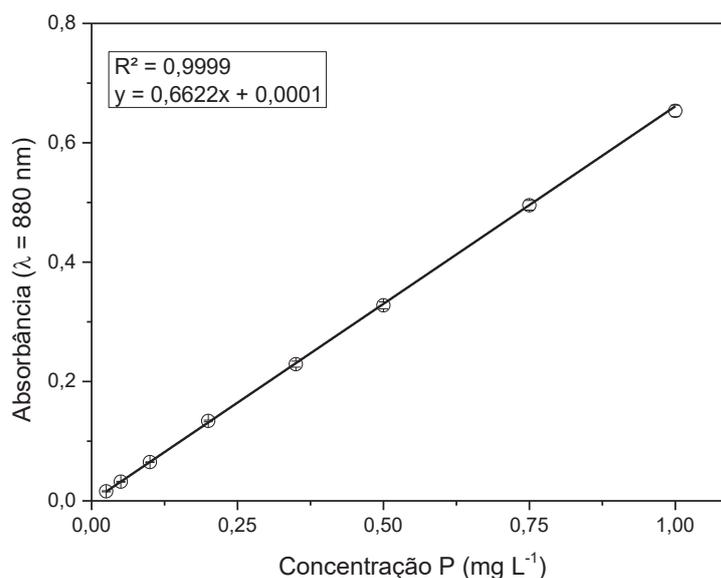
A faixa de concentração escolhida para as curvas analíticas foi de 0,025 a 1,0 mg L⁻¹ e elas foram construídas a partir dos valores de absorbância obtidos em 880 nm, que é o comprimento de onda de máxima absorbância para o fosfato (BAIRD, 2017).

A curva analítica usada na quantificação de fosfato se mostrou linear, com coeficiente de determinação (R^2) de 0,9999, Figura 13. Os limites de detecção (LOD, *limit of detection*) e quantificação (LOQ, *limit of quantification*) foram calculados seguindo a recomendação da IUPAC (1997), a partir das equações 12 e 13, obtendo os valores de 0,008 e 0,025 mg L⁻¹, respectivamente.

$$\text{LOD} = 3 \times s_{\text{branco analítico}} \text{ (Equação 12)}$$

$$\text{LOQ} = 10 \times s_{\text{branco analítico}} \text{ (Equação 13)}$$

Sendo: s = estimativa do desvio padrão;

Figura 13 - Curva analítica de fosfato na faixa de concentração de 0,025 a 1,0 mg L⁻¹.

Fonte: Autora, 2021.

A curva é homocedástica por apresentar resíduos independentes e aleatórios, verificados pelo teste estatístico de Cochran, sem presença de *outliers* no número de replicatas realizadas. O gráfico de resíduos está no Anexo 2.

5.3.2 Planejamento fatorial 3² para a determinação de concentração e massa de biocarvão

A resposta avaliada no planejamento foi a porcentagem de remoção do fosfato.

Tabela 7 - Respostas obtidas em termos de porcentagem de remoção (%), sendo as maiores respostas em destaque.

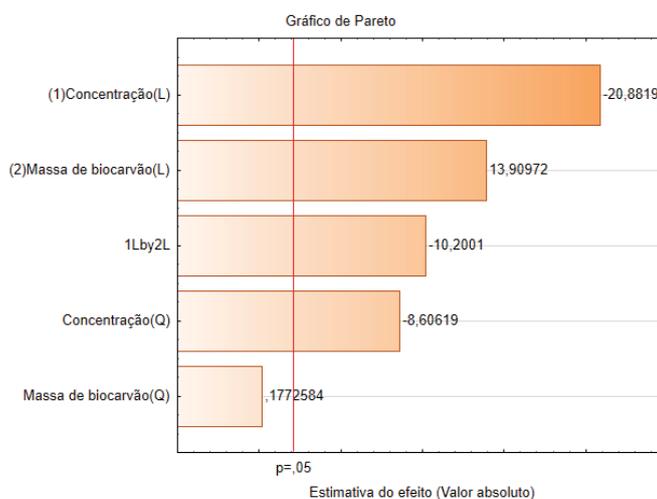
Experimento	CP (mg L ⁻¹)*	MB (g)**	% de remoção
1	10,0	0,050	20 ± 6,6
2	10,0	0,075	49 ± 7,7
3	10,0	0,100	78 ± 6,0
4	50,0	0,050	6,4 ± 2,3
5	50,0	0,075	17 ± 1,0
6	50,0	0,100	26 ± 1,1
7	100,0	0,050	4,7 ± 2,0
8	100,0	0,075	8,3 ± 0,7
9	100,0	0,100	12 ± 1,0

*CP = Concentração de fosfato; **MB = Massa de biocarvão.

Fonte: Autora, 2021

A Tabela 7 apresenta a média da triplicata das respostas obtidas em cada ensaio do planejamento. Por meio da análise do gráfico de Pareto apresentados na Figura 14 é possível observar os efeitos significativos para a porcentagem de remoção de fosfato. O nível de significância adotado para este estudo foi de 95 %, portanto, os coeficientes que apresentaram probabilidade maior do que o 0,95 (ou seja, p-valor > 0,05) não foram considerados estatisticamente significativos.

Figura 14 - Gráfico de Pareto indicando os valores e a significância dos efeitos de interação do planejamento fatorial 3^2 .



Fonte: Autora, 2021

No gráfico de Pareto é possível observar que o efeito de maior significância é a concentração linear, seguido pela massa de biocarvão, também linear, o efeito de interação entre a massa do biocarvão e a concentração de fosfato e, por fim, o efeito quadrático da concentração. A seguir, ajustou-se um modelo matemático somente com os coeficientes que foram considerados estatisticamente significativos, e o ajuste do modelo foi avaliado utilizando a ANOVA, Tabela 8. O modelo apresenta-se de acordo com a Equação 14, em que X_1 e X_2 são os valores das variáveis independentes concentração e massa de biocarvão, respectivamente.

$$\text{Remoção (\%)} = 29,9221 - 20,8819X_1 + 13,9097X_2 - 10,2001X_1X_2 - 8,6062X_1^2 \text{ (Equação 14)}$$

Verificou-se que as duas variáveis independentes foram consideradas estatisticamente significativas, em termos lineares ou quadráticos, para a remoção de fosfato. A concentração (X_1), em termos linear e quadrático, destacou-se dentre as demais variáveis como a de maior efeito, com valor de p igual a $4,5671 \times 10^{-14}$ (linear) e p igual a $8,5293 \times 10^{-8}$ (quadrática), influenciando inversamente na adsorção. Assim quanto menor

a concentração, maior a eficiência de remoção. Em contrapartida, a massa de biocarvão (X_2), em termo linear, apresentou um efeito positivo, ou seja, quanto maior a quantidade de biocarvão, maior a remoção de fosfato no meio. Por fim, o efeito de interação entre a concentração de fosfato e a massa de biocarvão apresentou-se significativa com um coeficiente negativo. Isto significa que um aumento na remoção de fosfato ocorre pela interação inversa dos fatores, ou seja, quando um fator está no seu nível negativo e o outro no nível positivo, como por exemplo, a menor concentração de fosfato e maior quantidade de biomassa.

Uma possível explicação dos coeficientes se dá pela razão entre a disponibilidade de sítios adsorventes e quantidade de fosfato no meio, sendo que uma maior eficiência na remoção do fosfato é alcançada quando ainda existem sítios adsorventes disponíveis para a sorção do analito de interesse, ou seja, uma maior quantidade de biocarvão e uma menor concentração de fosfato.

Tabela 8 - ANOVA para o modelo proposto no planejamento 3^2 apenas com os coeficientes significativos.

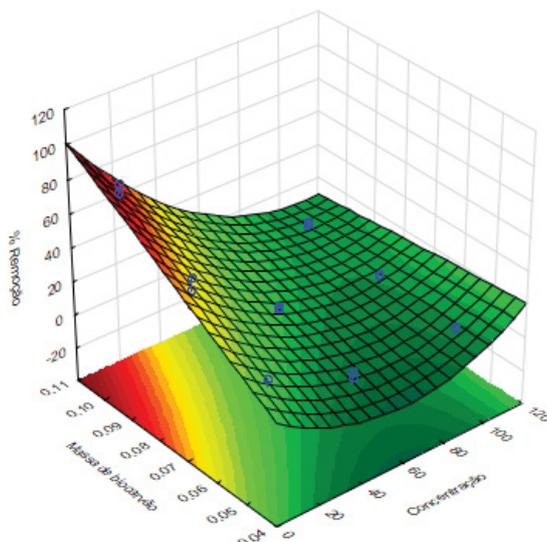
	<i>gl</i> ¹	<i>SQ</i> ²	<i>MQ</i> ³	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	5	13880,11	2776,021	122,754	$8,26 \cdot 10^{-15}$
Resíduo	21	474,9048	22,61451		
Falta de ajuste	3	242,2	80,73333	4,680193	0,0138
Erro puro	18	310,5	17,25		
Total	26	14355,01			

*gl*¹ = graus de liberdade; *SQ*² = Soma Quadrática; *MQ*³ = Média Quadrática

Fonte: Autora, 2022.

O modelo matemático que descreve a resposta, apresentado na Equação 14, é capaz de explicar 95% ($R^2_{\text{ajust}} = 0,9523$) da variação na remoção de fosfato, não apresentando falta de ajuste ($F_{\text{crítico}}(3; 18; 95\%) = 3,16$) e apresentando uma regressão significativa ($F_{\text{crítico}}(5; 21; 95\%) = 2,68$). A Figura 15 apresenta o gráfico de superfície de resposta, correlacionando as variáveis com o percentual de remoção de fosfato.

Figura 15 - Superfície de resposta correlacionando as variáveis massa de biocarvão e concentração de fosfato para verificar o percentual de remoção de fosfato.



Fonte: Autora, 2021.

De acordo com a Figura 15, foi possível observar que uma maior remoção de fosfato é obtida com os valores mínimos de concentração e máximos de massa de biocarvão (0,100 g) estudados. Dessa forma, adotou-se que as melhores condições para se realizar as sorções com biocarvões são 10,0 mg L⁻¹ de solução de fosfato e massa de biocarvão de aproximadamente 0,100 g e 50 mL de solução.

5.3.3 Planejamento fatorial Box-Behnken para a avaliação da adsorção de fosfato nos biocarvões

A resposta avaliada neste planejamento fatorial foi a porcentagem de remoção de fosfato. A Tabela 9 apresenta as respostas obtidas em cada ensaio do planejamento, sendo as melhores em destaque.

Tabela 9 - Planejamento experimental Box-Behnken para os biocarvões modificados.

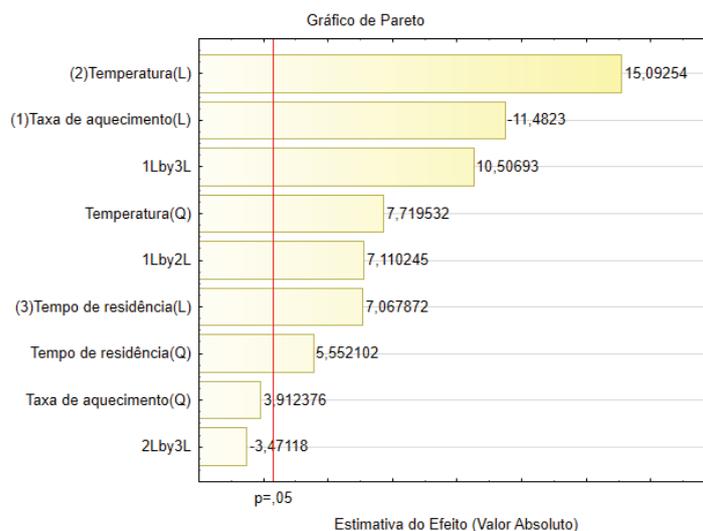
Ensaio	Biocarvões	Variáveis			Níveis			Respostas %
		TA	T	TR	TA	T	TR	
		(°C min ⁻¹)	(°C)	(min)				
1	09	5	350	30	-	-	0	76
2	01	15	350	30	+	-	0	7,6
3	04	5	550	30	-	+	0	79
4	07	15	550	30	+	+	0	75
5	15	5	450	0	-	0	-	93
6	02	15	450	0	+	0	-	9,6
7	08	5	450	60	-	0	+	72
8	12	15	450	60	+	0	+	84
9	03	10	350	0	0	-	-	7,9
10	11	10	550	0	0	+	-	84
11	05	10	350	60	0	-	+	42
12	06	10	550	60	0	+	+	88
13	14	10	450	30	0	0	0	90
14	10	10	450	30	0	0	0	88
15	13	10	450	30	0	0	0	81

Fonte: Autora, 2021

A maioria dos biocarvões tiveram adsorções acima de 70 %, sendo que com os biocarvões 06, 10, 14 e 15 foram obtidas as maiores adsorções 88, 90, 88, e 93 %, respectivamente, enquanto as menores adsorções ocorreram nos biocarvões 1, 2 e 3, com 7,6, 9,6 e 7,9 %, respectivamente.

Por meio da análise do gráfico de Pareto apresentados na Figura 16, é possível observar os efeitos significativos para a porcentagem de remoção. O nível de significância adotado para este estudo foi de 95 %, portanto, os coeficientes que apresentaram probabilidade maior do que o 0,95 (ou seja, p-valor > 0,05) não foram considerados estatisticamente significativos. No gráfico de Pareto é possível observar que o efeito de maior significância é a temperatura linear seguido pela taxa de aquecimento, também linear e o efeito de interação entre a taxa de aquecimento e o tempo de residência. Os efeitos quadráticos da temperatura, a interação entre a taxa de aquecimento e a temperatura, e os efeitos lineares e quadráticos de tempo de residência também foram considerados significativos, mas com menor influência.

Figura 16 - Gráfico de Pareto, que indica os valores e a significância dos efeitos de interação do planejamento Box-Behnken.



Fonte: Autora, 2021

Com os efeitos considerados significativos, ajustou-se um modelo matemático de acordo com a Equação 15 e o ajuste deste foi avaliado utilizando a ANOVA, Tabela 10. Nesse modelo X_1 , X_2 e X_3 são os valores das variáveis independentes taxa de aquecimento, temperatura e tempo de residência, respectivamente.

$$\text{Remoção (\%)} = 46,1254 - 11,4823X_1 + 15,0925X_2 + 7,7195X_2^2 + 7,0679X_3 + 5,5521X_3^2 + 7,1102X_1X_2 + 10,6069X_1X_3 \text{ (Equação 15)}$$

Verificou-se que as três variáveis independentes foram consideradas estatisticamente significativas em termos lineares ou quadráticos para a remoção de fosfato. A temperatura (X_2), em termos linear e quadrático, destacou-se dentre as demais variáveis como a de maior efeito, com valor de p igual a 0,00436 (linear) e p igual a 0,016370 (quadrática), assim, quanto maior a temperatura, maior a eficiência de remoção. O tempo de residência, assim como a temperatura também apresentou um coeficiente positivo, desta forma, maiores tempos de residência, no geral, favorecerem a remoção de fosfato na solução. Por ter sido o efeito principal com menor valor de coeficiente, e consequentemente o menos significativo para a remoção de fosfato, pode-se inferir que, comparado com os demais fatores, o tempo de residência já se apresentava em uma faixa mais próxima da região ótima do sistema. Por fim, a taxa de aquecimento, foi o único efeito principal que apresentou um coeficiente negativo, resultando em uma maior remoção de fosfato em menores taxas de aquecimento.

Apesar da taxa de aquecimento apresentar um valor negativo, ambos os seus efeitos de interação de primeira ordem (X_1X_2 , taxa de aquecimento e temperatura e X_1X_3 ,

taxa de aquecimento e tempo de residência) apresentaram valores positivos. Isto se deve, pois altas taxas de aquecimento podem ser compensadas aumentando-se tanto a temperatura de pirólise quanto o tempo de residência do material no forno. Desta forma, é possível garantir um maior efeito sinérgico durante a queima do material uma vez que o mesmo é mantido por uma maior quantidade de tempo no forno.

Tabela 10 - ANOVA para o modelo proposto no planejamento tipo Box-Behnken apenas com os coeficientes significativos.

	<i>gl</i> ¹	<i>SQ</i> ²	<i>MQ</i> ³	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	9	13706,08	1522,898	19,1641	0,002311
Resíduo	5	397,331	79,4662		
Falta de ajuste	3	356,8844	118,9615	5,882396	0,1487
EP	2	40,4466	20,2233		
Total	14	14103,41			

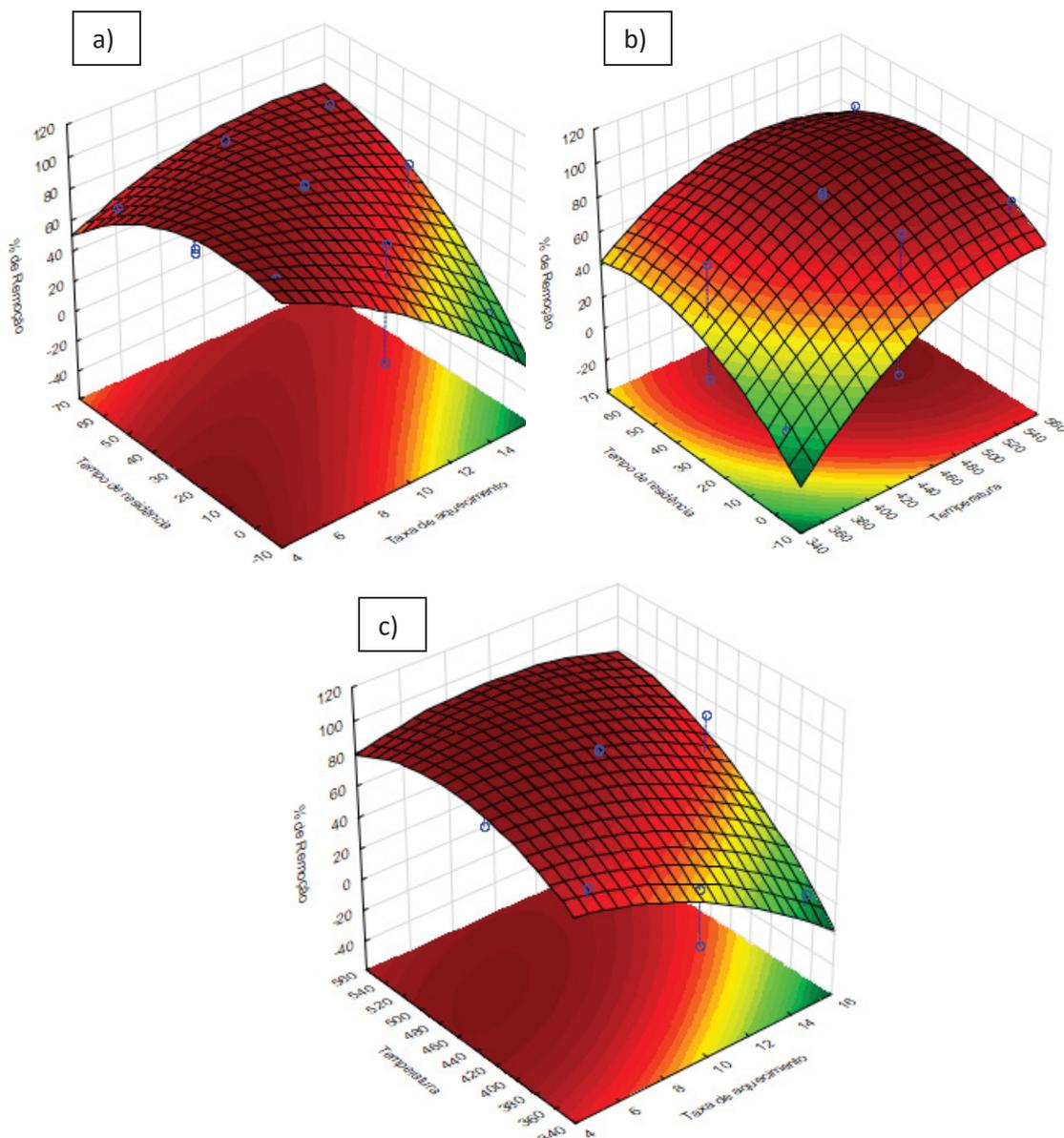
*gl*¹ = graus de liberdade; *SQ*² = Soma Quadrática; *MQ*³ = Média Quadrática

Fonte: Autora, 2021.

O modelo matemático que descreve a resposta, apresentado na Equação 15, é capaz de explicar 92 % ($R^2_{ajust} = 0,9218$) da variação na remoção de fosfato,) e apresentando uma regressão significativa ($F_{crítico} (9; 5; 95\%) = 4,77$).

A Figura 17 apresenta os gráficos de superfície de resposta, correlacionando as variáveis com o percentual de remoção de fosfato.

Figura 17 - Superfície de resposta, correlacionando as variáveis com o percentual de remoção de fosfato.



Fonte: Autora, 2021.

De acordo com a Figura 17a, fixou-se a temperatura em seu valor médio (450 °C), e as variáveis taxa de aquecimento e tempo de residência foram confrontadas com a região ótima para a resposta. Neste caso, foi possível observar que a remoção de fosfato é intensificada à medida que o tempo de residência está na faixa entre 0 e 30 minutos e a taxa de aquecimento se desloca para seu valor mínimo.

Na Figura 17b, a taxa de aquecimento foi mantida constante sem seu valor médio (10 °C min⁻¹) e as variáveis temperatura e tempo de residência foram correlacionadas com a região ótima para o percentual de remoção. Notou-se, com essas condições, que a remoção de fosfato tende a aumentar quando o valor de temperatura está em seu nível máximo estudado (550 °C) e o tempo de residência no forno na faixa de 30 a 60 minutos.

Já na Figura 17c, fixou-se o valor média do tempo de residência (30 minutos), e as variáveis taxa de aquecimento e temperatura foram correlacionadas com a região ótima para o aumento da eficiência de remoção. Observou-se que a diminuição da taxa de aquecimento e a temperatura na faixa de 450 até 550 °C favoreceu o aumento da eficiência de remoção do fosfato.

Por fim, foram calculados os valores ótimos das três variáveis operacionais estudadas para a máxima remoção de fosfato, nas condições avaliadas. Assim são requeridos uma taxa de aquecimento de 12 minutos, uma temperatura de 523 °C e um tempo de residência de 49 minutos.

Zhu et al., (2020) observaram valores similares aos valores ótimos calculados, onde o biocarvão modificado com óxido de magnésio preparado a 550 °C e com 30 minutos de tempo de residência atingiu uma taxa de remoção de fosfato acima de 99 % com uma capacidade máxima de adsorção de 60,95 mg g⁻¹.

Como comentado anteriormente, a pirólise lenta possibilita uma maior liberação da matéria orgânica e dos compostos voláteis, possibilitando uma maior quantidade de poros desobstruídos nos biocarvões (ABOULKAS et al., 2017; LIU et al., 2019). Entretanto a degradação da hemicelulose, celulose e lignina para a formação dos poros, também é altamente impactada pela temperatura de pirólise. Para ocorrer a total degradação destes compostos são necessárias temperaturas de pirólise mais elevadas. Porém, temperaturas muito superiores a 500 °C causam uma diminuição dos grupos funcionais, importantes para a sorção do fosfato na superfície do biocarvão (WEI et al., 2019).

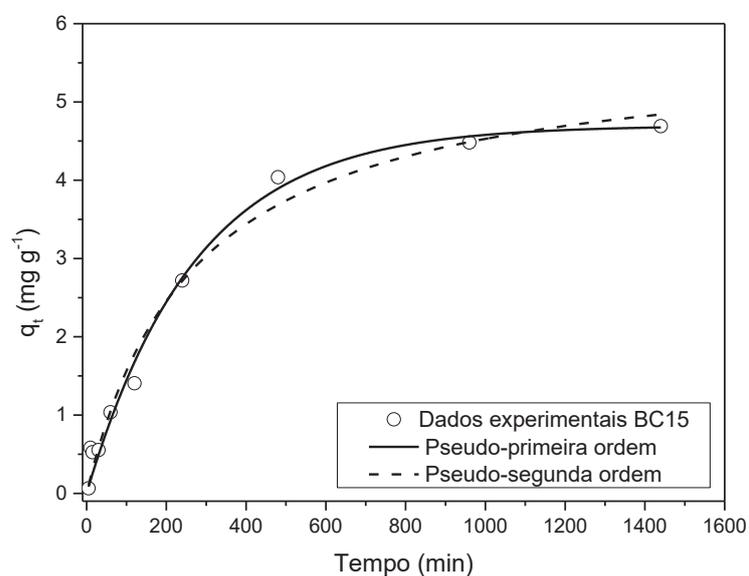
Por fim, torna-se necessário empregar um tempo de residência no biocarvão de forma a aumentar a sua estabilidade e formação dos poros, porém altos tempos de residência podem influenciar na área superficial do material e assim, diminuir a sua eficiência de remoção (WANG, Z. et al., 2019). Desta forma, as condições ótimas experimentais obtidas nesse trabalho mostraram-se de acordo com os dados da literatura. Para obter um maior embasamento dos resultados obtidos, estudos de caracterização serão empregados em cada um dos materiais desenvolvidos, em uma etapa futura.

5.3.4 Estudo cinético

Os estudos cinéticos auxiliam na predição do processo de adsorção, determinando o tempo em que o equilíbrio é atingido, e são comumente utilizados em estudos para a adsorção de fosfato em águas com biocarvão como adsorvente (LALLEY et al., 2016; LI et al., 2016; TAKAYA et al., 2016b; YANG et al., 2021; ZHANG et al., 2016). Neste trabalho, o estudo cinético foi realizado para avaliar a adsorção do fosfato nas diversas amostras de biocarvão.

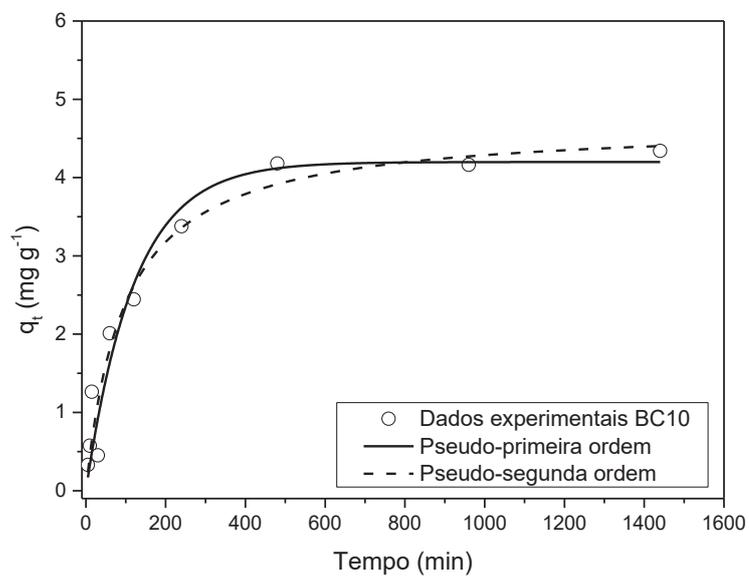
Para descrever o processo de adsorção do fosfato nas amostras de biocarvão foram empregados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898) e pseudo-segunda ordem (HO; MCKAY, 1999). Os modelos para o BC15 (TA: 5 °C min⁻¹; T: 450 °C; TR: 0 min), o BC10 (TA: 10 °C min⁻¹; T: 450 °C; TR: 30 min), o BC14 (TA: 10 °C min⁻¹; T: 450 °C; TR: 30 min) e o BC04 (TA: 5 °C min⁻¹; T: 550 °C; TR: 30 min)., que apresentam maior adsorção de fosfato, podem ser observados na Figura 18, 19, 20, e 21. As demais curvas são apresentadas no Anexo 3.

Figura 18 - Curva de cinética de adsorção do fosfato a 25 °C com o biocarvão 15 (TA: 5 °C min⁻¹; T: 450 °C; TR: 0 min). Condições: pH 6,5 e massa de adsorvente de 0,100 g.



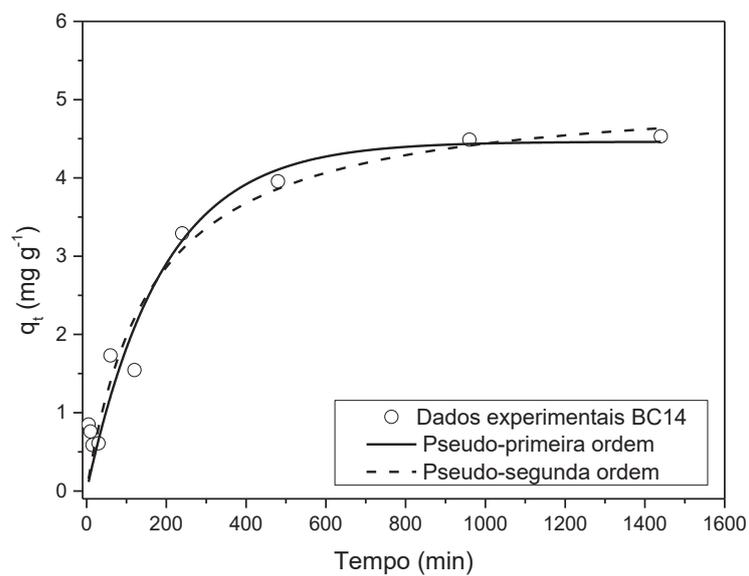
Fonte: Autora, 2021.

Figura 19 - Curva de cinética de adsorção do fosfato a 25 °C com o biocarvão 10 (TA: 10 °C min⁻¹; T: 450 °C; TR: 30 min). Condições: pH 6,5 e massa de adsorvente de 0,100 g.



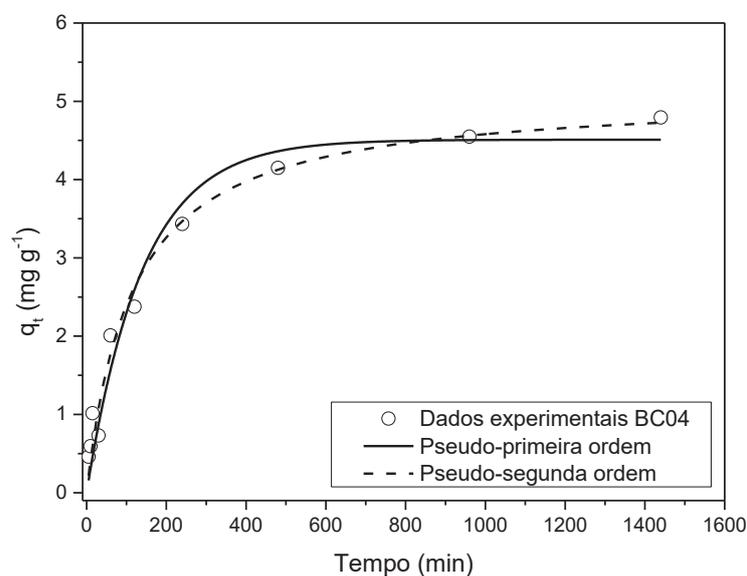
Fonte: Autora, 2021.

Figura 20 - Curva de cinética de adsorção do fosfato a 25 °C com o biocarvão 14 (TA: 10 °C min⁻¹; T: 450 °C; TR: 30 min). Condições: pH 6,5 e massa de adsorvente de 0,100 g.



Fonte: Autora, 2021.

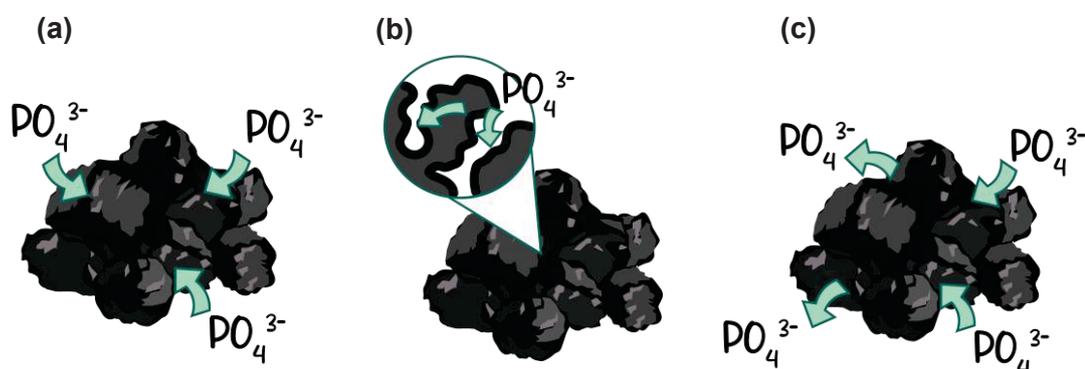
Figura 21 - Curva de cinética de adsorção do fosfato a 25 °C com o biocarvão 04 (TA: 5 °C min⁻¹; T: 550 °C; TR: 30 min). Condições: pH 6,5 e massa de adsorvente de 0,100 g.



Fonte: Autora, 2021.

O fosfato foi adsorvido nos primeiros 480 min (8 h) do experimento e, em alguns casos, a adsorção aumentou suavemente, mas com estabilidade, até o fim do experimento atingindo um gradual equilíbrio. O processo de adsorção dos biocarvões ocorre em três estágios: (1) o estágio de rápida adsorção, onde o íon fosfato se combina rapidamente e preferencialmente com os sítios adsorptivos na superfície; (2) estágio de lenta adsorção, onde os sítios adsorptivos na superfície estão ocupados e os íons de fosfato penetram os espaços do adsorvente por difusão e se combinam com pontos efetivos neste espaço; e (3) estágio de equilíbrio de adsorção, onde caminha-se para o equilíbrio pois este é a condição termodinâmica de menor energia (LIU et al., 2019; ZHAO et al., 2011). Um esquema representativo pode ser observado na Figura 22.

Figura 22 - Os três estágios do processo de adsorção dos biocarvões: (a) rápida adsorção; (b) lenta adsorção e (c) equilíbrio de adsorção.



Fonte: Autora, 2021.

A Tabela 11, mostra os valores dos parâmetros cinéticos dos modelos testados. Quanto maior o valor de R^2 e menor valor de SQR, melhor será o ajuste do modelo (HAMEED et al., 2007).

Tabela 11 - Parâmetros cinéticos para a remoção de fosfato utilizando o biocarvão 04 (TA: 5 °C min⁻¹; T: 550 °C; TR: 30 min), o biocarvão 10 (TA: 10 °C min⁻¹; T: 450 °C; TR: 30 min), o biocarvão 14 (TA: 10 °C min⁻¹; T: 450 °C; TR: 30 min) e o biocarvão 15 (TA: 5 °C min⁻¹; T: 450 °C; TR: 0 min).

Modelos								
Biocarvão (TA/T/TR)	Pseudo-Primeira Ordem				Pseudo-Segunda Ordem			
	K_f (h ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R^2	SQR	K_s (h ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R^2	SQR
BC04(05/550/30)	0,0071	4,51	0,9599	0,9391	0,0017	5,10	0,9783	0,5074
BC10(10/450/30)	0,0082	4,20	0,9450	1,1633	0,0022	4,69	0,9516	1,0222
BC14(10/450/30)	0,0053	4,46	0,9317	1,4934	0,0012	5,15	0,9377	1,3639
BC15(05/450/0)	0,0037	4,70	0,9861	0,3615	0,0006	5,74	0,9818	0,4757

Fonte: Autora, 2021

A partir da análise dos dados da Tabela 11, os coeficientes de regressão do modelo de pseudo-segunda ordem se mostraram os melhores na adsorção do fosfato nos BC04, BC10 e BC14. O BC15 foi a exceção, onde os coeficientes de regressão ficaram similares e o SQR da pseudo-primeira ordem ficou menor, podendo significar que a adsorção do biocarvão 15 não ocorre completamente em monocamada.

O modelo de pseudo-segunda ordem assume um sistema em que o mecanismo de adsorção é determinado por quimissorção, e não fisissorção (o qual corrobora com o

modelo de isoterma de Langmuir que assume adsorção em monocamada e será detalhado no item 4.3.5)

A quimissorção envolve forças de valência onde o adsorvente e o adsorvato compartilham e trocam elétrons (LALLEY et al., 2016). Para as interações de quimissorção há três mecanismos que podem ocorrer: a interação π - π , a interação cátion- π e as ligações de hidrogênio (CHOUDHARY et al., 2020). Todos os mecanismos podem ocorrer simultâneos para a adsorção da espécie de interesse, neste caso, do fosfato.

Diante do observado, os biocarvões 02, 04, 05, 06, 07, 10, 12, 13 e 14 possuem mecanismo de quimissorção predominante, pois ajustaram-se melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem, enquanto os biocarvões 08, 09, 11, 15 possuem mecanismo de fisissorção predominante, pois ajustaram-se melhor ao modelo de pseudo-primeira ordem. Os biocarvões 01 e 03 não se ajustaram para nenhum dos modelos, o que é justificado por sua menor adsorção.

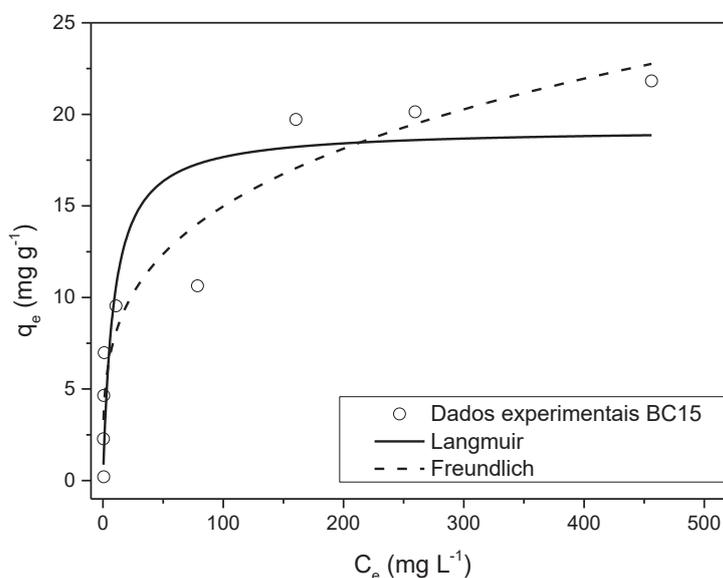
Os estudos cinéticos para todas as amostras podem ser observados no Anexo 3.

5.3.5 Estudo de equilíbrio de adsorção

Para avaliar a capacidade de adsorção dos biocarvões fez-se um estudo de equilíbrio com todos os biocarvões. A isoterma de adsorção indica como as moléculas que irão adsorver se distribuem entre a fase líquida e a fase sólida quando o processo de adsorção atinge um estado de equilíbrio (YAO et al., 2013) Os modelos de isoterma testados foram Langmuir (Equação 6), o qual assume que a adsorção ocorre em monocamada e com um número definido de sítios de adsorção e Freundlich (Equação 7), o qual assume energias adsorptivas diferentes na superfície (YAO et al., 2013).

A melhor adsorção ocorreu no BC15 (TA: 5 °C min⁻¹; T: 450 °C; TR: 0 min), com uma remoção de 93 % de fosfato e os modelos podem ser observados na Figura 23.

Figura 23 - Isotermas de adsorção de fosfato para o BC15 (TA: 5 °C min⁻¹; T: 450 °C; TR: 0 min) utilizando os modelos de Langmuir e Freundlich.



Fonte: Autora, 2021

Os parâmetros das isotermas para este produto são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Parâmetros das isotermas para a remoção de fosfato utilizando o BC15.

Langmuir	BC15(05/450/0)	Freundlich	BC15(05/450/0)
q_{\max} (mg g ⁻¹)	19,23	K_F	2,125
K_L	0,1134	$1/n$	0,2755
R^2	0,7888	R^2	0,9070

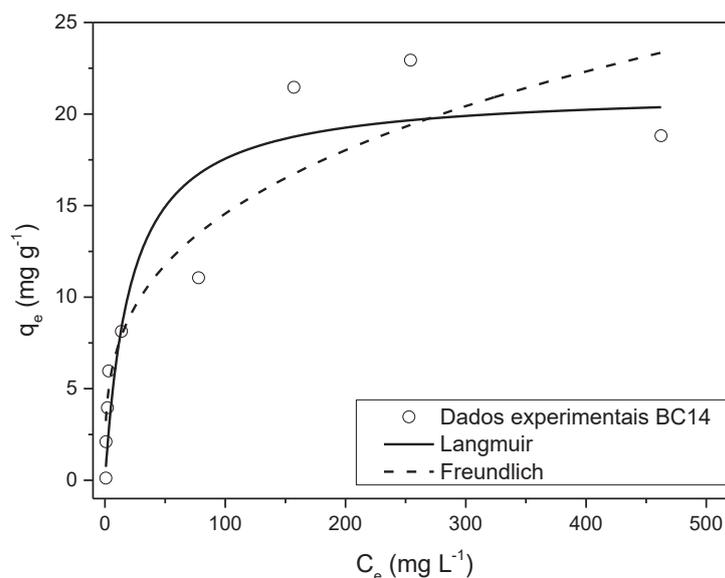
Fonte: Autora, 2021

A partir da análise dos dados da Tabela 12, verificou-se que o ajuste dos modelos, de acordo com o R^2 , ficou melhor para Freundlich ($R^2=0,9070$) do que para Langmuir ($R^2=0,7888$). O valor de $1/n$ na isoterma de Freundlich está abaixo de 1, indicando uma tendência a isoterma normal, enquanto acima de 1 indicaria uma adsorção cooperativa, porém pela regressão estar muito abaixo, a tendência continua sendo de Freundlich (HAMEED et al., 2007).

A isoterma de Freundlich e o modelo cinético de pseudo-primeira ordem corroboram, assim confirma-se a adsorção favorável do biocarvão 15 para o fosfato por meio de fisissorção com energias adsorptivas diferentes na superfície, sob as condições usadas nesse estudo. A capacidade máxima de adsorção a partir do modelo de Langmuir foi 19,23 mg g⁻¹, com uma remoção de 93 %.

O biocarvão 14 (TA: 10 °C min⁻¹; T: 450 °C; TR: 30 min) também apresentou assuma das melhores adsorções, com uma remoção de 90 % de fosfato e os modelos podem ser observados na Figura 24.

Figura 24 - Isotermas de adsorção de fosfato para o biocarvão 14 (TA: 10 °C min⁻¹; T: 450 °C; TR: 30 min) utilizando os modelos de Langmuir e Freundlich.



Fonte: Autora, 2021.

Os parâmetros das isotermas para este produto são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Parâmetros das isotermas para a remoção de fosfato utilizando o BC14.

Langmuir	BC14(10/450/30)	Freundlich	BC14(10/450/30)
q_{\max} (mg g ⁻¹)	21,31	K_F	3,52116
K_L	0,04679	$1/n$	0,3082
R^2	0,8646	R^2	0,8580

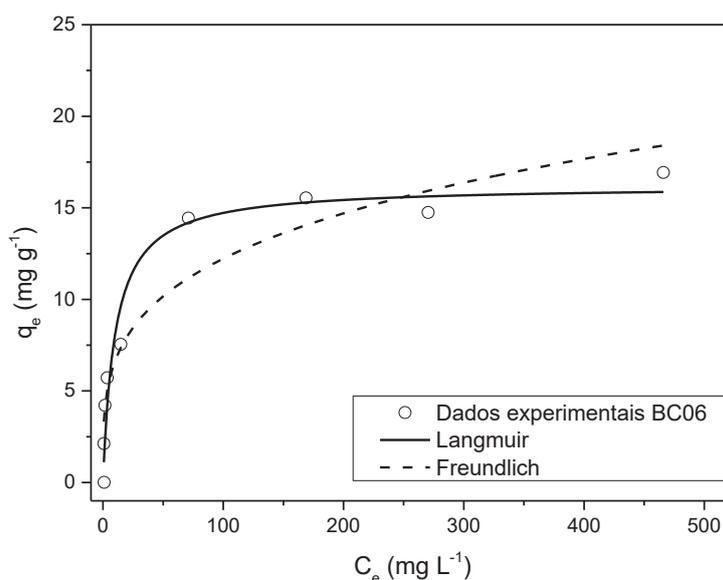
Fonte: Autora, 2021

A partir da análise dos dados da Tabela 13, verificou-se que o ajuste dos modelos, de acordo com o R^2 , para Langmuir ($R^2=0,8646$) e para Freundlich ($R^2=0,8580$), ficaram similares, destacando a possibilidade dos mecanismos simultâneas para a adsorção, também pode-se avaliar o melhor modelo com o auxílio de parâmetros adicionais. O valor de $1/n$ na isoterma de Freundlich está abaixo de 1, indicando uma tendência a isoterma normal de Langmuir.

As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos do parâmetro de equilíbrio adimensional (R_L) (Equação 10), citada em 3.8. O valor de R_L indica se a isoterma é desfavorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorável ($0 < R_L < 1$), ou irreversível ($R_L = 0$) (HAMEED et al., 2007; RWIZA et al., 2018). O valor de R_L foi de 0,5007, confirmando a adsorção favorável do biocarvão 14 para fosfato no modelo de Langmuir. A capacidade máxima de adsorção a partir do modelo de Langmuir foi 21,31 mg g⁻¹.

O biocarvão 06 (TA: 10 °C min⁻¹; T: 550 °C; TR: 60 min) também apresentou uma das melhores adsorções, com uma remoção de 88 % de fosfato e os modelos podem ser observados na Figura 25.

Figura 25 - Isotermas de adsorção de fosfato para o biocarvão 06 (TA: 10 °C min⁻¹; T: 550 °C; TR: 60 min) utilizando os modelos de Langmuir e Freundlich.



Fonte: Autora, 2021.

Os parâmetros das isotermas para este produto são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Parâmetros das isotermas para a remoção de fosfato utilizando o BC06.

Langmuir	BC06(10/550/60)	Freundlich	BC06(10/550/60)
q_{\max} (mg g ⁻¹)	16,21	K_F	3,596
K_L	0,09895	$1/n$	0,2657
R^2	0,9451	R^2	0,8923

Fonte: Autora, 2021

A partir da análise dos dados da Tabela 14, verificou-se que o ajuste dos modelos, de acordo com o R^2 , ficou melhor para Langmuir ($R^2=0,9451$), do que para Freundlich ($R^2=0,8923$). Outros parâmetros apenas confirmam a ótima resposta ao R^2 . O valor de $1/n$ na isoterma de Freundlich está abaixo de 1, indicando uma tendência a isoterma normal de Langmuir, além do valor de R_L ser de 0,3840, confirmando a adsorção favorável do biocarvão 06 para fosfato no modelo de Langmuir. A capacidade máxima de adsorção a partir do modelo de Langmuir foi $16,21 \text{ mg g}^{-1}$.

Dentre os dois modelos de isotermas testados, o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais conforme observado nas Tabelas 10, 11 e 12. Demonstra-se assim, uma superfície homogênea e formação de uma monocamada do fosfato sobre a superfície dos biocarvões (YAO et al., 2013; LIMA et al., 2022). Dentre todos os biocarvões aqueles que se ajustaram para Langmuir foram: BC02, BC03, BC04, BC05, BC06, BC10, BC11, BC12 e BC14. Já para Freundlich: BC01, BC07, BC08, BC09, BC13 e BC15.

Comparando-se o dado de q_{\max} obtido nesse trabalho com dados da literatura (Tabela 15), é possível observar que o valor obtido nesse estudo é similar aos valores encontrados na literatura.

Tabela 15 - Valores de q_{\max} para diferentes biomassas e diferentes modificadores encontrados na literatura.

Matéria prima	Modificador	$q_{\max} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	Autores
Serragem (BC15)	CaCl ₂	19,22	Este estudo
Serragem (BC14)	CaCl ₂	21,31	Este estudo
Serragem (BC06)	CaCl ₂	16,21	Este estudo
Serragem	Lama de cal (Ca ²⁺)	16,69	Yang et al. (2021)
Pedra-pomes	MgCl ₂	17,71	Karimaian et al. (2013)
Lodo de esgoto	Dolomita (Ca ²⁺)	29,18	Li et al. (2019)
Lodo de esgoto	MgCl ₂	28,10	Nardis et al. (2021)

Fonte: Autora, 2021.

As isotermas de todos os biocarvões podem ser observados no Anexo 4.

5.3.6 Estudo de adsorção em águas naturais

O estado trófico do lago localizado no campus do Jardim Botânico da Universidade Federal do Paraná é visualmente perceptível, conforme Figura 4. O lago possui macrófitas e algas em toda a superfície aquática.

O rio Belém, que possui toda a sua extensão na cidade de Curitiba, possui um grau elevado de poluição e de degradação de sua qualidade ambiental, como já relatado em estudos anteriores (GARCIAS et al., 2020; VIEZZER, 2022). A cidade de Curitiba possui uma extensão de mais de 4500 km de rede de esgoto, porém possui mais de doze mil ligações clandestinas que são destinadas diretamente para o Rio Belém, sem nenhum tratamento (GARCIAS, 2016). Assim, diversas espécies contaminantes podem estar presente nas águas.

Para a amostra do lago, foi determinada uma concentração de $0,154 \text{ mg L}^{-1}$ de fosfato, enquanto para a amostra do rio Belém $0,991 \text{ mg L}^{-1}$ de fosfato, resultado esperado devido às ligações irregulares na rede de esgoto. De acordo com a resolução CONAMA n° 357/05, o fósforo total em ambientes lênticos, como águas de lagos, lagoas, reservatórios ou charcos, deve ser de valor máximo de concentração de $0,020 \text{ mg L}^{-1}$, e para ambientes lóticos, como rios, riachos e córregos, de $0,10 \text{ mg L}^{-1}$. Apesar dos valores desse trabalho serem de ortofosfato e não fósforo total, é válido verificar que os valores de fósforo total deverão estar ainda maiores do que os da resolução, uma vez que, em termos de ortofosfato, já são superiores.

Para as amostras do lago, a remoção média foi de aproximadamente $50 \% \pm 7,0$, com um q médio de $37 \mu\text{g g}^{-1}$. Para as amostras do rio, a média de remoção foi de $10 \% \pm 1,6$, com um q médio de $49 \mu\text{g g}^{-1}$.

A diferença entre as remoções obtidas nas amostras de águas naturais (10 e 50 %) e nas soluções aquosas (até 93 %), pode ser devido a inúmeros contaminantes que podem estar presentes nas águas do lago e do rio, competindo na adsorção com os íons fosfato. Estes contaminantes podem estar num espectro muito abrangente de substâncias químicas, sendo naturais ou sintéticas (CONSTANTINO et al., 2021; HARA et al. 2021; WACHESKI et al., 2021).

Ademais, é interessante ressaltar que apesar da diferença de remoção das amostras de água do lago e do rio, pode-se observar que a quantidade sorvida de fosfato pelo biocarvão, o q médio, para a amostra de água do rio é maior. Portanto, houve maior adsorção de fosfato por massa, em grama, de biocarvão para a amostra do rio Belém comparado à amostra do lago. Porém a remoção total do fosfato, no rio, foi possivelmente prejudicada devido à presença de matéria orgânica, que poderá oferecer íons orgânicos que competem com o fosfato pelos sítios adsorptivos, interferindo na adsorção (HEINRICH et al., 2015).

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO

A maioria dos biocarvões, produzidos com a serragem como matéria prima precursora, modificados com cálcio, apresentaram-se como ótimos adsorventes para o fosfato, com um máximo de remoção de 93 % para o biocarvão 15.

O rendimento dos biocarvões pirolisados ficou entre 40 a 72 %, acima de outros autores relatados na literatura. A análise BET mostrou a área superficial específica e o volume total de poros, relacionando-se os valores com o tempo total de forno de cada biocarvão, onde o biocarvão 08 e 15 se destacaram. As imagens de MEV concordaram com o que foi analisado pelo BET, ressaltando as semelhanças dos biocarvões com a biomassa e sua relação com a adsorção e os parâmetros de pirólise. O FTIR confirmou que a hemicelulose, celulose e lignina foram quebradas durante a pirólise para alguns biocarvões, já outros tiveram a presença dessa banda, mostrando que atingiram a pirólise parcial.

A partir da análise Raman avaliou-se o grau de grafitação dos materiais produzidos, onde os biocarvões 14 e 15 apresentaram menor razão I_D/I_G , afirmando um número menor de defeitos e desordem na estrutura carbonácea, enquanto que os biocarvões 01, 02 e 03 não apresentaram as bandas D, G e 2D, manifestando apenas o sinal de fluorescência devido a grande quantidade de material orgânico amorfo presente nas amostras, que ficaram similares as biomassas, evidenciando a pirólise parcial desses biocarvões e que, por fim, corrobora com as observações no DRX, onde esses materiais apresentaram as características de carbono amorfo no espectro, com uma linha de base ruidosa, certificando-se que os materiais mostram-se muito similares as biomassas. Além disso, o DRX verificou as espécies de cálcio presentes na superfície do biocarvão, como o CaO, CaCO₃ e Ca(OH)₂, sendo possível refletir sobre uma interação destes com as espécies fosfáticas.

O planejamento fatorial 3² teve um bom ajuste no modelo ($R^2_{ajust} = 0,9523$), além de ser responsável pela seleção dos valores ótimos para a concentração de fosfato e massa de biocarvão a ser utilizada nos experimentos futuros, mostrando a otimização dos experimentos ao se utilizar um planejamento. A concentração escolhida para a regência de experimento foi de 10,0 mg L⁻¹ de fosfato e a massa de biocarvão de 0,100 g.

O planejamento de Box-Behnken também mostrou um bom ajuste no modelo ($R^2_{ajust} = 0,9218$), trazendo os efeitos dos parâmetros de taxa de aquecimento, temperatura e tempo de residência, nos biocarvões produzidos para a porcentagem de remoção do fosfato.

Na cinética, os biocarvões se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem, o qual trata da quimissorção, corroborando com as observações nas isotermas,

onde o modelo de Langmuir mostrou o melhor ajuste para os biocarvões apresentados, e também corresponde a adsorção em monocamada na superfície do biocarvão. É interessante analisar que os biocarvões que apresentaram as melhores adsorções apresentaram ajuste para Langmuir e pseudo-segunda ordem, tratando de quimissorção e monocamada (BC10, BC14, BC06), como também apresentaram ajuste para Freundlich e pseudo-primeira ordem, tratando de fisissorção e energias adsorptivas na superfície (BC15). Isso mostra que ambos os mecanismos têm potencial para a remoção do fosfato.

Realizando uma avaliação de custo de produção para os melhores biocarvões, levando em consideração apenas a variável componente energética, o biocarvão 15, que possui a melhor adsorção, tem um tempo total de pirólise de 1h25 no forno. A potência do forno é de 2000 W, multiplicando pelo tempo em horas e dividindo por 1000, temos um consumo de 2,8 Wh ou $2,8 \cdot 10^{-3}$ kWh. Com a tarifa atual de R\$ 0,83, o custo para produção é de R\$ 0,46 para cada quilograma de biocarvão. Para os biocarvões 10 e 14, que possuem um tempo total de pirólise de 1h13, tem-se um consumo de 2,4 Wh ou $2,4 \cdot 10^{-3}$ kWh, totalizando um gasto, para produzir 1 kg de biocarvão, de R\$ 0,40. Dessa forma, com o baixo custo de produção do biocarvão e a alta remoção de fosfato, evidencia-se que o biocarvão é uma alternativa ambientalmente promissora para a solução da problemática do fosfato em águas naturais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOULKAS, A.; HAMMANI, H.; ACHABY, M. E.; BILAL, E.; BARAKAT, A.; HARFI, K. E. Valorization of algal waste via pyrolysis in a fixed-bed reactor: production and characterization of bio-oil and bio-char. **Bioresource Technology**, v. 243, p. 400-408, 2017.

ABRELPE. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil 2021**. São Paulo, 2021.

AHMED A.; BAKAR, M. S. A.; SUKRI, R. S.; HUSSAIN, M.; FAROOQ, A.; MOOGI, S.; PARK, Y.-K. Sawdust pyrolysis from the furniture industry in an auger pyrolysis reactor system for biochar and bio-oil production. **Energy Conversion and Management**, v. 226, 2020.

AJMAL, Z.; MUHMOOD, A.; DONG, R.; WU, S. Probing the efficiency of magnetically modified biomass-derived biochar for effective phosphate removal. **Journal of Environmental Management**, v. 253, p. 1-10, 2020.

AKAY, S. Pre-treatment of landfill leachate by biochar for the reduction of chemical oxygen demand: the effect of treatment time, temperature and biochar dose. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 18, n. 1, 2021.

ALBALASMESH, A.; GHARAIBEH, M. A.; MOHAWESH, O.; ALAJLOUNNI, M.; QUZAIH, M.; MASAD, M.; HANANDEH, A. E. Characterization and artificial neural networks modelling of methylene blue adsorption of biochar derived from agricultural residues: effect of biomass type, pyrolysis temperature, particle size. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 24, p. 811-823, 2020.

AMIN, F.; TALPUR, F. N.; BALOUCH, A.; AFRIDI, H. I. Eco-efficient fungal biomass for the removal of Pb(II) ions from water system: a sorption process and mechanism. **International Journal of Environmental Research**, v. 11, n. 3, p. 315-325, 2017.

ANGIN, D. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake. **Bioresource Technology**, v. 128, p. 593-597, 2013.

ANSARI, K. B.; ARORA, J. S.; CHEW, J. W.; DAUENHAUER, P. J.; MUSHRIF, S. H. Effect of temperature and transport on the yield and composition of pyrolysis-derived bio-oil from glucose. **Energy & Fuels**, v. 32, n. 5, p. 6008-6021, abr. 2018.

ANTTILA, S.; FLEMING-LEHTINEN, V.; ATTLA, J.; JUNTILA, S.; ALASALMI, H.; HÄLLFORS, H.; KERVINEN, M.; KOPONEN, S. A novel earth observation based ecological indicator for cyanobacterial blooms. **The International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation**, v. 64, p. 145-155, 2018.

ANTUNES, E.; SCHUMANN, J.; BRODIE, G.; JACOB, M. V.; SCHNEIDER, P. A. Biochar produced from biosolids using a single-mode microwave: Characterization and its potential for phosphorus removal. **Journal of Environmental Management**, v. 196, p. 119-126, 2017.

ARNOUT, S.; NAGELS, E. Modelling thermal phosphorus recovery from sewage sludge ash. **Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 55, p. 26-31, jun. 2016.

ASHLEY, K.; CORDELL, D.; MAVINIC, D. A brief history of phosphorus: From the philosopher's stone to nutrient recovery and reuse. **Chemosphere**, v. 84, p. 737, 2011.

BACELO, H.; PINTOR, A. M. A.; SANTOS, S. C. R.; BOAVENTURA, R. A. R.; BOTELHO, C. M. S. Performance and prospects of different adsorbents for phosphorus uptake and recovery from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 381, 2020.

BAIRD, R. B. **Standard Methods for the Examination of Waters and Wastewaters**. São Paulo: LCM – Pharmabooks, 2017.

BARDALAI, M.; MAHANTA, D. K. Characterisation of biochar produced by pyrolysis from *Areca Catechu* dust. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, p. 2089-2097, 2018.

BASU, P. Introduction. In: BASU, P. **Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction**. Canada: Academic Press, 2018. cap. 1, p. 1-27.

BATISTA, E. M. C. **Biochar como ligante macromolecular no solo visando aumentar a capacidade de retenção de água nos solos do nordeste do Brasil**. 2018. 162f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

BATISTA, E. M. C. C.; SHULTZ, J.; MATOS, T. T. S.; FORNARI, N. R.; FERREIRA, T. M.; SZPOGANICZ, B.; DE FREITAS, R. A.; MANGRICH, A. S. Effect of surface and porosity of biochar on water holding capacity aiming indirectly at preservation of the Amazon biome. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 1-9, 2018.

BAYRAMOGLU, G.; AKBULUT, A.; ACIKGOZ-ERKAYA, I.; ARICA, M. Y. Uranium sorption by native and nitrilotriacetate-modified *Bangia atropurpurea* biomass: kinetics and thermodynamics. **Journal of Applied Phycology**, v. 30, p. 649-661, 2018.

BEAKOU, B. H.; HASSANI, K. E.; HOUSSAINI, M. A.; BELBAHLOUL, M.; OUKANI, E.; ANOUAR, A. A novel biochar from *Manihot esculenta* Crantz waste: application for the removal of Malachite Green from wastewater and optimization of the adsorption process. **Water, Science & Technology**, v. 76, n. 6, 2017.

BENDER, M.; DOS SANTOS, D.; TIECHER, T.; MINELLA, J.; DE BARROS, D.; RAMON, R. Phosphorus dynamics during storm events in a subtropical rural catchment in southern Brazil. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 261, p. 93-102, 2018.

BEUSEN, A. H. W.; BOUWMAN, A. F.; VAN BEEK, L. P. H.; MOGOLLÓN, J. M.; MIDDELBURG, J. J. Global riverine N and P transport to ocean increased during the 20th century despite increased retention along the aquatic continuum. **Biogeosciences**, v. 13, n. 8, p. 2441-2451, abr. 2016.

BICUDO, C. E. M.; TUNDISI, J. G.; SCHEUENSTUHL, M. C. B. **Disponibilidade, poluição e eutrofização das águas**. Instituto de botânica, São Paulo, 2011.

BONASSA, G.; SCHNEIDER, L. T.; FRIGO, K. D. A.; FEIDEN, A.; TELEKEN, J. G.; FRIGO, E. P. Subprodutos Gerados na Produção de Bioetanol: Bagaço, Torta de Filtro, Água de Lavagem e Palhagem. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 4, n. 3, p. 144-166, 2015.

BRASSARD, P.; GODBOUT, S.; LÉVESQUE, V.; PALACIOS, J. H.; RAGHAVAN, V.; AHMED, A.; HOGUE, R.; JEANNE, T.; VERMA, M. Biochar for soil amendment. In: JEGUIRIM, M.; LIMOUSY, L. **Char and carbon materials derived from biomass**. France: Elsevier, 2019. cap. 4, p. 109-146.

BUTUSOV, M.; JERNELÖV, A. Phosphate recycling or welcome from Lucifer?. In: BUTUSOV, M.; JERNELÖV, A. **Phosphorus – An element that could have been called Lucifer**. London: Springer, 2013. cap. 7, p. 57-68.

CADONÁ, E. A.; LOURENZI, C. R.; SOUZA, E. L.; CARVALHO RAMPINELLI, E.; SANTOS, M. L.; SETE, P. B.; SOARES, C. R. F. S. Contaminação por nitrogênio e fósforo de águas destinadas ao consumo humano em região com intensa atividade suinícola. **Geociências**, v. 37, n. 4, p. 883-891, 2018.

CAI, T.; PARK, S. Y.; LI, Y. Nutrient recovery from wastewater streams by microalgae: status and prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 19, p. 360-369, 2013.

CAKMAK, E. K.; HARTL, M.; KISSER, J.; CETECIOGLU, Z. Phosphorus mining from eutrophic marine environment towards a blue economy: The role of bio-based applications. **Water Research**, v. 219, 2022.

CAO, T.; CHEN, F. W.; MENG, J. Influence of pyrolysis temperature and residence time on available nutrients for biochars derived from various biomass. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 40, n. 4, p. 413-419, 2018.

CAPUA, F. D.; SARIO, S.; FERRARO, A.; PETRELLA, A.; RACE, M.; PIROZZI, F.; FRATINO, U.; SPASIANO, D. Phosphorus removal and recovery from urban wastewater: current practices and new directions. **Science of the Total Environment**, v. 823, 2022.

CARPENTER, S. R. Phosphorus control is critical to mitigating eutrophication. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 105, n. 32, p. 11039-11040, ago. 2008.

CARPENTER, S. R.; BENNETT, E. M. Reconsideration of the planetary boundary for phosphorus. **Environmental Research Letters**, v. 6, n. 1, p. 1-12, fev. 2011.

CASTRO, M. V. **Utilização de planejamento experimental para otimizar a produção de metabólitos secundários produzidos por *Penicillium sp.*, isolado do ambiente marinho**. 2015. 181f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo.

CHA, J. S.; PARK, S. H.; JUNG, S.-C.; RYU, C.; JEON, J.-K.; SHIN, M.-C.; PARK, Y.-K. Production and utilization of biochar: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 40, p. 1-15, 2016.

CHARLTON, M. B.; BOWES, M. J.; HUTCHINS, M. G.; ORR, H. G.; SOLEY, R.; DAVISON, P. Mapping eutrophication risk from climate change: future phosphorus concentrations in English rivers. **Science of the Total Environment**, v. 613-614, p. 1510-1526, 2018.

CHEN, M.; GRAEDEL, T. E.; A half-century of global phosphorus flows, stocks, production, consumption, recycling, and environmental impacts. **Global Environmental Change**, v. 36, p. 139-152, 2016.

CHEN, D.; LI, Y.; CEN, K.; LUO, M. LI, H.; LU, B. Pyrolysis polygeneration of poplar wood: Effect of heating rate and pyrolysis temperature. **Bioresource Technology**, v. 218, p. 780-788, 2016.

CHEN, Q.; CHEN, J.; WANG, J.; GUO, J.; JIN, Z.; YU, P.; MA, Z. In situ, high-resolution evidence of phosphorus release from sediments controlled by the reductive dissolution of iron-bound phosphorus in a deep reservoir, southwestern China. **Science of the Total Environment**, v. 666, p. 39-45, 2019.

CHENG, G.; SUN, L.; JIAO, L. PENG, L.-X.; LEI, Z.-H.; WANG, Y.-X.; LIN, J. Adsorption of methylene blue by residue biochar from coprolysis of dewatered sewage sludge and pine sawdust. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, p. 7081-7087, 2013.

CHILDERS, D. L.; CORMAN, J.; EDWARDS, M.; ELSER, J. J. Sustainability challenges of phosphorus and food: solutions from closing the human phosphorus cycle. **BioScience**, v. 61, n. 2, p. 117-124, fev. 2011.

CHOUDHARY, M.; KUMAR, R.; NEOGI, S. Activated biochar derived from *Opuntia ficus-indica* for the efficient adsorption of malachite green dye, Cu^{2+} e Ni^{2+} from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 392, 2020.

CHOWDHURY, R. B.; MOORE, G. A.; WEATHERLEY, A. J.; ARORA, M. Key sustainability challenges for the global phosphorus resource, their implications for global food security, and options for mitigation. **Journal of Cleaner Production**, v. 140, p. 945-963, 2017.

CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira: grãos. Brasília: Conab**, v. 9, n. 7, 2022.

CONSTANTINO, I. S.; VIANA, J. G.; TEIXEIRA, P. A.; MOREIRA, A. B.; GAMA, G. P.; PASCHOAL, F. M. M.; JR., E. Z.; BISINOTI, M. C. Interaction of Pb, Ni and Cd with Aquatic Humic Substances of Amazonian Blackwater Rivers. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 32, n. 2, p. 260-268, 2021.

COOKE, G. D.; WELCH, E. B.; MARTIN, A. B.; FULMER, D. G.; HYDE, J. B.; SCHRIEVE, G. D. Effectiveness of Al, Ca, and Fe salts for control of internal phosphorus loading in shallow and deep lakes. **Hydrobiologia**, v. 253, p. 323-335, 1993.

CORRALES-GONZÁLEZ, M.; ROCHERA, C.; PICAZO, A.; CAMACHO, A. Effect of wastewater management on phosphorus content and sedimentary fractionation in Mediterranean saline lakes. **Science of the Total Environment**, v. 668, p. 350-361, 2019.

CORDELL, D.; DRANGERT, J.-O.; WHITE, S. The story of phosphorus: Global food security and food for thought. **Global Environmental Change**, v. 19, n. 2, 292-305, 2009.

CORDELL, D.; ROSEMARIN, A.; SCHRÖDER, J. J.; SMIT, A. L. Towards global phosphorus security: a systems framework for phosphorus recovery and reuse options. **Chemosphere**, v. 84, p. 747-758, 2011.

CORDELL, D.; WHITE, S. "Tracking phosphorus security: indicators of phosphorus vulnerability in the global food system". **Food security**, v. 7, n. 2, p. 337, 2015.

CROSS, A.; SOHI, S. P. A method for screening the relative long-term stability of biochar. **GCB Bioenergy**, v. 5, p. 215-220, 2013.

CUNICO, M. W. M.; CUNICO, M. M.; MIGUEL, O. G.; ZAWADZKI, S. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; VOLPATO, N. Factorial desing: a valuable statistic tool to define experimental parameters applied in scientific research. **Visão Acadêmica**, v. 9, n. 1., p. 25-35, jan-jun. 2008.

DA SILVA, M. B.; GONCALVES, F.; PEREIRA, R. "Portuguese shallow eutrophic lakes: evaluation under the Water Framework Directive and possible physicochemical restoration measures." **Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration**, v. 4, n. 1, 2019.

DAS, S. K.; GHOSH, G. K.; AVASTHE, R. K.; SINHA, K. Compositional heterogeneity of different biochar: effect of pyrolysis temperature and feedstocks. **Journal of Environmental Management**, v. 278, p. 1-12, 2021.

DEHKHODA, A. M.; ELLIS, N.; GYENGE, E. Electrosorption on activated biochar: effect of thermochemical activation treatment on the electric double layer capacitance. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 44, p. 141-157, 2014.

DEHKHODA, A. M.; ELLIS, N.; GYENGE, E. Effect of activated biochar porous structure on the capacitive deionization of NaCl and ZnCl₂ solutions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 224, p. 217–228, 2016.

DENG, W.; ZHANG, D.; ZHENG, X.; YE, X.; NIU, X.; LIN, Z.; FU, M. ZHOU, S. Adsorption recovery of phosphate from waste streams by Ca/Mg-biochar synthesis from marble waste, calcium-rich sepiolite and bagasse. **Journal of Cleaner Production**, v. 288, 2021.

DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, v. 129, p. 695-716, 2018.

DI STASI, C.; ALVIRA, D.; GRECO, G.; GONZÁLEZ, B.; MANYÀ, J. J. Physically activated wheat straw-derived biochar for biomass pyrolysis vapors upgrading with high resistance against coke deactivation. **Fuel**, v. 255, p. 1-10, jul. 2019.

DIAS, Y. N.; SOUZA, E. S.; COSTA, H. S. C.; MELO, L. C. A.; PENIDO, E. S.; AMARANTE, C. B.; TEIXEIRA, O. M. M.; FERNANDES, A. R. Biochar produced from Amazonian agro-industrial wastes: properties and adsorbent potential of Cd²⁺ and Cu²⁺. **Biochar**, v. 1, p. 389-400, 2019.

DOUMER, M. E.; VIDAL, M.; MANGRICH, A. S.; RIGOL, A. Feasibility of using low-cost, byproduct materials as sorbents to remove heavy metals from aqueous solutions. **Environmental Technology**, v. 0, p. 1–10, 2018.

DUGDUG, A. A.; CHANGE, S. X.; OK, Y. S.; RAJAPAKSHA, A. U.; ANYIA, A. Phosphorus sorption capacity of biochars varies with biochar type and salinity level. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 25799-25812, 2018.

EDUAH, J. O.; NARTEY, E. K.; ABEKOE, M. K.; BREUNING-MADSEN, H.; ANDERSEN, M. N. Phosphorus retention and availability in three contrasting soils amended with rice husk and corn cob biochar at varying pyrolysis temperatures. **Geoderma**, v. 341, p. 10-17, 2019.

EPHRAIM, A.; ARLABOSSE, P.; NZIHOU, A.; MINH, D. P.; SHARROCK, P. Biomass categories. In: **Handbook on characterization of biomass, biowaste and related by-products**. Springer, 2020. cap. 1, p. 1-31.

EGEMOSE, S.; KASPER, R.; ANDERSEN, F. Ø.; FLINDT, M. R. Chemical Lake Restoration Products: Sediment Stability and Phosphorus Dynamics. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 3, 985-991, jan. 2010.

ESTEVEZ, F. A. **Fundamentos de limnologia**. 3 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011.

FAGUNDES, H. A. V. **Produção de madeira serrada e geração de resíduos do processamento de madeira de florestas plantadas no rio grande do sul**. 2003. 173f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

FAN, C.; CHEN, N.; FENG, C.; YANG, Y.; QIN, J.; LI, M.; GAO, Y. Enhanced performance and mechanism of bromate removal in aqueous solution by ruthenium oxide modified biochar (RuO₂/BC). **Colloids and Surfaces A**, v. 572, p. 27-36, 2019.

FANG, C.; ZHANG, T.; LI, P.; JIANG, R.; WU, S.; NIE, H.; WANG, Y. Phosphorus recovery from biogas fermentation liquid by Ca-Mg loaded biochar. **Journal of Environmental Sciences**, v. 29, p. 106-114, 2015.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. **The State of Food and Agriculture 2019**. Moving forward on food loss and waste reduction. 2019.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Food Outlook**. Biannual report on global food markets. 2022.

FARHANEEM, N.; SE, S. M.; DIMIN, M. F.; SHAABAN, A. Microstructural analysis on biochar obtained from rubber wood sawdust via slow pyrolysis. **Solid State Phenomena**, v. 264, p. 13-16, 2017.

FARINELLA, N. V.; MATOS, G. D.; ARRUDA, M. A. Z. Grape bagasse as a potential biosorbent of metals in effluente treatments. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 1940-1946, 2007.

FÉLIX, A. C. M. **Enriquecimento de “biochars” e carvões ativados com fósforo**. 2018. 98f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Nova Lisboa, Lisboa.

FENG, L.; ZHANG, Q.; JI, F.; JIANG, L.; LIU, C.; SHEN, Q.; LIU, Q. Phosphate removal performances of layered double hydroxides (LDH) embedded polyvinyl alcohol/lanthanum alginate hydrogels. **Chemical Engineering Journal**, v. 430, 2022.

FENNEL, K.; LAURENT, A. N and P as ultimate and proximate limiting nutrients in the northern Gulf of Mexico: implications for hypoxia reduction strategies. **Biogeosciences**, v. 15, n. 10, p. 3121-3131, 2018.

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Schweizerische Zeitschrift für Hydrologie**, v. 31, p. 646–650, 1969.

FERREIRA, S. L. C.; BRUNS, R. E.; FERREIRA, H. S.; MATOS, G. D.; DAVID, J. M.; BRANDÃO, G. C.; DA SILVA, E. G. P.; PORTUGAL, L. A.; DOS REIS, P. S.; SOUZA, A. S.; DOS SANTOS, W. N. L. Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. **Analytica Chimica Acta**, v. 597, n. 2, p. 179–186, 2007.

FIGUEREDO, N. A. de; COSTA, L. M. da; MELO, L. C. A.; SIEBENEICHLERD, E. A.; TRONTO, J. Characterization of biochars from different sources and evaluation of release of nutrients and contaminants. **Revista Ciência Agronômica**, v. 48, n. 3, 2017.

FIORINESCHI, L.; CASCINI, G.; ROTINI, F.; TONARELLI, A. Versatile grinder technology for the production of wood biofuels. **Fuel Processing Technology**, v. 197, 2020.

FUKUMOTO, S. Phosphate metabolism and vitamin D. **Bonekey Reports**, v. 3, n. 497, 2014.

GARCIAS, C. M. Experiências na revitalização do Rio Belém: realidades urbanas do Brasil. **GESTA**, v. 4, n.1, p. 50-68, 2016.

GARCIAS, C. M.; BOLLMANN, H. A.; BERTOLINO, A.; CIDREIRA, L. E. Revitalização de rios urbanos: estudo de caso bacia do rio Belém, Curitiba-PR. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 2, p. 6088-6096, 2020.

GHODSZAD, L.; REYHANITABAR, A.; OUSTAN, S.; ALIDOKHT, L. Phosphorus sorption and desorption characteristics of soils as affected by biochar. **Soil & Tillage Research**, v. 216, 2022.

GLASER, B.; LEHR, V.-I. Biochar effects on phosphorus availability in agricultural soils: A meta-analysis. **Scientific Reports**, v. 9, 2019.

GOMES, S. V. F. **Aplicação do planejamento Box-Behnken na otimização de método de extração de flavonoides usando extração acelerada com solventes (ASE) e quantificação de marcadores químicos por CLAE-DAD-UV em espécies do gênero**

Passiflora. 2013. 161f. Tese (Doutorado em Química Orgânica) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador.

GONÇALVES, M. G.; VEIGA, P. A. S.; FORNARI, M. R.; PERALTA-ZAMORA, P.; MANGRICH, A. S.; SILVESTRI, S. Relationship of the physicochemical properties of novel ZnO/biochar composites to their efficiencies in the degradation of sulfamethoxazol and methyl orange. **Science of the Total Environment**, v. 748, 2020.

GUI, X.; LIU, C.; LI, F.; WANG, J. Effect of pyrolysis temperature on the composition of DOM in manure-derived biochar. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 197, 2020.

GUIZANI, C.; HADDAD, K.; LIMOUSY, L.; JEGUIRIM, M. New insights on the structural evolution of biomass char upon pyrolysis as revealed by the Raman spectroscopy and elemental analysis. **Carbon**, v. 119, p. 519-521, 2017.

GUPTA G. K.; MONDAL, M. K. Bio-energy generation from sagwan sawdust via pyrolysis: Product distributions, characterizations and optimization using response surface methodology. **Energy**, v. 170, p. 423-437, 2019.

HADJITTOFI, L.; PRODROMOU, M.; PASHALIDIS, I. Activated biochar derived from cactus fibres – preparation, characterization and application on Cu(II) removal from aqueous solutions. **Bioresource Technology**, v. 159, p. 460-464, 2014.

HAIR, J. F.; BLACK, W. C.; BABIN, B. J.; ANDERSON, R. E.; TATHAM, R. L. **Análise multivariada de dados**. 6 ed. Bookman, 2009.

HAMEED, B. H.; DIN, A. T. M.; AHMAD, A. L. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, p. 819-825, 2007.

HARA, E. L. Y.; SOARES, B. G. S.; SANTOS, A. L. P.; SILVA, B. J. G.; ABATE, G.; MACHADO, K. C.; CESTARO, B. I.; DOLATTO, R. G.; GRASSI, M. T. Emerging contaminants in aqueous matrices determined by gas chromatography-mass spectrometry. **Brazilian Journal of Analytical Chemistry**, v. 8, n. 31, p. 103-116, 2021.

HASSAN, M.; LIU, Y.; NAIDU, R.; PARIKH, S. J.; DU, J.; QI, F. Influences of feedstock sources and pyrolysis temperature on the properties of biochar and functionality as adsorbents: a meta-analysis. **Science of the Total Environment**, v. 744, 2020.

HE, J.; STREZOV, V.; KAN, T.; WELDEKIDAN, H.; KUMAR, R. Slow pyrolysis of metal(loid)-rich biomass from phytoextraction: characterization of biomass, biochar and bio-oil. **Energy Procedia**, v. 160, p. 178-185, 2019.

HEINRICH, A. B.; METZGER, J. W.; FISCHER, K. M.; MATHIAS, A. L. Gerenciamento de sedimentos do desassoreamento do Rio Belém na área urbana de Curitiba: um estudo de caso. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 39, n. 2, 2015.

HERATH, G. A. D.; POH, L. S.; NG, W. J. Statistical optimization of glyphosate adsorption by biochar and activated carbon with response surface methodology. **Chemosphere**, v. 227, p. 533-540, 2019.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

HOAGLAND, P.; ANDERSON, D. M.; KAORU, Y.; WHITE, A. W. The Economic Effects of Harmful Algal Blooms in the United States: Estimates, Assessment Issues, and Information Needs. **Estuaries**, v. 25, n. 4b, p. 819, 2002.

HU, Z.; WANG, X.; ADEOSUN, A.; RUAN, R.; TAN, H. Aggravated fine particulate matter emissions from heating-upgraded biomass and biochar combustion: the effect of pretreatment temperature. **Fuel Processing Technology**, v. 171, p. 1-9, 2018.

HUANG, Z.; KONG, F.; LI, Y.; XU, G.; YUAN, R.; WANG, S. Advanced treatment of effluent from municipal wastewater treatment plant by strengthened ecological floating bed. **Bioresource Technology**, v. 309, p. 1-39, ago. 2020.

HUANG, Y.; LEE, X.; GRATTIERI, M.; YUAN, M.; CAI, R.; MACAZO, F. C.; MINTEER, S. D. Modified biochar for phosphate adsorption in environmentally relevant conditions. **Chemical Engineering Journal**, v. 380, p. 1-12, 2020.

Indústria Brasileira de Árvores (IBÁ). **Relatório Anual 2020**. Disponível em: <https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio-iba-2020.pdf>. Acesso em: 03 fev. 2021.

IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**, 2 ed. (the "Gold Book"). Blackwell Scientific Publications: Oxford, 1997.

JACK, J.; HUGGINS, T. M.; HUANG, Y.; FANG, Y.; REN, Z. J. Production of magnetic biochar from waste-derived fungal biomass for phosphorus removal and recovery. **Journal of Cleaner Production**, v. 224, p. 100-106, 2019.

JAMSHIDNEZHAD, M. (2015). Experimental design in reservoir engineering. In: JAMSHIDNEZHAD, M. **Experimental Design in Petroleum Reservoir Studies**. Gulf Professional Publishing, 2015. cap 3., p. 57-98.

JEGAN, J.; PRAVEEN, S.; KUMAR, B. M.; PUSHPA, T. B.; GOKULAN, R. Box-Behnken experimental design for the optimization of Basic Violet 03 dye removal by groundnut shell derived biochar. **Desalination and Water Treatment**, v. 209, p. 379-391, 2021.

JESUS, J. H. F.; MATOS, T. T. S.; CUNHA, G. C.; MANGRICH, A. S.; ROMÃO, L. P. C. Adsorption of aromatic compounds by biochar: influence of the type of tropical biomass precursor. **Cellulose**, v. 0, 2019.

JIAO, G.-J.; MA, J.; LI, Y.; JIN, D.; ALI, Z.; ZHOU, J.; SUN, R. Recent advances and challenges on removal and recycling of phosphate from wastewater using biomass-derived adsorbents. **Chemosphere**, v. 278, 2021.

JORGENSEN, M. K.; SORENSEN, J. H.; QUIST-JENSEN, C. A.; CHRISTENSEN, M. L. Wastewater treatment and concentration of phosphorus with the hybrid osmotic microfiltration bioreactor. **Journal of Membrane Science**, v. 559, p. 107-116, mai. 2018.

JÓZWIAK, T.; FILIPKOWSKA U.; SZYMCZYK P.; KUCZAJOWSKA-ZADROZNA, M.; MIELCAREK, A.; The use of cross-linked chitosan beads for nutrients (nitrate and orthophosphate) removal from a mixture of P-PO₄, N-NO₂ and N-NO₃. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 104, p. 1280-1293, 2017.

JUNG, K.-W.; JEONG, T.-U.; KANG, H.-J.; CHANG, J.-S.; AHN, K.-H. Preparation of modified-biochar from *Laminaria japonica*: Simultaneous optimization of aluminum electrode-based electro-modification and pyrolysis processes and its application for phosphate removal. **Bioresource Technology**, v. 214, p. 548-557, 2016.

KALINKE, C.; WOSGRAU, V.; OLIVEIRA, P. R.; OLIVEIRA, G. A.; MARTINS, G.; MANGRICH, A. S.; BERGAMINI, M. F.; MARCOLINO-JUNIOR, L. H. Green method for glucose determination using microfluidic device with a non-enzymatic sensor based on nickel oxyhydroxide supported at activated biochar. **Talanta**, v. 200, p. 518-525, mar. 2019.

KAMBO, H. S.; DUTTA, A. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 359-378, 2015.

KANG, X.; SONG, J.; YUAN, H.; SHI, X.; YANG, W.; LI, X.; LI, N.; DUAN, L. Phosphorus speciation and its bioavailability in sediments of the Jiaozhou Bay. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 188, p. 127-136, 2017.

KARIMAIAN, K. A.; AMRANE, A.; KAZEMIAN, H.; PANAHI, R.; ZARRABI, M. Retention of phosphorous ions on natural and engineered waste pumice: characterization, equilibrium, competing ions, regeneration, kinetic, equilibrium and thermodynamic study. **Applied Surface Science**, v. 284, p. 419-431, 2013.

KARINKANTA, P.; ÄMMÄLÄ, A.; ILLIKAINEN, M.; NIINIMÄKI, J. Fine grinding of wood – overview from wood breakage to applications. **Biomass and bioenergy**, v. 113, p. 31-44, 2018.

KARUNANITHI, R.; SZOGI, A. A.; BOLAN, N.; NAIDU, R.; LOGANATHAN, P. HUNT, P. G.; VANOTTI, M. B.; SAINT, C. P.; OK, Y. S.; KRISHNAMOORTHY, S. Phosphorus recovery and reuse from waste streams. In: SPARKS, D. L. **Advances in Agronomy**, v. 131. Elsevier, 2015, p. 173-250.

KEMAUSUOR, F.; KAMP, A.; THOMSEN, S. T.; BENSAB, E. C.; OSTERGARD, H. Assessment of biomass residue availability and bioenergy yields in Ghana. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 86, p. 28-37, fev. 2014.

KOH, H. S. Using algal biomass-phosphorus (P) relationships and nutrient limitation theory to evaluate the adequacy of P water quality criteria for regulated monsoon rivers and reservoirs. **Chemistry and Ecology**, v. 35, n. 5, p. 408-430, 2019.

KOMNITSAS K.; ZAHARAKI, D.; BARTZAS, G.; ALEVIZOS, G. Adsorption of scandium and neodymium on biochar derived after low-temperature pyrolysis of sawdust. **Minerals**, v. 7, n. 10, 2017.

KOPPELAAR, R. H. E. M.; WEIKARD, H. P. Assessing phosphate rock depletion and phosphorus recycling options. **Global Environmental Change**, v. 23, n. 6, p. 1454-1466, set. 2013.

KOREIVIENĖ, J.; ANNE, O.; KASPEROVIČIENĖ, J.; BURŠKYTĖ, V. Cyanotoxin management and human health risk mitigation in recreational waters. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 186, p. 4443-4459, 2014.

KRALCHEVSKA, R. P.; PRUCEK, R.; KOLARIK, J.; TUCEK, J.; MACHALA, L.; FILIP, J.; SHARMA, V. K.; ZBORIL, R. Remarkable efficiency of phosphate removal: ferrate (VI)-induced in situ sorption on core-shell nanoparticles. **Water Research**, v. 103, p. 83-91, jul. 2016.

KRÜGER, O.; ADAM, C. Phosphorus in recycling fertilizers – analytical challenges. **Environmental Research**, v. 155, p. 353-358, mar. 2017.

KUROKI, V.; BOSCO, G. E.; FADINI, P. S.; MOZETO, A. A.; CESTARI, A. R.; CARVALHO, W. A. Use of a La(III)-modified bentonite for effective phosphate removal from aqueous media. **Journal of Hazardous Materials**, v. 274, p. 124-131, 2014.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.

LALLEY, J.; HAN, C.; LI, X.; DIONYSIOU, D. D.; NADAGOUDA, M. N. Phosphate adsorption using modified iron oxide-based sorbents in lake water: kinetics, equilibrium, and column tests. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 1386-1396, 2016.

LARANJA, M. J.; SILVA, R. C. J.; BISINOTI, M. C.; MOREIRA, A. B.; BOSCOLO, M.; FERREIRA, O. P.; MELO, C. A. Factorial design of experiments for extraction and screening analysis of organic compounds in hydrochar and its process water of sugar cane bagasse and vinasse. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 12, p. 81-90, 2022.

LE MOAL, M.; GASCUEL-ODOUX, C.; MÉNESGUEN, A.; SOUCHON, Y.; ÉTRILLARD, C.; LEVAIN, A.; MOATAR, F.; PANNARD, A.; SOUCHU, P.; LEFEBVRE, A.; PINAY, G. Eutrophication: a new wine in an old bottle?. **Science of The Total Environment**, v. 651, p. 1-11, set. 2019.

LENG, L.; HUANG, H. An overview of the effect of pyrolysis process parameters on biochar stability. **Bioresource Technology**, v. 270, p. 627-642, 2018.

LI, F. T.; YANG, H.; ZHAO, Y.; XU, R. Novel modified pectin for heavy metal adsorption. **Chinese Chemical Letters**, v. 18, p. 325-328, 2007.

LI, R. H.; LIU, S. M.; ZHANG, G. L.; REN, J. L.; ZHANG, J. Biogeochemistry of nutrients in an estuary affected by human activities: The Wanquan River estuary, eastern Hainan Island, China. **Continental Shelf Research**, v. 57, p. 18-31, 2012.

LI, R.; WANG, J. J.; ZHOU, B.; AWASTHI, M. K.; ALI, A.; ZHANG, Z.; GASTON, L. A.; LAHORI, A. H.; MAHAR, A. Enhancing phosphate adsorption by Mg/Al layered double hydroxide functionalized biochar with different Mg/Al ratios. **Science of the Total Environment**, v. 559, p. 121-129, 2016.

LI, H.; DONG, X.; SILVA, E. B.; OLIVEIRA, L. M.; CHEN, Y.; MA, L. Q. Mechanisms of metal sorption by biochars: biochar characteristics and modifications. **Chemosphere**, v. 178, p. 466-478, 2017.

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

LI, J.; LI, B.; HUANG, H.; LV, X.; ZHAO, N.; GUO, G.; ZHANG, D. Removal of phosphate from aqueous solution by dolomite-modified biochar derived from urban dewatered sewage sludge. **Science of the Total Environment**, v. 687, p. 460-469, 2019.

LI, J.; HE, F.; SHEN, X.; HU, D.; HUANG, Q. Pyrolyzed fabrication of N/P co-doped biochars from $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ -pretreated coffee shells and appraisal for remedying aqueous Cr(VI) contaminants. **Bioresource Technology**, v. 315, 2020.

LI, C.; SUN, Y.; DONG, D.; GAO, G.; ZHANG, S.; WANG, Y.; XIANG, J.; HU, S.; MORTAZA, G.; HU, X. Co-pyrolysis of cellulose/lignin and sawdust: Influence of secondary condensation of the volatiles on characteristics of biochar. **Energy**, v. 226, 2021.

LI, M.; LIU, Y.; LI, F.; SHEN, C.; KANETI, Y. V.; YAMAUCHI, Y.; YULIARTO, B.; CHEN, B.; WANG, C.-C. Defect-rich hierarchical porous UiO-66(Zr) for tunable phosphate removal. **Environmental Science & Technology**, v. 55, n. 19, p. 13209-13218, 2021.

LIAO, Y.; CHEN, S.; ZHENG, Q.; HUANG, B.; ZHANG, J.; FU, H.; GAO, H. Removal and recovery of phosphorus from solution by bifunctional biochar. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 139, 2022.

LIMA, J. Z.; SILVA, E. F.; PATINHA, C.; DURÃES, N.; VIEIRA, E. M.; RODRIGUES, V. G. S. Sorption of arsenic by composts and biochars derived from the organic fraction of municipal solid wastes: kinetic, isotherm and oral bioaccessibility study. **Environmental Research**, v. 204, 2022.

LIU, Y.; VILLALBA, G.; AYRES, R. U.; SCHRODER, H. Global phosphorus flows and environmental impacts from a consumption perspective. **Journal of Industrial Ecology**, v. 12, n. 2, p. 229-247, 2008.

LIU, X.; SHEN, F.; QI, X. Adsorption recovery of phosphate from aqueous solution by CaO-biochar composites prepared from eggshell and rice straw. **Science of the Total Environment**, v. 666, p. 694-702, fev. 2019a.

LIU, X.; SHEN, F.; SMITH JR; R. L.; QI, X. Black liquor-derived calcium-activated biochar for recovery of phosphate from aqueous solutions. **Bioresource Technology**, v. 294, 2019b.

LIU, X.; XU, X.; DONG, X.; PARK, J. Adsorption characteristics of cadmium ions from aqueous solution onto pine sawdust biomass and biochar. **BioResources**, v. 14, n. 2, p. 4270-4283, 2019c.

LIU, S. Design of Experiment. In: LIU, S. **Bioprocess Engineering: Kinetics, Sustainability, and Reactor Design**. Elsevier, 2020, cap. 20, p. 885-933.

LOGANATHAN, P.; VIGNESWARAN, S.; KANDASAMY, J.; BOLAN, N. S. Removal and recovery of phosphate from water using sorption. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 8, p. 847-907, 2014.

LOW, Y. W.; YEE, K. F. A review on lignocellulosic biomass waste into biochar-derived catalyst: current conversion techniques, sustainable applications and challenges. **Biomass and Bioenergy**, v. 154, 2021.

LU, K.; YANG, X.; GIELEN, G.; BOLAN, N.; OK, Y. S.; NIAZI, N. K.; XU, S.; YUAN, G.; CHEN, X.; ZHANG, X.; LIU, D.; SONG, Z.; LIU, X.; WANG, H. Effect of bamboo and rice straw biochars on the mobility and redistribution of heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn) in contaminated soil. **Journal of Environmental Management**, v. 186, p. 285–292, 2017.

MACINTOSH, K.; MAYER, B. K.; MCDOWELL, R.; POWERS, S. M.; BAKER, L. A.; BOYER, T. H.; RITTMANN, B. E. Managing diffuse phosphorus at the source versus at the sink. **Environmental Science & Technology**, v. 52, n. 21, p. 11995-12009, set. 2018.

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

MELO, L. C. A.; PUGA, A. P.; COSCIONE, A. R.; BEESLEY, L.; ABREU, C. A.; CAMARGO, O. A. Sorption and desorption of cadmium and zinc in two tropical soils amended with sugarcane-straw-derived biochar. **Journal of Soils Sediments**, v. 16, n. 1, p. 226-234, 2015.

MÓDENES, A. N.; DE OLIVEIRA, A. P.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; TRIGUEROS, D. E. G.; KROUMOV, A. D.; BORBA, C. E.; HINTERHOLDZ, C. L.; BERGAMASCO, R. Potential of *Salvinia auriculata* biomass as biosorbent of the Cr(III): directed chemical treatment, modeling and sorption mechanism study. **Environmental Technology**, v. 38, n. 12, 1474-1488, 2016.

MÓDENES, A. N.; DE OLIVEIRA, A. P.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; TRIGUEROS, D. E. G.; KROUMOV, A. D.; BERGAMASCO, R. Study of the involved sorption mechanisms of Cr(VI) and Cr(III) species onto dried *Salvinia auriculata* biomass. **Chemosphere**, v. 172, p. 373-383, 2017.

MOHAN, D.; JR, C. U. P.; STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 848-889, 2006.

MOHUBEDU, R. P.; DIAGBOYA, P. N. E.; ABASI, C. Y.; DIKIO, E. D.; MTUNZI, F. Magnetic valorization of biomass and biochar of a typical plant nuisance for toxic metals contaminated water treatment. **Journal of Cleaner Production**, v. 209, p. 1016-1024, out. 2018.

MOZETO, A. A.; YAMADA, T. M.; DE MORAIS, C. R.; NASCIMENTO, M. R. L.; FADINI, P. S.; TORRES, R. J.; SUEITT, A. P. E.; DE FARIA, B. M. "Assessment of organic and inorganic contaminants in sediments of an urban tropical eutrophic reservoir". **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 186, p. 815-834, 2014.

MUKOME, F. N. D.; ZHANG, X.; SILVA, L. C. R.; SIX, J.; PARIKH, S. J. Use of chemical and physical characteristics to investigate trends in biochar feedstocks. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 61, n. 9, p. 2196-2204, 2013.

MÜLLER, A. L. H.; de OLIVEIRA, J. A.; PRESTES, O. D.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. Design of experiments and method development. In: POOLE, C. F. **Solid-Phase Extraction**. Elsevier, 2020. cap. 22, p. 589–608.

MURAD, H. A.; AHMAD, M.; BUNDSCHUH, J.; HASHIMOTO, Y.; ZHANG, M.; SARKAR, B.; OK, Y. S. A remediation approach to chromium-contaminated water and soil using engineered biochar derived from peanut shell. **Environmental Research**, v. 204, 2022.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1 ed. Imprensa Universitária: Fortaleza. 2014.

NANDA, S.; MOHAMMAD, J.; REDDY, S. N.; KOZINSKI, J. A.; DALAI, A. K. Pathways of lignocellulosic biomass conversion to renewable fuels. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 4, n. 2, p. 157-191, 2013.

NANDA, S.; DALAI, A. K.; BERRUTI, F.; KOZINSKI, J. A. Biochar as an exceptional bio resource for energy, agronomy, carbon sequestration, activated carbon and specialty materials. **Waste and Biomass Valorization**, v. 7, n. 2, p. 201-235, dez. 2015.

NARDIS, B. O.; CARNEIRO, J. S. S.; SOUZA, I. M. G. S.; BARROS, R. G.; MELO, L. C. A. Phosphorus recovery using magnesium-enriched biochar and its potential use as fertilizer. **Archives of agronomy and soil science**, v. 67, n. 8, 1017-1033, 2021.

NZIHOU, A. **Handbook on characterization of biomass, biowaste and related by-products**. 1 ed. Springer: Suíça, 2020.

NOVAK, J. M.; JOHNSON, M. G. Elemental and spectroscopic characterization of low-temperature (350 °C) lignocellulosic and manure based designer biochars and their use as soil amendments. In: _____. **Biochar from biomass and waste**. 2019. cap. 3, p. 37-58.

NURCHI, V. M.; CRESPO-ALONSO, M.; PILO, M. I.; SPANO, N.; SANNA, G.; TONIOLO, R. Sorption of ofloxacin and chrysoidine by grape stalk. A representative case of biomass removal of emerging pollutants from wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, p. 1141-1147, 2019.

OCAMPO-PEREZ, R.; PADILLA-ORTEGA, E.; MEDELLIN-CASTILLO, N. A.; CORONADO-OYARVIDE, P.; AGUILAR-MADERA, C. G.; SEGOVIA-SANDOVAL, S. J.; FLORES-RAMÍREZ, R.; PARRA-MARFIL, A. Synthesis of biochar from chili seeds and its application to remove ibuprofen from water: Equilibrium and 3D modeling. **Science of the Total Environment**, v. 655, p. 1397-1408, 2019.

OCAMPO BATLLE, E. A.; CASTILLO SANTIAGO, Y.; VENTURINI, O. J.; ESCOBAR PALACIO, J. C.; SILVA LORA, E. E.; YEPES MAYA, D. M.; ALBIS ARRIETA, A. R. Thermodynamic and environmental assessment of different scenarios for the insertion of pyrolysis technology in palm oil biorefineries. **Journal of Cleaner Production**, v. 250, 2020.

OGINNI, O.; YAKABOYLU, G. A.; SINGH, K.; SABOLSKY, E. M.; UNAL-TOSUN, G.; JAISI, D.; KHANAL, S.; SHAH, A. Phosphorus adsorption behaviors of MgO modified biochars derived from waste woody biomass resources. **Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 2, p. 1-11, jan. 2020.

PAERL, H. W. Controlling Eutrophication along the Freshwater–Marine Continuum: Dual Nutrient (N and P) Reductions are Essential. **Estuaries and Coasts**, v. 32, p. 593-601, 2009.

PANTANO, G. **Recuperação de reservatórios eutrofizados por atividades antrópicas: estudos em microcosmos**. 2016. 148f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

PANTANO, G.; GROSSELI, G. M.; MOZETO, A. A.; FADINI, P. S. Sustainability in phosphorus use: a question of water and food security. **Química Nova**, v. 39, n. 6, p. 732-740, 2016.

PANTANO, G.; FERREIRA, J. S.; AQUINO, F. W. B.; PEREIRA-FILHO, E. R.; MOZETO, A. A.; FADINI, P. S. Biosorbent, a promising material for remediation of eutrophic environments: studies in microcosm. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 3, p. 2685-2696, jan. 2017.

PANTANO, G.; SOUZA, T. C. R.; PEREIRA-FILHO, E. R.; FADINI, P. S.; MOZETO, A. A. Remediation of Eutrophic Aquatic Ecosystems: Evaluation of Phosphorus Adsorption by Sawdust. **Integrated Environmental Assessment and Management**, v. 16, n. 1, p. 78-89, 2019.

PANTANO, G.; MAZZEO, D. E. C.; ROCHA, T. H. S.; MARIN-MORALES, M. A.; FADINI, P. S.; MOZETO, A. A. Toxicity of the sawdust used for phosphorus recovery in a eutrophic reservoir: experiments with *Lactuca sativa* and *Allium cepa*. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 1, p. 1, 2021.

PANWAR, N. L.; PAWAR, A. Influence of activation conditions on the physicochemical properties of activated biochar: a review. **Biomass conversion and biorefinery**, 2020.

PARAMASHIVAM, D.; CLOUGH, T. J.; DICKINSON, N. M.; HORSWELL, J.; LENSE, O.; CLUCAS, L.; ROBINSON, B. H. Effect of pine waste and pine biochar on nitrogen mobility in biosolids. *Journal of Environmental Quality*, v. 11, 2016.

PARK, J. H.; OK, Y. S.; KIM, S. H.; CHO, J. S.; HEO, J. S.; DELAUNE, R. D.; SEO, D. C. Evaluation of phosphorus adsorption capacity of sesame straw biochar on aqueous solution: influence of activation methods and pyrolysis temperatures. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 37, n. 6, p. 969-983, mai. 2015.

PARK, J. Y.; LEE, J.; GO, G.-W.; JANG, B.; CHO, H.-B.; CHOA, Y.-H. Removal performance and mechanism of anti-eutrophication anions of phosphate by CaFe layered double hydroxides. **Applied Surface Science**, v. 548, 2021.

PENIDO, E. S.; MELO, L. C. A.; GUILHERME, L. R. G.; BIANCHI, M. L. Cadmium binding mechanisms and adsorption capacity by novel phosphorus/magnesium-engineered biochars. **Science of the Total Environment**, v. 671, p. 1134-1143, 2019.

PICCOLLA, C. **Características químicas de biocarvões produzidos a partir do bagaço de cana de-açúcar e a disponibilidade de fósforo no solo**. 71f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Superior de Agricultura ‘Luiz de Queiroz’, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2013.

POGORZELSKI, D.; FILHO, J. F. L.; MATIAS, P. C.; SANTOS, W. O.; VERGÜTZ, L.; MELO, L. C. A. Biochar as composite of phosphate fertilizer: characterization and agronomic effectiveness. **Science of the Total Environment**, v. 743, 2020.

POWLEY, H. R.; DURR, H. H.; LIMA, A. T.; KROM, M. D.; VAN CAPPELLEN, P. Direct discharges of domestic wastewater are a major source of phosphorus and nitrogen to the Mediterranean sea. **Environmental Science & Technology**, v. 50, p. 8722-8730, 2016.

PU, J.; WANG, S.; NI, Z.; WU, Y.; LIU, X.; WU, T.; WU, H. Implications of phosphorus partitioning at the suspended particle-water interface for lake eutrophication in China's largest freshwater lake, Poyang Lake. **Chemosphere**, v. 263, 2021.

RAFIQUE, M.; ORTAS, I.; RIZWAN, M.; CHAUDHARY, H. J.; GURMANI, A. R.; MUNIS, M. F. H. Residual effects of biochar and phosphorus on growth and nutrient accumulation by maize (*Zea mays* L.) amended with microbes in texturally different soils. **Chemosphere**, v. 238, 2020.

REIJNDERS, L. Phosphorus resources, their depletion and conservation, a review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 93, p. 32-49, set. 2014.

REZAEI, M.; POURANG, N.; MORADI, A. M. Removal of lead from aqueous solutions using three biosorbents of aquatic origin with the emphasis on the affective factors. **Scientific Reports**, v. 12, n. 751, 2022.

RIBAS, A.; MATTANA, S.; LLURBA, R.; DEBOUK, H.; SEBASTIÀ, M. T.; DOMENE, X. Biochar application and summer temperatures reduce N₂O and enhance CH₄ emissions in a Mediterranean agroecosystem: Role of biologically-induced anoxic microsites. **Science of The Total Environment**, v. 685, p. 1075–1086, 2019.

RODRIGUEZ, J. A.; FILHO, J. F. L.; MELO, L. C. A.; ASSIS, I. R.; OLIVEIRA, T. S. Influence of pyrolysis temperature and feedstock on the properties of biochars produced from agricultural and industrial wastes. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 149, 2020.

RODRÍGUEZ-ESCALES, P.; SANCHEZ-VILA, X. Modeling the fate of UV filters in subsurface: co-metabolic degradation and the role of biomass in sorption processes. **Water Research**, v. 168, 2020.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. **Carbon**, v. 36, n. 2, p. 159-175, 1998.

RONSSSE, F.; NACHENIUS, R. W.; PRINS, W. Carbonization of biomass. In: PANDEY, A.; BHASKAR, T.; STÖCKER, M.; SUKUMARAN, R. **Recent advances in thermo-chemical conversion of biomass**. Elsevier, 2015. cap. 11, p. 293-324.

ROTT, E.; STEINMETZ, H.; METZGER, J. W. Organophosphonates: A review on environmental relevance, biodegradability and removal in wastewater treatment plants. **Science of the Total Environment**, v. 615, p. 1176-1191, 2018.

ROY, E. D. Phosphorus recovery and recycling with ecological engineering: A review. **Ecological Engineering**, v. 98, p. 213-227, 2017.

RWIZA, M. J.; OH, S.-Y.; KIM, K.-W.; KIM, S. D. Comparative sorption isotherms and removal studies for Pb(II) by physical and thermochemical modification of low-cost agro-wastes from Tanzania. **Chemosphere**, v. 195, p. 135-145, 2018.

SAADAT, S.; RAEI, E.; TALEBBEYDOKHTI, N. Enhanced removal of phosphate from aqueous solutions using a modified sludge derived biochar: Comparative study of various modifying cations and RSM based optimization of pyrolysis parameters. **Journal of Environmental Management**, v. 225, p. 75-83, 2018.

SANTOS, S. R.; FILHO, J. F. L.; VERGÜTZ, L.; MELO, L. C. A. Biochar association with phosphate fertilizer and its influence on phosphorus use efficiency by maize. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 43, 2019.

SCHULTZ, J. **Obtenção de carvão ativado a partir de biomassa residual para a adsorção de poluentes**. 2016. 139f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

SERNA, J.; BERGWITZ, C. Importance of dietary phosphorus for bone metabolism and healthy aging. **Nutrients**, v. 12, n. 10, 2020.

SERRANO, L.; REINA, M.; QUINTANA, X. D.; ROMO, S.; OLMO, C.; SORIA, J. M.; BLANCO, S.; FERNÁNDEZ-ALÁEZ, C.; FERNÁNDEZ-ALÁEZ, M.; CARIA, M. C.; BAGELLA, S.; KALETTKA, T.; PÄTZIG, M. A new tool for the assessment of severe anthropogenic eutrophication in small shallow water bodies. **Ecological Indicators**, v. 76, p. 324-334, 2017.

SHAABAN, A.; SE, S.-M.; DIMIN, M. F.; JUOI, J. M.; HUSIN, M. H. M.; MITAN, N. M. M. Influence of heating temperature and holding time on biochars derived from rubber wood sawdust via slow pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 107, p. 31-39, 2014.

SHAO, Q.; ZHANG, Y.; LIU, Z.; LONG, L.; LIU, Z.; CHEN, Y.; HU, X.-M.; LU, M.; HUANG, L.-Z. Phosphorus and nitrogen recovery from wastewater by ceramsite: adsorption mechanism, plant cultivation and sustainability analysis. **Science of the Total Environment**, v. 805, 2022.

SHIN, H.; TIWARI, D.; KIM, D.-J. Phosphate adsorption/desorption kinetics and P bioavailability of Mg-biochar from ground coffee waste. **Journal of Water Process Engineering**, v. 37, 2020.

SILVA, C. P.; VIEIRA, R. S.; SILVA, I. C.; DORNELAS, A. S. P.; BARAÚNA, E. E. P. Quantificação de resíduos produzidos nas indústrias madeireiras de Gurupi, TO. **Floresta e Ambiente**, v. 24, 2017.

SILVEIRA, Z. C. **Análise estatística e otimização de parâmetros de projeto em componentes de sistemas mecânicos**. 2003. 201f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Campinas, Campinas.

SILVESTRI, S.; GONÇALVES, M. G.; DA SILVA VEIGA, P. A.; MATOS, T. T. S.; PERALTA-ZAMORA, P.; MANGRICH, A. S. TiO₂ supported on *Salvinia molesta* biochar for heterogeneous photocatalytic degradation of Acid Orange 7 dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, 2019.

SIZMUR, T.; FRESNO, T.; AKGÜL, G.; FROST, H.; MORENO-JIMÉNEZ, E. Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water. **Bioresource Technology**, v. 246, p. 34-47, 2017.

SMITH, V. H.; SCHINDLER, D. W. Eutrophication science: where do we go from here?. **Trends in Ecology & Evolution**, v. 24, n. 4, p. 201-207, fev. 2009.

SMOL, M. Phosphorus extraction and sludge dissolution. In: PRASAD, M. N. V.; FAVAS, P. J. C.; VITHANAGE, M.; MOHAN, S. V. (Org.). **Industrial and Municipal Sludge**. Butterworth-Heinemann, 2019. cap. 28, p. 657-677.

SMYATSKAYA, Y.; KOSHELEVA, A.; TARANOVSKAYA, E. Sorption properties of materials based on residual biomass. **MATEC Web of Conferences**, v. 245, 2018.

SMYATSKAYA, Y.; POLITACVA, N.; MUKHAMETOVA, L. Physic-chemical studies of sorption materials based on biomass waste. **E3S Web of Conferences**, v. 161, 2020.

SOLAR, J.; MARCO, I.; CABALLERO, B. M.; LOPEZ-URIONABARRENECHEA, A.; RODRIGUEZ, N.; AGIRRE, I.; ADRADOS, A. Influence of temperature and residence time in the pyrolysis of woody biomass waste in a continuous screw reactor. **Biomass and Bioenergy**, v. 95, p. 416-423, 2016.

SUBRATTI, A.; VIDAL, J. L.; LALGEE, L. J.; KERTON, F. M.; JALSA, N. K. Preparation and characterization of biochar derived from the fruit seed of *Cedrela odorata* L and evaluation of its adsorption capacity with methylene blue. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 21, 2021.

SUH, S.; YEE, S. Phosphorus use-efficiency of agriculture and food system in the US. **Chemosphere**, v. 84, n. 6, p. 806-813, fev. 2011.

TAKAYA, C. A.; FLETCHER, L. A.; SINGH, S.; OKWUOSA, U. C.; ROSS, A. B. Recovery of phosphate with chemically modified biochars. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 1156-1165, 2016a.

TAKAYA, C. A.; FLETCHER, L. A.; SINGH, S.; ANYIKUDE, K. U.; ROSS, A. B. Phosphate and ammonium sorption capacity of biochar and hydrochar from different wastes. **Chemosphere**, v. 145, p. 518-527, 2016b.

TAKEDA, I.; SOMURA, H. & MORI, Y. Recovery of phosphorus from water bodies using iron-oxidizing bacteria and Woody biomass. **Ecological Engineering**, 36: 1064, 2010.

TAN, Z.; YE, Z.; ZHANG, L.; HUANG, Q. Application of the 15 N tracer method to study the effect of pyrolysis temperature and atmosphere on the distribution of Biochar nitrogen in the biomass-biochar-plant system. **Science of The Total Environment**, v. 622-623, p. 79-97, 2018.

TEMEL, F. A.; TURAN, N. G.; OZGONENEL, O.; ARDALI, Y. Heavy metal removal with pure and biochar rice husks: modelling and optimization using Box-Behnken design. **International Journal of Global Warming**, v. 16, n. 1, 2018.

THEOBALD, T. F. H.; SCHIPPER, M.; KERN, J. Phosphorus flows in Berlin-Brandenburg, a regional flow analysis. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 112, p. 1-14, abr. 2016.

TORRES, D.; PINILLA, J. L.; MOLINER, R.; SUELVES, I. On the oxidation degree of few-layer graphene oxide sheets obtained from chemically oxidized multiwall carbon nanotubes. **Carbon**, v. 81, p. 405-417, 2015.

TRIPATHI, M.; SAHU, J. N.; GANESAN, P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 55, p. 467-481, 2016.

TROMBETTA, E. **Utilização de fibra natural de pinus (serragem) como reforço em componentes automotivos compostos de polipropileno**. 2010. 104f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

TSAI, W.-T. The potential of pyrolysing exhausted coffee residue for the production of Biochar. In: GALANAKIS, C. M. **Handbook of coffee processing by-products**. Greece: Academic Press, 2017. cap. 10, p. 299-322.

TUNDISI, J. G. Novas perspectivas para a gestão de recursos hídricos. **Revista USP**, n. 70, p. 24-35, 2006.

UCHIMIYA, M.; WARTELLE, L. H.; KLASSON, K. T.; FORTIER, C. A.; LIMA, I. M. Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p. 2501-2510, 2011.

USGS, United States Geology Survey. Phosphate Rock Statistics and Information. **Mineral Commodity Summaries**, 2022.

VAN VUUREN, D. P.; BOUWMAN, A. F.; BEUSEN, A. H. W.; Phosphorus demand for the 1970-2100 period: a scenario analysis of resource depletion. **Global Environmental Change**, v. 20, n. 3., p. 428-439, abr. 2010.

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

VEIGA, P. A. S.; CERQUEIRA, M. H.; GONÇALVES, M. G.; MATOS, T. T. S.; PANTANO, G.; SCHULTZ, J.; ANDRADE, J. B.; MANGRICH, A. S. Upgrading from batch to continuous flow process for the pyrolysis of sugarcane bagasse: Structural characterization of the biochars produced. **Journal of Environmental Management**, v. 285, 2021.

VENDERBOSCH, R.; PRINS, W. Fast pyrolysis technology development. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 4, n. 2, p. 178-208, 2010.

VIEZZER, J. **A influência da cobertura vegetal em áreas de preservação permanente sobre a vulnerabilidade a inundações na mata atlântica**. 2022. 325f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

VON SPERLING, E.; FERREIRA, A. C. S.; GOMES, L. N. L. Comparative eutrophication development in two Brazilian water supply reservoirs with respect to nutrient concentrations and bacteria growth. **Desalination**, v. 226, p. 169-174, 2008.

WACHESKI, T.; HARA, E. L. Y.; SOARES, B. G. S.; SILVA, B. J. G.; ABATE, G.; GRASSI, M. T. o-DGT devices for the determination of emerging contaminants in aqueous matrices. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 32, n. 1, p. 72-81, 2021.

WANG, Z.; WANG, F.; CAO, J.; WANG, J. Pyrolysis of pine wood in a slowly heating fixed-bed reactor: potassium carbonate versus calcium hydroxide as a catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 8, p. 942-950, 2010.

WANG, B.; GAO, B.; FANG, J. Recent advances in engineered biochar productions and applications. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 22, p. 2158-2207, 2018.

WANG, X.; LIU, Y.; ZHU, L.; LI, Y.; WANG, K.; QIU, K.; TIPPAYAWONG, N.; AGGARANGSI, P.; REUBROYCHAROEN, P.; WANG, S. Biomass derived N-doped Biochar as efficient catalyst supports for CO₂ methanation. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 34, p. 733-741, set. 2019.

WANG, Z.; LIU, K.; XIE, L.; ZHU, H.; JI, S.; SHU, X. Effects of residence time on characteristics of biochar prepared via co-pyrolysis of sewage sludge and cotton stalks. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 142, 2019.

WEI, J.; TU, C.; YUAN, G.; LIU, Y.; BI, D.; XIAO, L.; LU, J.; THENG, B. K. G.; WANG, H.; ZHANG, L.; ZHANG, X. Assessing the effect of pyrolysis temperature on the molecular properties and copper sorption capacity of a halophyte biochar. **Environmental Pollution**, v. 251, p. 56-65, 2019.

WILFERT, P.; KUMAR, P. S.; KORVING, L.; WITKAMP, G.-J.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. The relevance of phosphorus and iron chemistry to the recovery of phosphorus from wastewater: a review. **Environmental Science & Technology**, v. 49, n. 16, p. 9400-9414, mai. 2015.

WU, L.; ZHANG, S.; WANG, J.; DING, X. Phosphorus retention using iron (II/III) modified biochar in saline-alkaline soils: Adsorption, column and field tests. **Environmental Pollution**, v. 261, p. 1-44, jun. 2020.

XIONG, X.; WANG, L.; YU, I. K. M.; TSANG, D. C. W. Sustainable carbohydrate-derived building materials. In: PACHECO-TORGAL, F.; IVANOV, V.; TSANG, D. C. W. **Bio-based materials and biotechnologies for eco-efficient construction**. Woodhead Publishing, 2020. cap. 14, p. 285-304.

YADAV, A.; ANSARI, K. B.; SIMHA, P.; GAIKAR, V. G.; PANDIT, A. B. Vacuum pyrolysed biochar for soil amendment. **Resource-Efficient Technologies**, v. 2, p. 177-185, 2016.

YADAV, T. K.; ABHISHEK; PRASAD, B.; SINGH, D.; PRASAD, K. S. Calcium pretreated pinus roxburghii wood biochar for adsorptive removal of fluoride from aqueous solution. **Biointerface Research in Applied Chemistry**, v. 12, n. 4, p. 4307-4316, 2022.

YAMADA-FERRAZ, T. M.; SUEITT, A. P. E.; OLIVEIRA, A. F.; BOTTA, C. M. R.; FADINI, P. S.; NASCIMENTO, M. R. L.; FARIA, B. M.; MOZETO, A. A. Assessment of Phoslock® application in a tropical eutrophic reservoir: An integrated evaluation from laboratory to field experiments. **Environmental Technology & Innovation**, v. 4, p. 194-205, out. 2015.

YANG, S.-S.; CHEN, Y.-D.; ZHANG, Y.; ZHOU, H.-M.; JI, X.-Y.; HE, L.; XING, D.-F.; REN, N.-Q.; HO, S.-H.; WU, W.-M. A novel clean production approach to utilize crop waste residues as co-diet for mealworm (*Tenebrio molitor*) biomass production with Biochar as byproduct for heavy metal removal. **Environmental Pollution**, v. 252, p. 1142-1153, 2019.

YANG, S.; KATUWAL, S.; ZHENG, W.; SHARMA, B. COOKE, R. Capture and recover dissolved phosphorus from aqueous solutions by a designer biochar: mechanism and performance insights. **Chemosphere**, v. 274, 2021.

YAO, W.; GAO, B.; CHEN, J.; YANG, L. Engineered biochar reclaiming phosphate from aqueous solutions: mechanisms and potential application as a slow-release fertilizer. **Environmental Science & Technology**, v. 47, n. 15, p. 8700-8708, 2013.

YE, S.; ZENG, G.; WU, H.; LIANG, J.; ZHANG, C.; DAI, J.; XIONG, W.; SONG, B.; WU, S.; YU, J. The effects of activated biochar addition on remediation efficiency of co-composting with contaminated wetland soil. **Resources, Conservation & Recycling**, v. 140, p. 278-285, 2019.

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

YU, S.; PARK, J.; KIM, M.; RYU, C.; PARK, J. Characterization of biochar and byproducts from slow pyrolysis of hinoki cypress. **Bioresource Technology Reports**, v. 6, p. 217-22, 2019.

YUAN, X.; KROM, M. D.; ZHANG, M.; CHE, N. Human disturbance on phosphorus sources, processes and riverine export in a subtropical watershed. **Science of the Total Environment**, v. 769, 2021.

ZELLER, M. A.; ALPERIN, M. J. The efficacy of Phoslock® in reducing internal phosphate loading varies with bottom water oxygenation. **Water Research X**, v. 11, 2021.

ZENG, S.; KAN, E. Sustainable use of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ modified biochar for phosphorus recovery and tetracycline removal from water. **Science of the Total Environment**, v. 839, 2022.

ZHANG, M.; GAO, B.; YAO, Y.; INYANG, M. Phosphate removal ability of biochar/MgAl-LDH ultra-fine composites prepared by liquid-phase deposition. **Chemosphere**, v. 92, n. 8, 1042-1047, 2013.

ZHANG, J.; LIU, J.; LIU, R. Effects of pyrolysis temperature and heating time on biochar obtained from the pyrolysis of straw and lignosulfonate. **Bioresource Technology**, v. 176, p. 288–291, 2015.

ZHANG, D.; CHEN, C.; GRAY, E. M.; BOYD, S. E.; YANG, H.; ZHANG, D. Roles of biochar in improving phosphorus availability in soils: a phosphate adsorbent and a source of available phosphorus. **Geoderma**, v. 276, p. 1-6, 2016.

ZHANG, C.; YAO, C.; CHEN, Y.; CHU, Q.; YU, Y.; SHI, J.; GAO, H. Variations in the phytoplankton community due to dust additions in eutrophication, LNLC and HNLC oceanic zones. **Science of the Total Environment**, v. 669, p. 282-293, 2019.

ZHANG, C.; ZHANG, Z.; ZHANG, L.; LI, Q.; LI, C.; CHEN, G.; ZHANG, S.; LIU, Q.; HU, X. Evolution of the functionalities and structures of biochar in pyrolysis of poplar in a wide temperature range. **Bioresource Technology**, v. 304, p. 1-39, 2020.

ZHAO, D.; CHEN, C.; SHENG, G.; WANG, X. Effect of environmental conditions on the retention behavior of Pb(II) by hematite. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 86, n. 8, p. 1099-1106, 2011.

ZHAO, B.; O'CONNOR, D.; ZHANG, J.; PENG, T.; SHEN, Z.; TSANG, D. C. W.; HOU, D. Effect of pyrolysis temperature, heating rate, and residence time on rapeseed stem derived biochar. **Journal of Cleaner Production**, v. 174, p. 977-987, 2018.

ZHENG, J.; WANG, W.; CAO, X.; FENG, X.; XING, W.; DING, Y.; DONG, Q., SHAO, Q. Responses of phosphorus use efficiency to human interference and climate change in the middle and lower reaches of the Yangtze River: Historical simulation and future projections. **Journal of Cleaner Production**, v. 201, p. 403-415, ago. 2018.

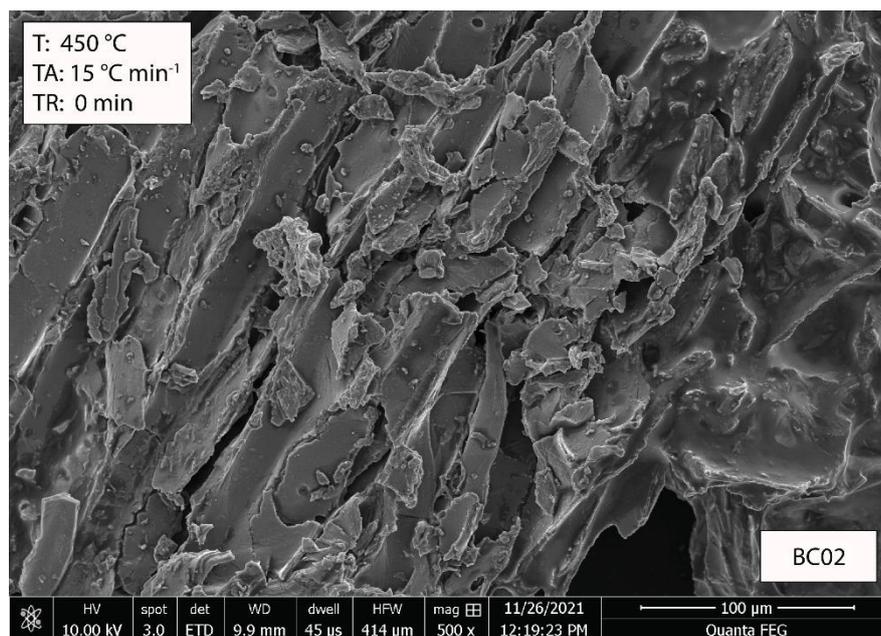
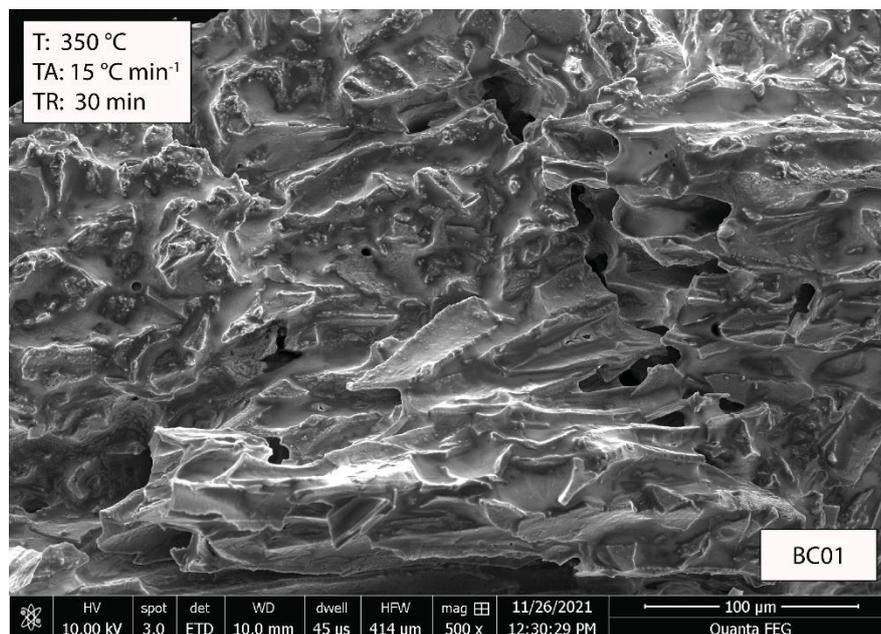
ZHOU, Y.; WANG, Y.; DONG, S.; HAO, H.; LI, J.; LIU, C.; LI, X.; TONG, Y. Phosphate removal by a $\text{La}(\text{OH})_3$ loaded magnetic MAPTAC-based cationic hydrogel: Enhanced surface charge density and Donnan membrane effect. **Journal of Environmental Sciences**, v. 113, p. 26-39, 2022.

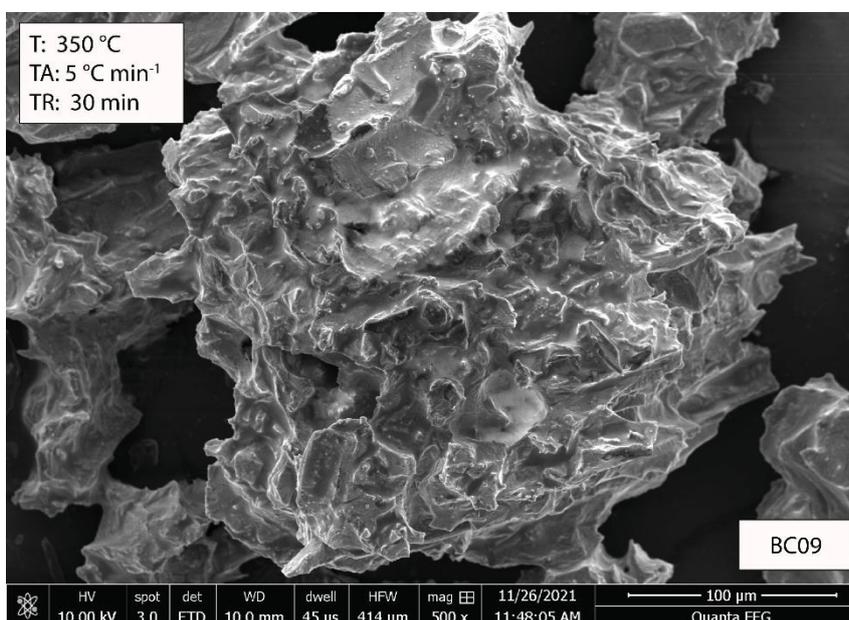
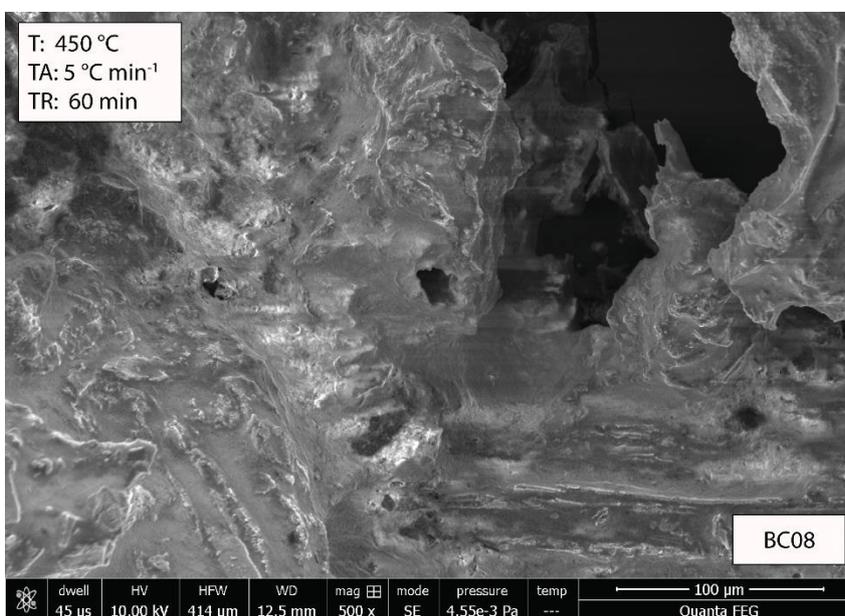
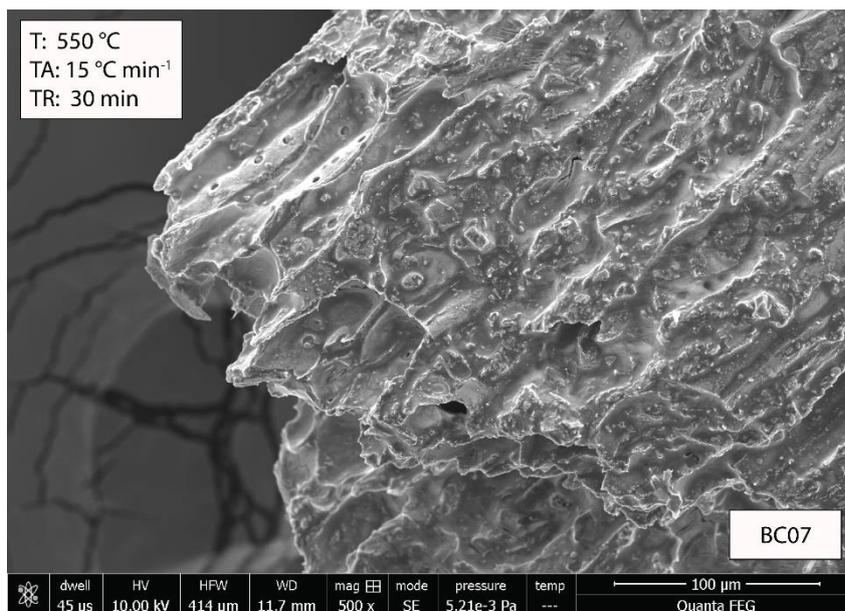
ZHU, Z.; HUANG, C. P.; ZHU, Y.; WEI, W.; QIN, H. A hierarchical porous adsorbent of nano- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ on bamboo biochar (HPA-Fe/C-B) for the removal of phosphate from water. **Journal of Water Process Engineering**, v. 25, p. 96-104, jul. 2018.

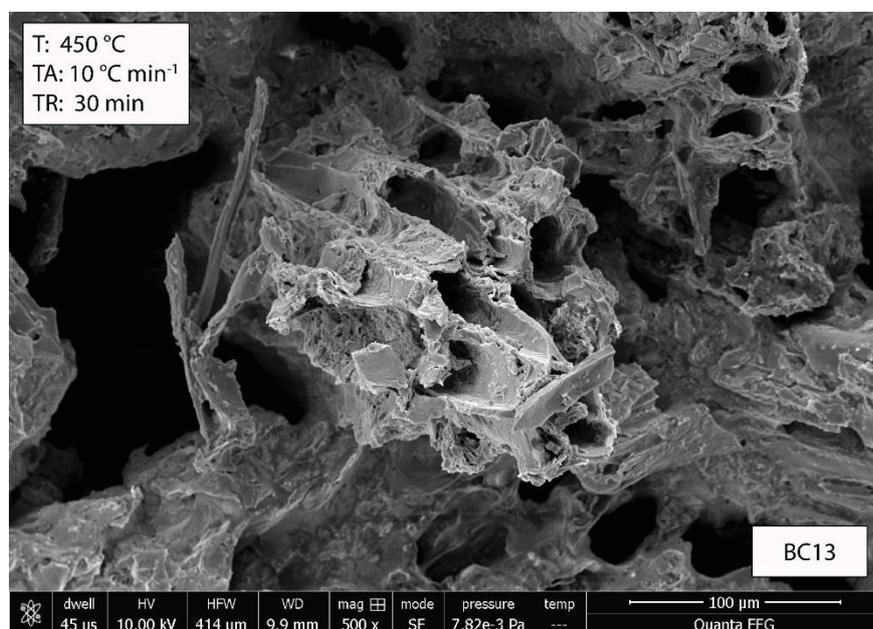
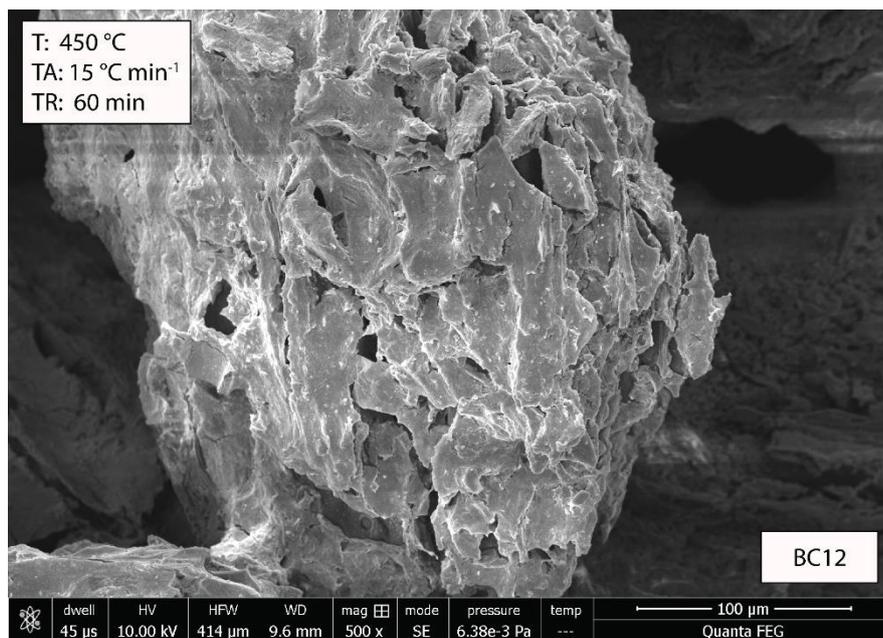
ZHU, D.; CHEN, Y.; YANG, H.; WANG, S.; WANG, X.; ZHANG, S.; CHEN, H. Synthesis and characterization of magnesium oxide nanoparticle-containing biochar composites for efficient phosphorus removal from aqueous solution. **Chemosphere**, v. 247, 2020.

ANEXO 1

Resultados das análises de microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 500 x.

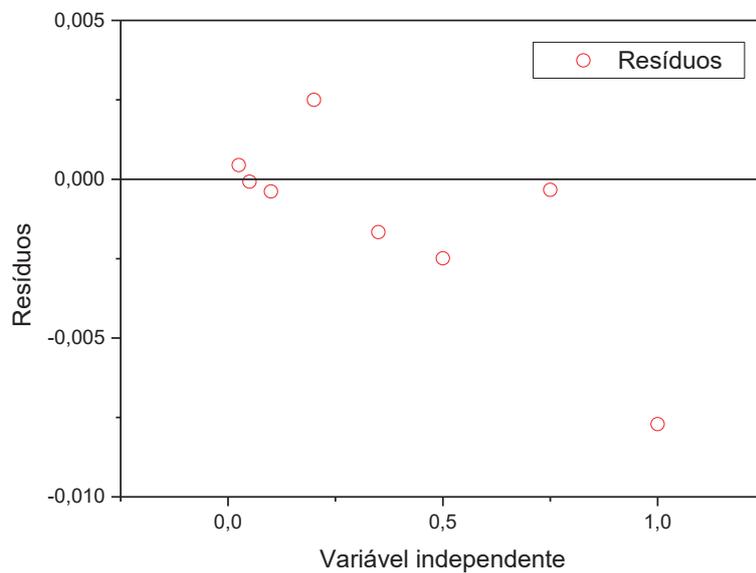






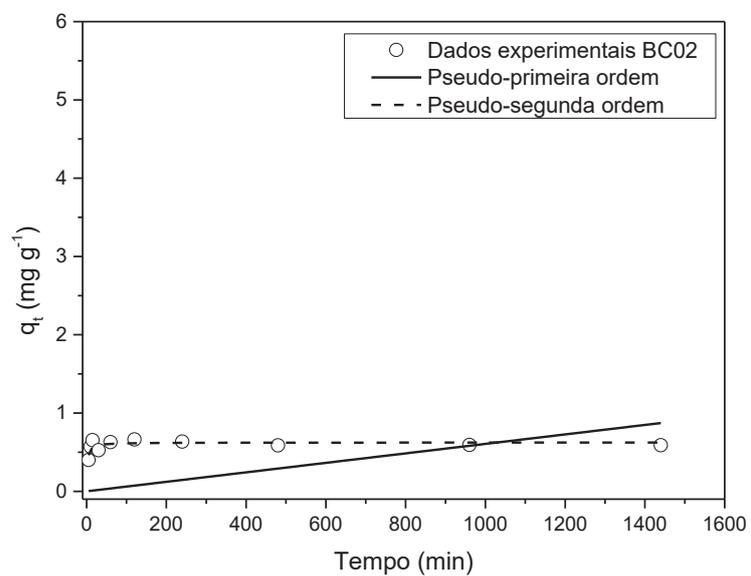
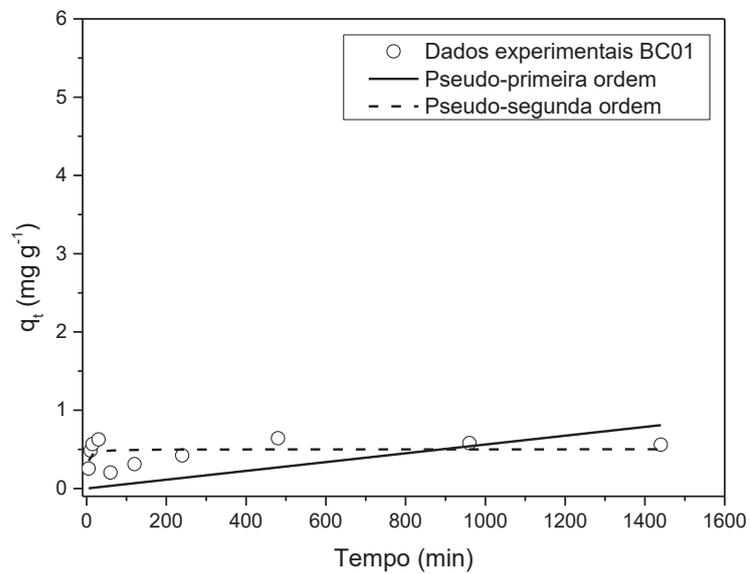
ANEXO 2

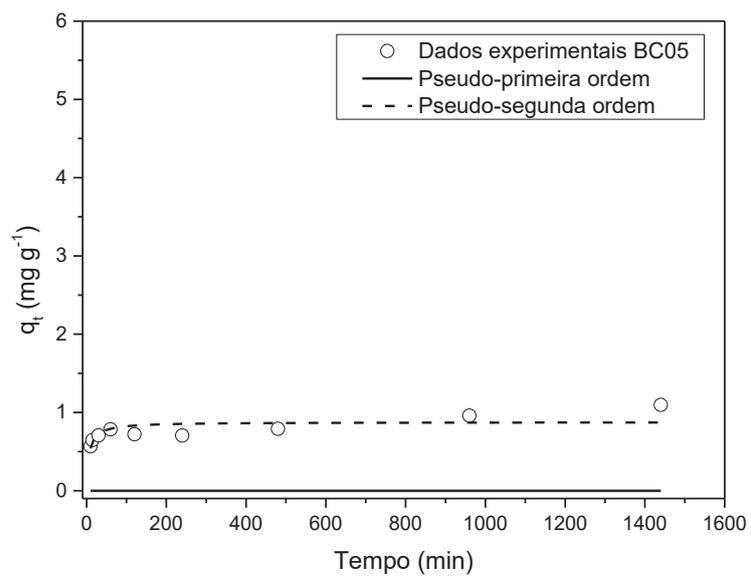
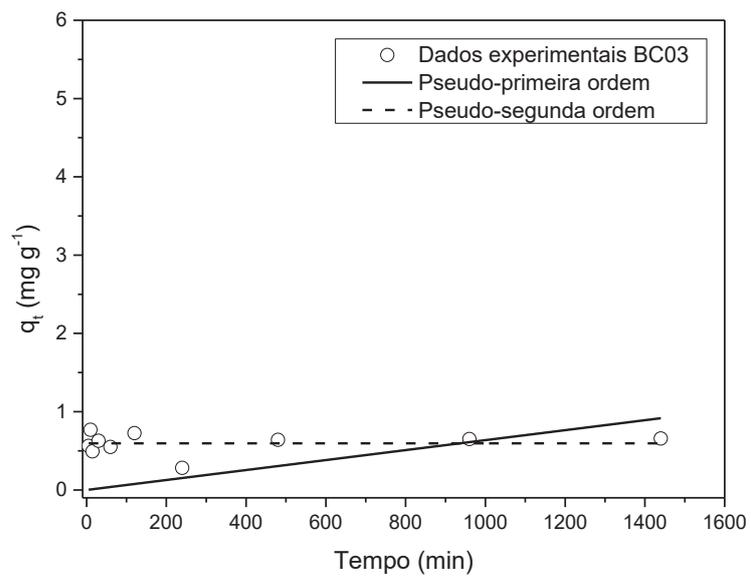
Gráfico de resíduos aleatórios e independentes da curva analítica de fosfato na faixa de concentração de 0,025 a 1,0 mg L⁻¹.

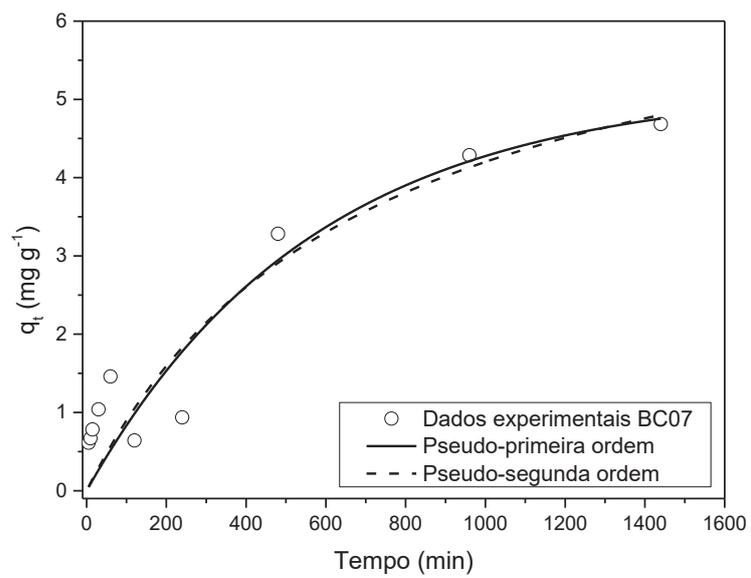
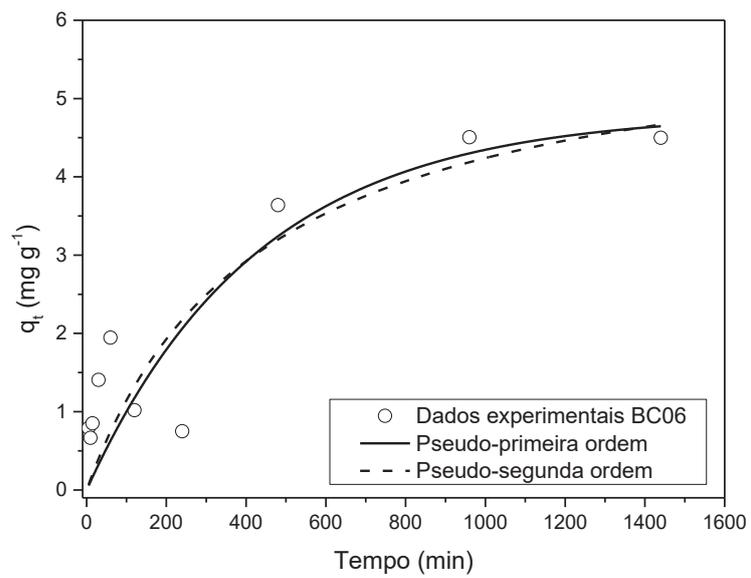


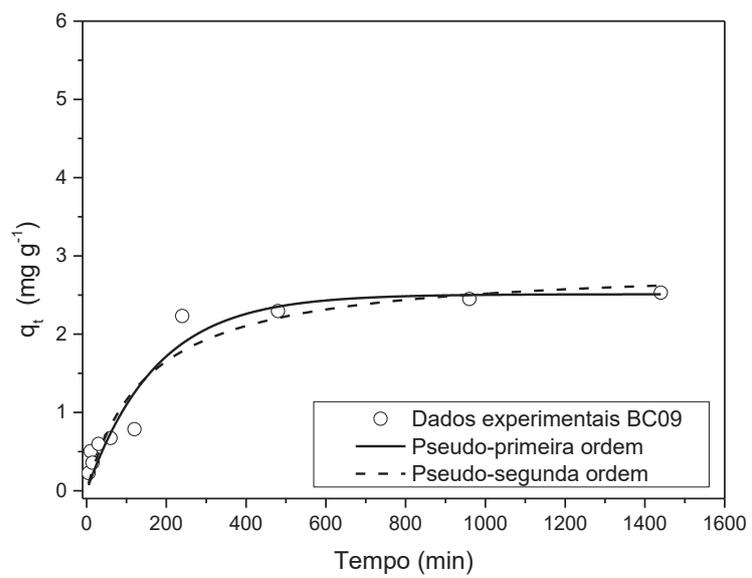
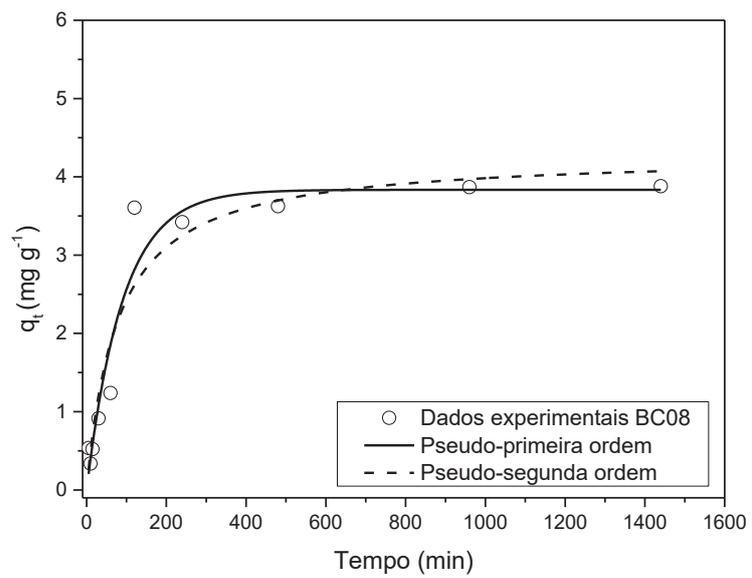
ANEXO 3

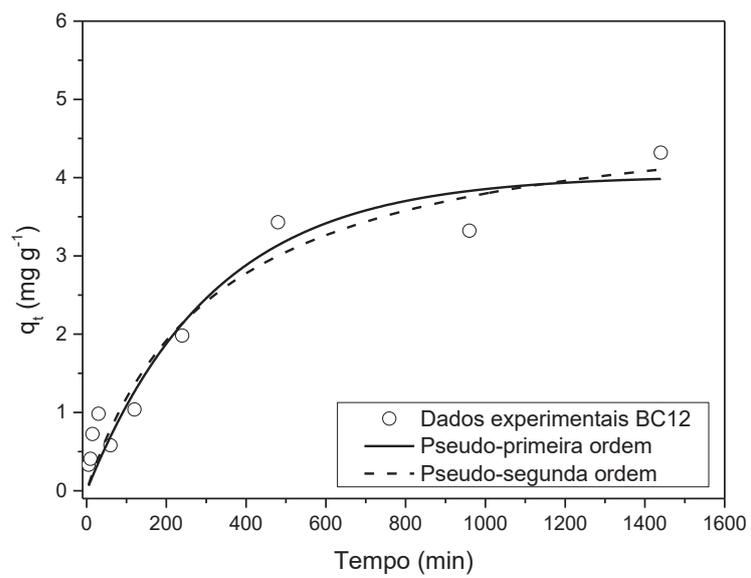
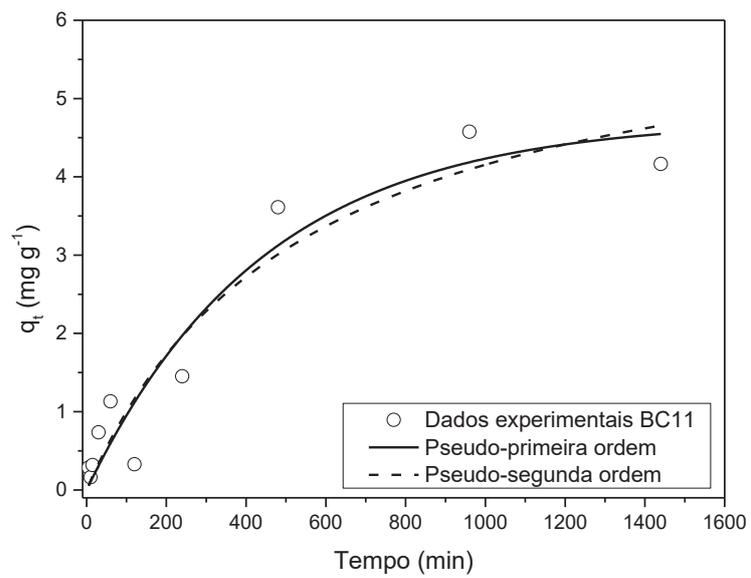
Curvas de cinética de adsorção do fosfato a 25 °C em pH 6,5 e massa dos adsorventes de aproximadamente 0,100 g.

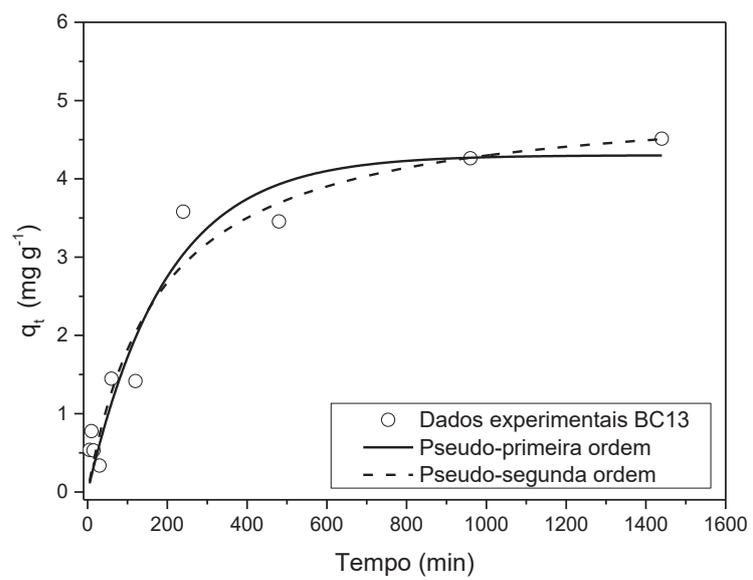












ANEXO 4

Curvas de equilíbrio de adsorção do fosfato a 25 °C em pH 6,5 e massa dos adsorventes de aproximadamente 0,100 g.

