

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

PEDRO HENRIQUE BARCELLOS FRANÇA

**USO DE BIOCARVÃO IMPREGNADO COM ALUMÍNIO RECICLADO
PARA A REMOÇÃO DE CONTAMINANTES AMBIENTAIS**

Maceió - AL
2022

PEDRO HENRIQUE BARCELLOS FRANÇA

**USO DE BIOCARVÃO IMPREGNADO COM ALUMÍNIO RECICLADO
PARA A REMOÇÃO DE CONTAMINANTES AMBIENTAIS**

Defesa da Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química na área de concentração de Desenvolvimento e Pesquisa de Processos Regionais.

Orientador: Profa. Dra. Simoni Margareti Plentz Meneghetti

Maceió - AL

2022

Catálogo na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

F837u França, Pedro Henrique Barcellos.
 Uso de biocarvão impregnado com alumínio reciclado para remoção de fosfato /
 Pedro Henrique Barcellos França. – 2022.
 62 f. : il. color.

 Orientadora: Simoni Margareti Plentz Meneghetti.
 Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas.
 Centro de Tecnologia. Maceió, 2022.

 Bibliografia: f. 54-61.
 Anexo: f. 62.

 1. Adsorção. 2. Alumínio. 3. Biocarvão. 4. Serragem. I. Título.

CDU: 62-663.8

RESUMO

O alumínio é um elemento usado amplamente na vida contemporânea. Uma quantidade crescente de alumínio está sendo lixiviada continuamente pela chuva ácida e contribui significativamente para os impactos ambientais. Projetos que buscam a aplicação de resíduos de alumínio em outras áreas já são uma realidade há muitos anos, inclusive no Brasil. Em paralelo ao descarte do alumínio, a presença de nutrientes, como o fósforo (P), em corpos hídricos representa um problema para a qualidade da água, incluindo a eutrofização, que é considerado um sério impacto ambiental. Dentre as tecnologias de tratamento terciário de efluentes disponíveis para a remoção de fósforo solúvel, a adsorção tem sido investigada por apresentar-se como um processo relativamente simples, e que permite a reciclagem do nutriente. Métodos que aumentam a capacidade de adsorção do adsorvente para remoção de P, como a impregnação por alumínio, têm sido investigados. O objetivo geral deste trabalho foi o de obter amostras de biocarvão impregnado com alumínio obtido de resíduos reciclados para aplicação na remoção de fosfato. Para tanto, foi realizado um estudo preliminar que definiu o método de impregnação que resultou em maior capacidade de adsorção de fósforo. A impregnação do Al no biocarvão se deu de duas formas distintas, a primeira através de uma solução de cloreto de alumínio, e a segunda a partir da mistura com o óxido de alumínio. A caracterização física e química das amostras foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDX), análise termogravimétrica (TG) e análise elementar. Outras análises que foram de grande importância para a elaboração desta pesquisa são Difrometria de Raios X (DRX) e Análise Termogravimétrica (TG). Na composição elementar de ambas as amostras foram detectadas principalmente Cl, Al, Fe, Ca, K, Mn e S, além do H, C e N, com diferenças apenas no teor de cada elemento. Após a realização da adsorção de nitrogênio, observou-se pelo método BET, que as amostras contêm mesoporos e esse tipo de poro proporciona alta capacidade de adsorção de moléculas com dimensões pequenas e são úteis para adsorção líquido-sólido.

Palavras-chave: Adsorção, Alumínio, Biocarvão, Serragem.

ABSTRACT

Aluminum is an element used widely in contemporary life. An increasing amount of aluminum is being leached continuously by acid rain and contributes significantly to environmental impacts. Projects that seek to apply aluminum waste in other areas have been a reality for many years, including in Brazil. In parallel with the aluminum disposal, the presence of nutrients, such as phosphorus (P), in water bodies represents a problem for water quality, including eutrophication, which is considered a serious environmental impact. Among the tertiary effluent treatment technologies available for the removal of soluble phosphorus, adsorption has been investigated because it is a relatively simple process that allows the nutrient to be recycled. Methods that increase the adsorption capacity of the adsorbent to remove P, such as aluminum impregnation, have been investigated. The general objective of this work was to obtain samples of biochar impregnated with aluminum obtained from recycled waste for application in phosphate removal. Therefore, a preliminary study was carried out to define the impregnation method that resulted in the highest phosphorus adsorption capacity. The impregnation of Al in biochar took place in two different ways, the first through a solution of aluminum chloride, and the second through the mixture with aluminum oxide. The physical and chemical characterization of the samples was performed using scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDX), thermogravimetric analysis (TGA) and elemental analysis. Other analyzes that were of great importance for the elaboration of this research are X-Ray Diffraction (XRD), Thermogravimetric Analysis (TG) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). In the elemental composition of both samples, Cl, Al, Fe, Ca, K, Mn and S were detected, in addition to H, C and N, differing only in the proportion of each element. After performing the adsorption by the BET method, it was observed that the samples are framed within the classification of mesopores and this type of pore provides high capacity a high adsorption capacity of molecules with small dimensions and are useful for liquid-solid adsorption.

Keywords: Adsorption, Aluminium, Biochar, Sawdust.

Lista de Figuras

Figura 1 - Esquema básico de refinamento da bauxita para produção de alumina.	15
Figura 2 - Tipos de poros em um sólido quanto à forma.....	22
Figura 3 - Cinética de secagem a 60°C.....	41
Figura 4 - Curva de degradação termogravimétrica da serragem de Pinus sp.....	42
Figura 5 - Gráfico de Adsorção de N ₂	48
Figura 6 - Gráfico de Difratomia.....	49
Figura 7 - Microfotografia da amostra AP01 e AP02 com ampliações de x300 e x1000.....	49
Figura 8 - Microfotografia das amostras AP03 e AP04 com ampliação de x300.....	50
Figura 9 - Microfotografia das amostras AP03 e AP04 com ampliação de x1000.....	50
Figura 10 - Microfotografia das amostras AP05 e AP06 com ampliação de x300.....	51
Figura 11 - Microfotografia das amostras AP05 e AP06 com ampliação de x1000.....	51
Figura 12 - Ensaio cinético AlCl ₃	52
Figura 13 - Ensaio cinético Al ₂ O ₃	52

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Trabalhos que visam à utilização de resíduos de alumínio	17
Tabela 2 - Métodos de pirólise e suas variantes	19
Tabela 3 - Biomassas utilizadas para produção de biocarvão	21
Tabela 4 - Estudos com diferentes tipos de carvões	22
Tabela 5 - Capacidade de adsorção de diferentes tipos de biomassa	24
Tabela 6 - Métodos de pirólise e suas variantes	25
Tabela 7 - Identificação das amostras do estudo	38
Tabela 8 - Resultado da densidade aparente da biomassa	38
Tabela 9 - Resultados da análise de pH da biomassa	39
Tabela 10 - Resultados das análises imediatas da biomassa	40
Tabela 11 - Resultados do rendimento do carvão.....	43
Tabela 12 - Resultados da análise de pH do carvão	43
Tabela 13 - Resultados da densidade aparente do carvão	44
Tabela 14 - Resultados das análises imediatas do carvão	44
Tabela 15 - Resultados da análise elementar dos biocarvões	45
Tabela 16 - Resultados da EDX	46
Tabela 17 - Área superficial, distribuição e volume dos poros.	47

Sumário

1 INTRODUÇÃO	9
2 OBJETIVOS	11
2.1 Geral	11
2.2 Específicos	11
2.3 Justificativa	11
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1 Ciclo de Vida do Alumínio	13
3.2 Processos de obtenção do alumínio	13
3.2.1 Processo Bayer	13
3.2.2 Processo Hall-Hérault	15
3.3 Impactos do ciclo de vida do alumínio no meio ambiente e na saúde.....	15
3.4 Possíveis aplicações de resíduos de alumínio	16
3.5 Pirólise	17
3.6 Carvão	14
3.6.1 Processo de Adsorção	14
3.7 Uso de alumínio e biocarvão como adsorvente	14
3.7.1 Contaminantes ambientais	14
3.7.2 Aplicações de biocarvões impregnados com alumínio	14
4. MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1 Levantamento de Informações e Solicitação de Dados	28
4.2 Obtenção do alumínio e da serragem (Coleta e Preparo das Amostras).....	29
4.3 Obtenção da Alumina (Preparo da Solução)	29
4.4 Produção de Biocarvão	29
4.4.1 Impregnação com Al_2O_3	29
4.4.2 Impregnação com $AlCl_3$	29
4.5 Caracterizações dos materiais	31
4.5.1 Densidade Aparente da Serragem e do Biocarvão	31
4.5.2 Potencial hidrogeniônico (pH).....	32
4.5.3 Umidade.....	32
4.5.4 Material Volátil.....	33
4.5.5 Cinzas.....	33
4.5.6 Carbono fixo.....	34
4.5.7 Cinética de secagem da Serragem.....	34

4.5.8	Análise Elementar (CHN).....	34
4.5.9	Espectroscopia de Raios X por dispersão em energia (EDX).....	34
4.5.10	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	35
4.5.11	Difratometria de Raios X (DRX).....	35
4.5.12	Análise Termogravimétrica (TG)	35
4.5.13	Experimentos preliminares de adsorção	36
4.5.14	Cinética adsorção.....	36
4.5.15	Adsorção e Dessorção de N ₂ (BET)	37
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1	Caracterização da Biomassa.....	38
5.1.1	Densidade Aparente da Biomassa	38
5.1.2	pH da Biomassa	39
5.1.3	Análises Imediatas da Biomassa.....	40
5.1.4	Cinética de Secagem da Biomassa.....	41
5.1.5	Análise Termogravimétrica (TG)	41
5.2	Caracterização do Carvão	43
5.2.1	Rendimento das amostras obtidas durante a pirólise de serragem	43
5.2.2	pH do Carvão.....	43
5.2.3	Densidade Aparente do Carvão	44
5.2.4	Análise Imediata do Carvão	44
5.2.5	Composição Elementar: Análise Elementar (CHN) e Espectroscopia de Raios X por dispersão em energia (EDX)	45
5.2.6	Adsorção de N ₂ (BET)	47
5.2.7	Difrometria de Raios X (DRX).....	48
5.2.8	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	49
6.	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	53
	REFERÊNCIAS	54

1 INTRODUÇÃO

O alumínio é um elemento usado amplamente na vida contemporânea. Apesar de seu uso universal, a evolução não conferiu essencialidade ou utilidade em sistemas biológicos. Esse metal foi por muito tempo considerado virtualmente inócuo para os humanos (SORENSEN et al., 1974). O impacto do alumínio nos sistemas biológicos tem sido objeto de muita controvérsia nas últimas décadas (Campbell e Bondy, 2000). Uma grande quantidade de pesquisas sugere agora que o alumínio é tóxico para plantas, alguns animais aquáticos e humanos (GANROT, 1986; CHADWICK E WHELAN, 1992; YOKEL, 2000; NAYAK, 2001; PIÑEROS, 2001).

O alumínio natural ocorre no solo e constitui cerca de 8% da superfície da terra. Podem existir concentrações mais altas no solo ao redor de locais de resíduos associados a certas indústrias, como combustão de carvão ou mineração e fundição de alumínio (QUINTAL et al., 2017). O fluxo de poeira de minérios e materiais rochosos são a maior fonte de alumínio transportado por partículas (LEE JR; LEHMEDEN; LEE, 2012; SORENSON et al., 1974). Ambos os processos naturais (intemperismo do material da crosta aluminossilicato) e as atividades humanas (mineração e agricultura) continuamente adicionam partículas de poeira ao ambiente (EISENRICH, 1980; FLLIPEK; NORDSTROM; FLCKLIN, 1987).

Na atmosfera, o alumínio é encontrado principalmente como aluminossilicato associado a partículas e os níveis de alumínio na atmosfera geralmente variam de 0,005 a 0,180 mg/m³ (ATSDR, 2008). As concentrações de alumínio na água natural normalmente são pequenas, mas são mais altas nas áreas urbanas (CONSTANTINI E GIORDANO, 1991).

Uma quantidade crescente de alumínio está sendo lixiviada continuamente pela chuva ácida (ALASFAR, 2021) e contribui significativamente para os impactos ambientais. Em todo o mundo, estima-se que 40% dos solos aráveis e até 70% das terras que podem ser cultivadas são ácidos o suficiente para ter um problema de toxicidade com alumínio (WORLD FOOD NUTRITION STUDY, 1977). A poluição das águas subterrâneas por alumínio tem sido relatada há décadas por diversos especialistas (MEYER, et al., 2017).

Estudos que tratam de possíveis utilizações de resíduos potencialmente poluidores se fazem cada vez mais necessários. Isso se deve a diferentes fatores, como aumento na exploração destes materiais e, conseqüentemente, redução de sua disponibilidade no meio ambiente. A saúde pública também se beneficia destas pesquisas já que, por serem potencialmente poluidores, esses resíduos descartados inadequadamente no solo ou na água

são fontes de contaminação e podem ocasionar diferentes doenças nas populações afetadas (KAYASTHA et al., 2022).

Projetos que buscam a aplicação de resíduos de alumínio em outras áreas já são uma realidade há muitos anos, inclusive no Brasil. Uma área que sempre está presente em eventos técnico-científicos é a de adsorção com biocarvões. Levando em consideração tal relevância, este estudo busca analisar as propriedades físicas e químicas de biocarvões impregnados com resíduos de alumínio, seguida de seu uso na remoção de fosfato em escala laboratorial, estabelecendo assim sua potencial aplicabilidade na área de remediação de áreas contaminadas. Para cumprir esse objetivo, são utilizadas diferentes técnicas e métodos de caracterização, tais como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difratometria de raios x (DRX) e análises imediatas.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Obter amostras de biocarvão impregnado com óxido e cloreto de alumínio obtido de resíduos reciclados para aplicação na remoção de fosfato.

2.2 Específicos

- Sintetizar compostos inorgânicos de alumínio a partir de folhas de alumínio recicladas;
- Obter amostras de biocarvão a partir de biomassa proveniente de serragem de *Pinnus sp.*;
- Impregnar o biocarvão com os compostos sintetizados a base de alumínio;
- Caracterizar o biocarvão impregnado por meio de análises morfológicas, químicas e térmicas;
- Aplicar o biocarvão impregnado na remoção de fosfato.

2.3 Justificativa

O descarte adequado de alumínio no Brasil tem apresentado inúmeras dificuldades e alguns desafios ambientais, como a falta de conscientização por parte da sociedade. Tal cenário está diretamente relacionado à ineficiência de se cumprir preceitos básicos que constam no Inciso VI do capítulo referente ao meio ambiente da Constituição Federal, em que é incumbido ao Poder Público a promoção da educação ambiental em todos os níveis de ensino, além da conscientização pública para preservação do meio ambiente. Este problema se intensifica no município de Maceió ao se perceber que nenhum dos órgãos ambientais, seja no âmbito municipal ou estadual, possui informações acerca da segregação dos resíduos que são destinados ao Aterro Sanitário e, como não existe uma legislação vigente que obrigue a empresa responsável pelo manejo do aterro a possuir informações sobre essa distribuição, são encontrados poucos dados dispersos em diferentes estudos. Assim, em virtude da falta de regulação, é natural esperar uma porção considerável do alumínio em utensílios domésticos e material industrial seja descartada, ao invés de reaproveitada na geração de novos produtos. Com base nessas premissas, o presente trabalho visa contribuir com métodos para obtenção de materiais a partir de resíduos contendo alumínio, além de estimular sua aplicação na remoção

de contaminantes ambientais, tais como o fosfato.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Ciclo de Vida do Alumínio

A indústria do alumínio obtém suas matérias-primas de duas fontes: alumínio primário e secundário. A bauxita é a matéria-prima a partir da qual o alumínio primário (primeira fusão) é obtido. O mineral é obtido por processos de alteração de rocha e gesso que contém hidróxido de alumínio e é encontrado em zonas da Terra, onde as temperaturas são altas e as chuvas são frequentes, como em Guiné e Gana, países africanos que se encontram na parte ocidental do continente, e em países como Suriname, Brasil, Venezuela, Guiana, que também possuem essas mesmas características, porém estão localizados na América do Sul (World Metal Statistics, 1997). O ciclo de purificação do alumínio consiste principalmente na produção de óxido de alumínio (alumina) a partir da bauxita por meio de um processo conhecido como Bayer e, em seguida, na redução do óxido metálico por meio de outro processo, chamado de Hall-Héroult (Ciraolo et al., 1998).

A fonte secundária de alumínio é o metal reciclado proveniente de produtos em final de ciclo de vida (sucata velha) e a sucata refundida da indústria de alumínio (sucata nova) por meio de segunda fusão. Graças a sua capacidade total de reciclagem, cerca de um terço do alumínio usado hoje é obtido a partir de sucata reciclada com consumo de energia elétrica igual a um vigésimo do necessário para a primeira fusão (ASSOMET, 2001). Na verdade, a produção de 1 kg de alumínio secundário consome 95% menos energia do que o fabricado a partir do minério (bauxita). O alumínio primário é um metal extraído em escala industrial e tem a maior necessidade de energia, mas também tem a possibilidade técnica de ser reciclado quase sem limites. Portanto, nos últimos anos, a indústria deste material desenvolveu e aprimorou processos para aumentar sua eficiência energética e ambiental, seja aumentando a quantidade de sucata reciclada, seja favorecendo o tratamento de toda a sucata proveniente da reciclagem de alumínio (CONSERVA, 2001).

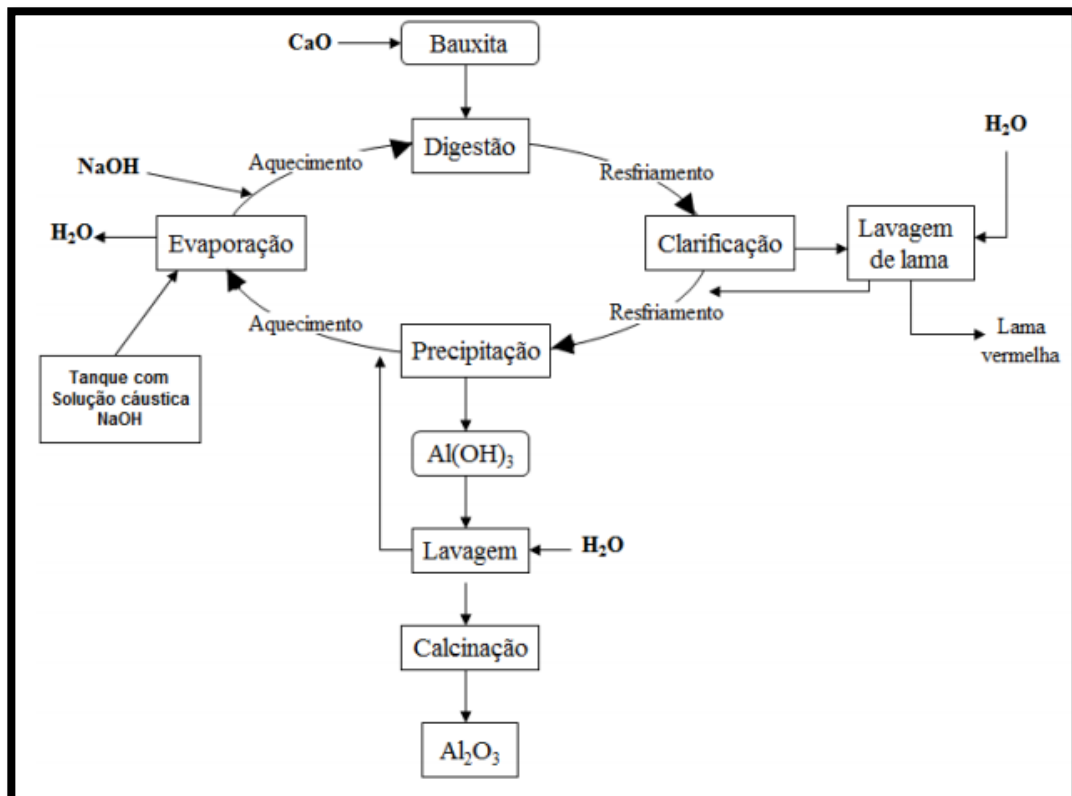
3.2 Processos de obtenção do Alumínio

3.2.1 Processo Bayer

O processo Bayer foi desenvolvido e patenteado pelo químico Karl Josef Bayer no ano de 1888, enquanto trabalhava em São Petersburgo, Rússia, para desenvolver um método para

fornecer alumina à indústria têxtil. Por ser considerado um grande avanço tecnológico na área metalúrgica, este processo, que possui o mesmo nome de seu criador, é utilizado para o refino da bauxita na produção de óxido de alumínio (alumina) em grande escala, segundo Figura 1 (HIND; BHARGAVA; GROCOTT, 1999; SILVA FILHO; ALVES; DA MOTTA, 2007).

Figura 1 - Esquema básico de refinamento da bauxita para produção de alumina.



Fonte: Gonçalves (2016).

Como demonstrado na Figura 1, o processo Bayer para produção de óxido de alumínio, é dividido nas seguintes etapas:

i. Digestão: nesta etapa, a bauxita é triturada, moída e em seguida aquecida com hidróxido de sódio a uma temperatura entre 150-200 °C. Neste minério, os compostos de alumínio estão presentes como gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), boemita (AlOOH) e diásporo ($\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$).

ii. Clarificação: é nesta etapa onde ocorre a remoção das impurezas através do processo de clarificação. Todos os componentes presentes na bauxita, com exceção da alumina e da sílica, são dissolvidos. Os sólidos não dissolvidos se depositam no fundo e formam a lama vermelha que, posteriormente é descartada da solução usando um coletor de areia giratório. Essa filtração converte o óxido de alumínio em aluminatos de sódio solúveis.

iii. Precipitação: etapa em que a mistura restante transparente é adicionada aos precipitadores usando trocadores de calor. A sílica é precipitada da mistura devido ao aquecimento e os cristais de hidróxido de alumínio são formados nesta etapa.

iv. Calcinação: cerca de 90% da gibbsita fabricada é convertida em alumina por lavagem, secagem e, em seguida, aquecimento de hidróxido de alumínio em um forno rotativo ou calcinadores de leito fluidizado.

3.2.2 Processo Hall-Héroult

No ano de 1886, foi descoberto um processo que era visto como economicamente viável para obter o alumínio metálico por meio da redução do óxido de alumínio. Tal método foi denominado de Hall-Héroult, visto que o americano Charles Martin Hall e o francês Paul Héroult descobriram o processo de forma simultânea. Em razão da evolução dos sistemas de energia elétrica e do desenvolvimento do processo Bayer para obtenção da alumina, já previamente mencionado, o processo Hall-Héroult tornou-se possível, já que consiste na eletrólise em células eletrolíticas, utilizando desta forma uma grande quantidade de energia elétrica (SCHNEIDER, 2012).

Segundo Schneider (2012), tem-se que a primeira célula eletrolítica comercial operava com uma corrente elétrica de 600A por célula. No entanto, no último século houve um aumento considerável na escala de produção e um aumento gigantesco na corrente elétrica. Atualmente, existem células comerciais que operam com uma corrente de 300 kA.

A indústria responsável por reduzir o alumínio primário usa este método para obter lingotes de alumínio. De maneira resumida, o processo Hall-Héroult consiste na dissolução do óxido de alumínio, que é então introduzido em uma célula de eletrólise em um eletrólito adequado a uma determinada temperatura de operação. Em seguida, uma grande quantidade de corrente elétrica passa através da solução eletrolítica, ocasionando a formação do alumínio metálico por meio da reação dos íons de alumínio dissolvidos no eletrólito e no bloco anódico. Desta forma o alumínio metálico que é mais pesado do que o eletrólito fica em contato com a base do cátodo fechando o circuito elétrico (SCHNEIDER, 2012).

3.3 Impactos do ciclo de vida do alumínio no meio ambiente e na saúde

Durante todo o ciclo de produção do alumínio, ou seja, da extração da bauxita, seguido pelo processo Bayer para obtenção da alumina, passando posteriormente pelo processo Hall-

Heroult de onde se obtém o alumínio metálico primário, são gerados diversos gases poluentes como o gás carbônico (CO₂) e os perfluorcarbonetos (PFCs). Outro resíduo gerado durante esses processos e que causa significativo impacto ambiental é a lama vermelha, que é desprezada em áreas já mineradas e, por conta disso, penetra em lençóis freáticos, contamina córregos e também eleva o teor de sódio nos poços artesianos. Logo, o solo de regiões nas quais existem minas de alumínio fica impossibilitado para utilização para outras finalidades devido a este tipo de contaminação (NAYAK, 2001).

Outro problema que está atrelado à sustentabilidade da obtenção do alumínio se encontra ao longo de sua cadeia produtiva, ou seja, os impactos ambientais negativos provenientes de sua mineração e refinação são responsáveis por gerar passivos ambientais que contaminam e degradam florestas, corpos de água, vales férteis, além de ecossistemas que se situam no entorno destas atividades. A conversão do minério de alumínio, a bauxita, em alumínio primário é considerada o processo industrial que possui o maior consumo de energia elétrica do mundo e conseqüentemente, seus fabricantes são apontados como grandes contribuidores para o aquecimento global (GONÇALVES, 2016).

Outros impactos gerados durante o ciclo de vida do alumínio incluem a poluição do ar proveniente do processo de refinamento da alumina, devido à liberação na atmosfera de gases, aerossóis cáusticos, e outras poeiras corrosivas; a queima de óleos com alto teor de enxofre na usina libera gases ácidos, dióxido de enxofre e trióxido de enxofre, levando à chuva ácida; quando ingerido em grandes quantidades pelo ser humano provoca distúrbios como perda de memória, demências e até doença de Alzheimer (CAMPBELL, 2000).

3.4 Possíveis aplicações de resíduos de alumínio

A seguir é apresentada uma série de trabalhos que visam à utilização de resíduos de alumínio. É importante destacar que todos os estudos apresentados nos artigos mencionados na Tabela 1 foram realizados em pequena escala para comprovar os resultados, antes de uma possível aplicação comercial.

Tabela 1 - Trabalhos que visam à utilização de resíduos de alumínio

Autores (ano)	Aplicações
Martínez et al (2005)	Produção de gás hidrogênio de alta pureza a partir da reação química do alumínio com o hidróxido de sódio.

Das et al (2007)	Tratamento da escória de alumínio doméstica para o desenvolvimento de um fluxograma de processo adequado para obter g-alumina, que é um produto de alto valor.
Badike e Osadebe (2014)	Avaliação de várias propriedades, como densidade, coeficiente de Poisson, módulo de elasticidade, módulo de rigidez do concreto misturado com diferentes proporções de resíduos de alumínio.
Yin et al (2018)	Avaliação da adsorção de nitrato e fosfato em biocarvão modificado com alumínio: Influência do teor de alumínio

Fonte: Autor (2022)

Os diferentes trabalhos apresentados na Tabela 1 apenas reforçam a versatilidade do alumínio mesmo enquanto resíduo. Suas diferentes aplicações sejam na indústria de construção civil, em subáreas da engenharia química ou no tratamento de diferentes contaminantes ambientais corroboram com a idéia de desenvolver novas pesquisas envolvendo esse material.

3.5 Pirólise

De acordo com Pedroza (2011), a pirólise é um processo que envolve combustão na ausência de oxigênio, também podendo ser definida como “processo de degradação térmica de qualquer material orgânico na ausência parcial ou total de um agente oxidante, ou até mesmo, em um ambiente com uma concentração de oxigênio capaz de evitar a gaseificação intensiva do material orgânico”.

Existem vários relatos que vinculam as primeiras aplicações do processo de pirólise com os egípcios, durante a extração de alcatrão para calafetar barcos e no embalsamento. A partir de então ocorreu o aprimoramento da técnica de pirólise e o que se tem hoje, são processos dos seus subprodutos cujos principais são carvão vegetal e bio-óleo (FARAG *et al.*, 2002).

A produção de carvão vegetal foi considerada uma das primeiras aplicações do processo de pirólise em grande escala, mesmo tendo recebido pouca credibilidade no início de sua utilização. Devido à grande demanda, o processo passou a ser utilizado para produção de gás usado na iluminação, apresentando grandes benefícios, e no ano de 1733 foi realizada a primeira demonstração na Sociedade Real Britânica. Já no ano de 1823 inúmeras cidades na Grã-Bretanha passavam a usar o gás proveniente da pirólise para iluminação (BASU, 2010).

Apesar dos tipos de tecnologias de pirólise terem sido propostos na década de 90, continuam a serem utilizadas até os dias atuais (PEDROZA, 2011). As combinações entre diferentes variáveis como temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência determinam o tipo de produto a ser obtido durante o processo de pirólise. A Tabela 2 apresenta as variantes mencionadas.

Tabela 2 - Métodos de pirólise e suas variantes

Tecnologia de Pirólise	Tempo de residência	Taxa de aquecimento	T (°C)	Produtos	Bio-óleo	Carvão	Gás
Carbonização	Dias	Muito baixa	400	Carvão	30%	35%	35%
Convencional	5-30 min	Baixa	600	Bio-óleo, gás, finos de carvão	-	-	-
Pirólise rápida	0,5-5 s	Muito alta	650	Bio-óleo	75%	12%	13%
Flash-líquido	<1 s	Alta	<650	Bio-óleo			
Gaseificação	<1 s	Alta	600-900	Químicos e gás	5%	10%	85%
Ultra-Gaseificação	<0,5 s	Muito Alta	1000	Químicos e gás	-	-	-
Pirólise a Vácuo	2-30 s	Média	400	Bio-óleo	-	-	-
Hidro-Pirólise	<10 s	Alta	<500	Bio-óleo	-	-	-
Metano-Pirólise	<10 s	Alta	>700	Químicos	-	-	-

Fonte: Autor (2022)

A carbonização é realizada quando a finalidade do processo é apenas a produção de carvão, enquanto a pirólise convencional abrange o bio-óleo, o gás, além do próprio carvão. A degradação térmica ocasionada durante a pirólise possibilita o fracionamento de macromoléculas em moléculas menores. Mesmo após várias décadas, a madeira continua sendo a principal matéria-prima para produzir carvão vegetal, e isso se deve ao desenvolvimento de novas tecnologias para melhorar o rendimento do biocarvão (CRUZ, 2012).

O processo de pirólise é tido como uma forma de valorizar a serragem, uma vez que se trata de um método que demanda poucos insumos além de energia térmica e da própria biomassa. Além disso, suas dimensões são perfeitas para o processo. (RODRIGUES, 2013).

A partir da pirólise, a serragem pode ser transformada em produtos de maior valor

agregado, como o biocarvão e o bio-óleo. Esse processo é proveniente da despolimerização e fragmentação dos três principais componentes da biomassa: celulose, hemicelulose e lignina (SCHNEIDER *et al.*, 2014).

3.6 Carvão

No mundo, existem diversos tipos de carvões, porém os mais comuns e facilmente encontrados são o carvão mineral, o vegetal e o ativado; possuindo diferenças na forma de obtenção, da porosidade e da área superficial (MIMURA, 2010).

O carvão mineral é um recurso natural não renovável e mesmo sendo considerado um combustível fóssil, contribui de forma considerável na matriz energética de grandes países como China e Estados Unidos (ANEEL, 2016).

Resultante do processo de degradação térmica que provoca ruptura de ligações carbono-carbono e formam ligações carbono-oxigênio, o carvão vegetal pode ser obtido com uma ampla variação nas faixas de temperatura, que proporcionam rendimento variado, pois as condições de produção e o aquecimento influenciam no processo (PINTO; CALIL JUNIOR, 2003). Também se faz importante mencionar que o biocarvão, ou *biochar*, é um tipo de carvão vegetal que se diferencia de outros devido ao método de obtenção, utilização e destinação final (NOVOTNY *et al.*, 2015).

Segundo Brito (1990), durante os anos 90, a maior demanda de carvão vegetal no Brasil vinha das indústrias, enquanto uma pequena parcela era direcionada ao uso doméstico e rural, sendo que a principal matéria-prima utilizada era a madeira.

Produto resultante da carbonização a elevadas temperaturas, o carvão ativado é constituído de estrutura porosa, lhe conferindo assim uma maior capacidade para adsorver substâncias de origens inorgânica e orgânica presentes em diferentes substâncias gasosas e líquidas (FALEIRO, 2008).

Segundo Bridgwater (2001), a faixa de temperatura de degradação térmica varia, e para cada faixa, existem diversas características específicas. Essas faixas de temperaturas e o rendimento do subproduto do processo são diferenciados como:

- Gaseificação: caracterizado pela alta temperatura (900°C), além de longos tempos de residência: líquido – 5%, carvão –10%, gás- 85%.
- Carbonização: ocorre em baixas temperaturas 400-450°C, com tempo de residência moderado, o qual pode ser de horas ou dias. Produz como subproduto: líquido – 30%, carvão –35%, gás- 35%.

- Pirólise rápida: temperatura moderada, variando de 450 - 550°C. Os tempos de residência das biomassas e vapores <2 s, com baixa granulometria. Subproduto: líquido – 75%, carvão –12%, gás- 13%.

Atualmente a busca por alternativas à madeira tem motivado pesquisadores a estudar resíduos da agroindústria que sejam economicamente e ambientalmente viáveis. Existem vários trabalhos explorando diversas matérias primas de biomassa residual para produção de carvão, conforme Tabela 3.

Tabela 3 - Biomassas utilizadas para produção de biocarvão

Autores	Matéria-prima utilizada para produzir carvão
Moura <i>et al.</i> , (2018)	Semente de Mangaba
Carvalho <i>et al.</i> , (2021)	Bagaço de Laranja
Cuba <i>et al.</i> , (2021)	Lodo anaeróbio

Fonte: Autor (2022)

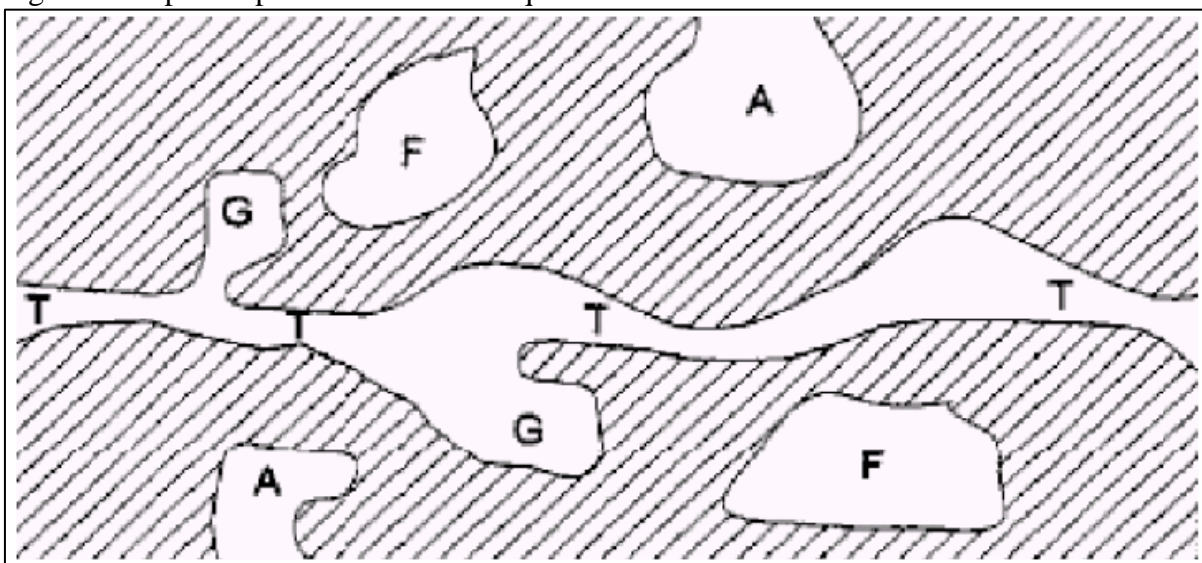
Uma característica de extrema importância para a qualidade de adsorção do carvão é sua porosidade, pois os tipos de poros influenciam na capacidade adsorptiva do carvão. Visando a padronização da classificação dos poros do carvão, a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) em 1985, classificou-o de acordo com as formas e tamanho dos poros. Na Figura 2 estão mostradas as diferentes formas dos poros (ANDRADE, 2014).

A partir da classificação da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), (1985) o carvão ativado é classificado de acordo com a dimensão de seus poros:

- Poros com diâmetros maiores que 50 nm são chamados de macroporos;
- Poros com diâmetros entre 2 nm < e <50 nm são chamados de mesoporos;
- Poros com diâmetros menores que 2 nm são chamados de microporos.

O carvão também é diferenciado quanto aos tipos de poros, que podem ser classificados como abertos (A), fechado (F), poros de transporte (T) e poros tipo gaiola (G). A Figura 2 mostra esta classificação do carvão conforme os poros.

Figura 2 - Tipos de poros em um sólido quanto à forma.



Fonte: Andrade (2014) – (A) poro aberto, (F) poro fechado, (G) poro tipo gaiola, e (T) poro de transporte.

Segundo Gimenez (et al., 2004), enquanto os poros abertos são ativos ao fluxo de gases e líquidos, os poros fechados exercem influência sobre as propriedades mecânicas. Ao conhecer os tipos de poros de um carvão, há maior facilidade de determinar sua aplicabilidade e utilização onde oferece maior potencial de adsorção.

A partir da Tabela 4 é possível observar diversos estudos voltados para pesquisa de carvão obtidos a partir de diferentes biomassas. Muitos autores estão empenhados em encontrar alternativas que possam contribuir com questões socioambientais e econômicas, visando encontrar carvão de qualidades adsorptiva com menor custo econômico, e que possa ser utilizado para fins de remoção de poluentes presentes em água de diversas fontes poluidoras.

Tabela 4 - Estudos com diferentes tipos de carvões

Autores	Biomassa	Finalidade
Nemet <i>et al.</i> , (2021)	Resíduos de Baru	Potencial como adsorvente em soluções de carboidratos
Machado <i>et al.</i> (2015)	Betuminosas e Vegetais	Avaliação da adsorção de Fenol e Bisfenol A
Leite <i>et al.</i> , (2017)	Cones de <i>Causarina equisetifolia</i>	Remoção de hidrocarbonetos de efluentes aquosos
Arruda <i>et al.</i> ,	<i>Acacia mangium</i> ,	Analisar a capacidade de adsorção de

(2017)	<i>Pseudosamanea guachapelle</i> e <i>Eucalyptus grandis</i>	pigmentos coloridos dissolvidos em água.
Paz <i>et al.</i> , (2018)	Bagaço de cana de açúcar	Retenção de íons metálicos de chumbo
Marcelino <i>et al.</i> , (2021)	Sabugo de milho	Remoção de formulação comercial de glifosato
Souza <i>et al.</i> , (2021)	Folhas secas de amendoeira-da-praia	Avaliação da remoção de metais pesados em solução aquosa

Fonte: Autor (2022)

3.6.1 Processo de Adsorção

Segundo Santos (2015), a adsorção pode ser compreendida como um processo físico-químico, em que alguns componentes da fase fluida, podendo ser gás ou líquido, são transferidos para a superfície de um sólido.

A adsorção física é resultante de forças intermoleculares de atração entre as moléculas da substância onde ocorre a adsorção (adsorvente) e da substância que é adsorvida (adsorbato), sendo um fenômeno reversível. Já na adsorção química, na maioria das vezes irreversível, ocorre com a formação de ligação química entre as moléculas (VALCARENGHI e RIBEIRO, 2013).

Por volta dos anos 80, o processo de adsorção era o método mais empregado na remoção de impurezas e purificação de substâncias, além do tratamento de água. Apesar do surgimento de novas técnicas e métodos com o passar dos anos, o processo de adsorção continua sendo o mais acessível para esta finalidade (Nascimento *et al.*, 2014).

O equilíbrio no processo de adsorção é obtido por meio da relação entre a concentração remanescente de soluto na solução e sua quantidade máxima adsorvida. Porém, a eficiência do adsorvente é analisada de acordo com os parâmetros de equilíbrio obtidos por meio das isotermas de adsorção (SANTOS, 2015). Fatores como pH, temperatura, tamanho dos poros do adsorvente e tipo de adsorbato influenciam no processo de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Na Tabela 5, são levantados alguns trabalhos que evidenciam essas diferenças.

Tabela 5 - Capacidade de adsorção de diferentes tipos de biomassa

Adsorvente	Massa de soluto adsorvida (mg/g)	Concentração do contaminante (mg/L)	Refêrencias
Resíduos de Beterraba	133,09	15-640 (PO ₂ ⁻⁴)	Yao <i>et al.</i> , (2011)
Palha de Gergelim	15,46	0-400 (P)	Park <i>et al.</i> , (2015)
Serragem	10,07	25-150 ppm (P)	Kizito <i>et al.</i> , (2017)
Bagaço de Cana-de-açúcar	13,21	25-400 (P)	Trazzi <i>et al.</i> , (2016)
Palha de Soja	90,9	10-200 (P)	Karunanithi <i>et al.</i> , (2017)
Serragem de Pinheiro	15,11	10-60 (PO ₂ ⁻⁴)	Peng <i>et al.</i> , (2012)
Palha de Milho	9,47	100-2000 (P)	Zhao <i>et al.</i> , (2017)

Fonte: Autor (2022)

3.7 Uso de alumínio e biocarvão como adsorventes

3.7.1 Fosfato como contaminante ambiental

Os contaminantes ambientais causam poluição do meio por meio de eventos naturais e antropogênicos, como erupções vulcânicas, incêndios florestais, extração de minerais, atividades de disposição de efluentes, má gestão e despejo irregular de resíduos, uso excessivo de fertilizantes químicos e vazamento de petróleo subterrâneo em tanques de armazenamento (USEPA, 2010). A constante exploração e desenvolvimento de recursos orgânicos (hidrocarbonetos) e inorgânicos, o uso imprudente de agroquímicos, bem como o aumento da população, causam o deslocamento e a introdução de diversos poluentes no ambiente (Chen et al., 2008).

O fosfato tem sido a principal causa de eutrofização de corpos d'água, como rios e lagos, apresentando riscos para humanos, animais e plantas. Nos últimos anos, a presença de fosfato nos diferentes recursos hídricos tem sofrido uma grande escalada via duas fontes principais; i) o aumento da vazão de efluentes com alto teor de fosfato atrelado ao crescimento populacional, ii) o escoamento de terras cultivadas devido à dispersão e dissolução de fertilizantes fosfatados nas águas pluviais (Fang et al., 2020).

Um dos problemas ocasionados pelo escoamento do fosfato proveniente de fertilizantes é a proliferação de algas em águas superficiais, que acabam bloqueando turbinas e entupindo tubulações de água nos reservatórios de bombeamento e nas usinas de geração de energia (Tomin et al., 2021). Quando em excesso, essas algas também são responsáveis por produzir a microcistina, uma toxina que pode se acumular no ambiente aquático, levando à alteração da biota local, além de prejudicar atividades econômicas como a piscicultura (Mudhoo et al., 2019). Zheng (et al., 2020) relata que essas toxinas, por serem bioacumulativas podem acabar entrando na cadeia alimentar e afetando a saúde humana.

Na última década, uma quantidade substancial de pesquisas foi voltada para a utilização de efluentes líquidos ricos em fosfato para aplicações agrícolas, devido principalmente à crise hídrica atual que vem ocorrendo em muitos países ao redor do mundo, além de possíveis cenários que estão sendo previstos por diversos estudiosos (Ahmad et al., 2020).

Entre os métodos químicos, físicos e biológicos utilizados para a remoção de fosfato da água, o processo de adsorção provou ser eficaz na remoção de fosfatos mesmo em baixas concentrações (Sun et al., 2018). Outro ponto positivo da adsorção é seu fácil manuseio, e também por oferecer a possibilidade de regeneração do adsorvente e de produzir baixas quantidades de subprodutos (Vikrant et al., 2018).

A demanda por fertilizantes fosfatados vem aumentando anualmente em um ritmo acelerado, de aproximadamente 1 a 2% por ano. Estima-se que em 2023, a demanda seja em torno de 50 milhões de toneladas, conforme ilustrado na Tabela 6.

Tabela 6 - Métodos de pirólise e suas variantes

Ano	Demanda global de fosfato – fertilizantes	Demanda global de fosfato não fertilizante	Produção global de minas de rochas fosfáticas
2015	41.74	3.52	241
2016	41.95	3.57	255
2017	43.20	3.62	269
2018	44.12	3.65	270
2019	45.01	3.69	-
2020	45.13	3.73	-
Projeção 2023/2024	49.60	-	-

Fonte: Autor (2022)

O fosfato é um recurso natural não renovável, obtido principalmente de rochas fosfáticas e, por conta disso, existem muitas pesquisas focadas em adsorventes com alta

capacidade, analisando as condições de regeneração de adsorvente para liberar essa substância. Além dos problemas causados pela aplicação de forma não controlada do fosfato, a própria atividade de mineração para se obtê-lo vem causando a dessertificação de paisagens, perda da biodiversidade, poluição do ar, erosão do solo e afetando a saúde da população de regiões próximas (Yin et al., 2018).

3.7.2 Aplicações de biocarvões impregnados com alumínio

O alumínio é encontrado em todas as águas naturais e sistemas de abastecimento de água, podendo ocorrer na forma de compostos inorgânicos e organometálicos, em forma solúvel ou insolúvel, dependendo dos valores de pH. Por ser anfotérico, o alumínio pode combinar com ácidos e bases para formar, respectivamente, sais de alumínio e aluminatos.

A natureza química do alumínio em água está intrinsecamente relacionada às características de reatividade do Al(OH)_3 , que tem um caráter anfotérico e tendência a formar íons complexos e polimerizar.

Devido a essas características, substâncias contendo alumínio têm sido amplamente utilizadas para tratamento de águas. Por exemplo, o sulfato de alumínio - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - é usado na purificação de água e na remoção química de fósforo das águas residuais. Isso faz com que as impurezas suspensas coagulem em partículas maiores e depois decantem, de modo a serem filtradas mais facilmente. Este processo é chamado de coagulação ou floculação. O hidróxido de metal precipita da solução e retém partículas de sujeira carregadas neutralizadas, além de coagular cores solúveis e orgânicos por adsorção, contribuindo para reduzir a turbidez da água tratada. Por isso, o sulfato de alumínio também tem sido empregado como método de remediação de eutrofização para lagos rasos, ao reduzir a carga de fósforo nos lagos.

Uma vez adicionado na água, o sulfato de alumínio dissolve e dissocia, introduzindo íons Al(III) na água. Os íons de alumínio participam de uma série de reações de hidrólise, formando diferentes espécies de alumínio em todas as faixas de pH. À medida que mais sulfato de alumínio é adicionado, o pH da água diminui. Em pH mais alto, a espécie solúvel Al(OH)_4^- está presente. Em faixas de pH neutro (6-8), ocorre o hidróxido de alumínio insolúvel (Al(OH)_3). À medida que o pH diminui ainda mais, o íon Al(III) permanece presente.

A manutenção do pH ideal é importante para a remoção do fósforo da água. O fósforo é removido mais eficazmente na faixa de pH neutro, quando o hidróxido de alumínio insolúvel está presente. Este hidróxido funciona como um ácido de Lewis, criando um

ambiente de floculação. O floco insolúvel de $\text{Al}(\text{OH})_3$ adsorve fósforo, assim como outras espécies, e os remove da coluna de água. À medida que a adsorção do floco continua, o floco se torna maior, eventualmente sedimenta no fundo da coluna de água. A camada de hidróxido de alumínio resultante e decantada bloqueia adicionalmente a difusão do fósforo do sedimento para a coluna de água, o que ajuda a regular a concentração de fósforo.

Em óxidos de alumínio, o fosfato forma principalmente complexos de esfera interna na superfície dos átomos de Al através das reações de troca de ligantes. Em vários minerais contendo Al, incluindo gibbsita, boemita ($\gamma\text{-AlOOH}$), corindo ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ os mecanismos de adsorção de fosfato podem estar relacionados à formação de complexos de superfície bidentados-binucleares sob várias condições de solução, além de complexos monodentados-mononucleares menores. Além da adsorção superficial, o fosfato também pode formar precipitados superficiais em óxidos de alumínio. Por exemplo, o fitato, um fosfato orgânico, também pode formar precipitados nas superfícies de hidróxidos de alumínio, provavelmente envolvendo complexos ternários como produtos intermediários. A espectroscopia de RMN em estado sólido de alta resolução de Al e P pode ser usada para distinguir adsorção de superfície e precipitação de fosfato em óxidos de alumínio com base em deslocamentos químicos.

Vários coagulantes alternativos à base de alumínio foram desenvolvidos para aplicações de tratamento de água e esses compostos possuem a fórmula geral $(\text{Al}_n(\text{OH})_m\text{Cl}_{(3n-m)})_x$ e possuem uma estrutura polimérica, totalmente solúvel em água. O comprimento da cadeia polimerizada, o peso molecular e o número de cargas iônicas são determinados pelo grau de polimerização. Esses coagulantes altamente polimerizados incluem o cloreto de polialumínio ($n=2$ e $m=3$) e o cloridrato de alumínio ($n=2$ e $m=5$).

Uma propriedade importante dos coagulantes de polialumínio é a sua basicidade. Esta é a proporção de íons hidroxila para alumínio no complexo hidratado e, em geral, quanto maior a basicidade, menor será o consumo de alcalinidade no processo de tratamento e, portanto, o impacto no pH. Os coagulantes de polialumínio em geral consomem consideravelmente menos alcalinidade do que o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e também são eficazes em uma faixa de pH mais ampla, funcionando satisfatoriamente em uma faixa de pH de 5,0 a 8,0.

Outras vantagens dos coagulantes de polialumínio incluem níveis baixos de alumínio residual na água tratada e necessidades de doses mais baixas para dar resultados equivalentes ao $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Além disso, outra vantagem importante do uso de coagulantes de polialumínio em processos de tratamento de água é a redução da concentração de sulfato adicionado à água tratada, o que afeta diretamente os níveis de sulfato nas águas residuais domésticas.

Uma possível desvantagem no uso de polialumínios está relacionada à remoção de carbono orgânico dissolvido na água, visto que o sulfato de alumínio oferece maior remoção de compostos húmicos e fúlvicos de cor.

O biocarvão produzido a partir de biomassa residual é um adsorvente atraente devido à grande área de superfície, estabilidade e presença de vários grupos funcionais (LI et al., 2020). Além disso, o biocarvão adsorvido com compostos fosfatados, pode ser reutilizado como corretivo de solo para melhorar sua qualidade e produtividade, permitindo a recuperação simultânea desse elemento e a reutilização da biomassa residual (XU et al., 2018). No entanto, o biocarvão puro geralmente tem uma capacidade de adsorção pequena ou negativa de fosfato (CUI et al., 2016) e por isso, sua impregnação com sais metálicos como Al, Ca, Fe, La e Mg são mais comumente usados (LAWRINENKO et al., 2017), já que biocarvões impregnados com óxidos metálicos, podem aumentar a capacidade de adsorção de fosfatos devido à boa afinidade entre ambas as substâncias (WANG et al., 2021).

De acordo com o estudo realizado por Almanassra (et al., 2021), várias pesquisas relataram um aprimoramento na área superficial a partir da impregnação do alumínio, oferecendo assim mais locais de adsorção.

No âmbito do que foi exposto anteriormente, a hipótese do presente trabalho consiste em que biocarvões impregnados com compostos de alumínio funcionem como adsorventes de contaminantes ambientais inorgânicos. O estudo visa à obtenção de biocarvões impregnados com compostos de alumínio diferentes e preparados a partir de resíduos de alumínio, além de avaliar o comportamento de adsorção do material obtido frente a espécies inorgânicas de fósforo. Dessa forma, espera-se contribuir para o desenvolvimento de uma metodologia para reaproveitamento de alumínio, bem como estabelecer de forma preliminar uma possível aplicação na remoção de fósforo de águas contaminadas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente estudo foi conduzido no Laboratório do Grupo de Catálise e Reatividade Química (LGCaR) em parceria com o Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processos (Lassop) e com o Laboratório de Fisiologia Vegetal (LAFIVE) no Centro de Ciências Agrárias, todos da Universidade Federal de Alagoas.

4.1 Levantamento de Informações e Solicitação de Dados

Neste estudo foi realizada uma revisão de literatura por meio da consulta a periódicos nas principais bases especializadas, como o banco de dissertações e teses do Portal da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), por meio do site www.capes.gov.br e a Biblioteca Eletrônica Científica Online (SciELO), por meio do site <https://www.scielo.br>.

Para a pesquisa nestes periódicos, foi utilizada a combinação de alguns descritores, tais como resíduo de alumínio, impacto ambiental, degradação ambiental e adsorção, tanto em inglês quanto em português.

Também foram solicitados dados, por meio do sistema eletrônico do serviço de informação ao cidadão (E-SIC), para os respectivos órgãos competentes, sejam eles estaduais ou municipais.

4.2 Obtenção do alumínio e da biomassa (Coleta e Preparo das Amostras)

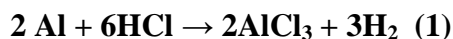
Os resíduos da biomassa (madeira prensada em forma de serragem) foram obtidos em um centro comercial no município de Maceió-AL, e foram utilizados para a produção do biocarvão. Consta na embalagem do produto a seguinte composição: maravalhas de pinus padronizadas, selecionadas e secas em sistema de estufas.

O alumínio utilizado para produzir tanto o óxido quanto o policloreto de alumínio foi adquirido em diferentes tipos de lojas, já que se encontra na forma de folha. Por possuir uma espessura inferior a 0,2 mm, é comumente conhecido como papel-alumínio.

4.3 Obtenção da Alumina (Preparo da Solução)

Para produção de alumina foi utilizado o método proposto por Adans et al. (2016),

onde o pó de alumínio foi pesado em um béquer e após adição de solução de ácido clorídrico (6 mol L^{-1} , 100 mL), gota a gota, sob agitação constante, foi produzido o cloreto de alumínio (AlCl_3), conforme descrito pela Eq. 1.



A adição do reagente foi lenta, pois a reação libera grandes quantidades de calor e hidrogênio, porém, devido à alta inflamabilidade do hidrogênio produzido, ele foi liberado para a atmosfera tomando as medidas de segurança adequadas durante os experimentos.

O cloreto de alumínio foi então convertido em hidróxido de alumínio por reação com solução de hidróxido de amônia (6 mol L^{-1}), adicionando gota a gota e sob agitação, à temperatura ambiente; a Eq. 2 representa esta reação.



Após maturação sob agitação constante por 24h utilizando um agitador magnético, a mistura foi separada por centrifugação e o sólido foi lavado com solução de hidróxido de amônia (1%). O gel obtido foi seco ($110 \text{ }^\circ\text{C}$, 24h), triturado em um gral de porcelana utilizando um pistilo, peneirado (malha 70-270 mesh) e calcinado a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4h com uma mufla modelo F1800, obtendo o óxido de alumínio.

4.4 Produção do Biocarvão

O biocarvão foi preparado por meio de tratamento térmico de maravalha de pinus sob condições limitadas de oxigênio por 2h e com uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ em um reator cilíndrico, adaptado para adequar-se ao Forno LT6 2010. Os biocarvões produzidos foram obtidos em duas diferentes temperaturas, em $400 \text{ }^\circ\text{C}$ e em $600 \text{ }^\circ\text{C}$, seguindo o mesmo procedimento relatado por Shou et al. (2016).

4.4.1 Impregnação com Al_2O_3

O tratamento físico do biocarvão com óxido de alumínio, seguiu os mesmos métodos relatados por Li et al. (2015), onde 1g de amostra de biocarvão foi misturada com 10g de óxido de Al em 100 mL de água deionizada sob agitação suave a temperatura ambiente por 24

h. Em seguida, a suspensão foi colocada em banho termostático a 25 °C e agitada por mais seis dias adicionais a uma velocidade de rotação de 125 rpm. Depois disso, os pedaços de biocarvão foram separados utilizando uma peneira de diâmetro maior que a usada na etapa do hidróxido de alumínio e por fim, enxaguados com água deionizada.

4.4.2 Impregnação com AlCl_3

O cloreto de alumínio foi comprado da Dinâmica – Química Contemporânea Ltda., e é composto principalmente de cristais α (95,0% de peso) com tamanho médio de partícula de 80 nm.

O biocarvão produzido foi suspenso em uma solução de AlCl_3 com agitação durante 2h (relação de massa do biocarvão para solução foi de 1:5). A concentração da solução de AlCl_3 era equivalente a 10% do peso do Al elementar em relação à massa do biocarvão. Ao fim do tempo de agitação, a mistura foi deixada em repouso por 48 h em temperatura ambiente e, logo após, filtrada, lavada com água deionizada e seca em estufa a uma temperatura aproximada de 60 °C (YU et al., 2019).

4.5 Caracterizações dos materiais

4.5.1 Densidade Aparente da Serragem e do Biocarvão

Para a obtenção da densidade desses materiais, utilizou-se a NBR 12076/1991 que tem como objetivo prescrever o método de determinação da massa específica aparente do biocarvão pulverizado. A análise foi iniciada colocando ambas as amostras em pó (entre 28 e 70 mesh) por um período de 3 horas em estufa a uma temperatura aproximada de 120 °C.

Após o resfriamento da amostra e da proveta que se encontrava na estufa, a massa da proveta foi pesada e seu valor registrado. Em seguida, os materiais foram despejados em duas provetas distintas, até atingir a marca de 100 mL (100 cm³), com o intuito de determinar sua massa. Esse valor encontrado foi posteriormente subtraído pela massa da proveta para obter a massa de cada material.

Para encontrar o último dado necessário para o descobrimento da densidade aparente, foi utilizado um bastão de vidro com o objetivo de compactar a biomassa e o biocarvão dentro da vidraria. Após a pesagem deste material compactado, substituíram-se os valores encontrados anteriormente na equação 03.

$$D = \frac{(P2-P1)}{V} \quad (03)$$

Onde:

D = Densidade aparente (g/mL) ou (g/cm³)

P1 = massa da proveta (g)

P2 = massa da proveta somando a massa da amostra(g)

V = volume obtido após a compactação da amostra (mL ou cm³).

4.5.2 Potencial hidrogeniônico (pH)

O pH da serragem foi determinado seguindo as normas JIS K1474. A técnica consistiu em adicionar a um elermeyer de 250 mL, 1g de biocarvão e 100 mL de água deionizada. Esta mistura foi aquecida até entrar em ebulição e permeneceu-se assim por 5 minutos, antes de resfriar em temperatura ambiente. Por fim, foram adicionados mais 100 mL de água deionizada e em seguida, mediu-se o pH da solução com um pHmetro da marca Instrutherm, modelo 2600 no Laboratório de Fisiologia Vegetal no Centro de Ciência Agrárias da Universidade Federal de Alagoas.

4.5.3 Umidade

Para que se pudese determinar o teor de umidade, utilizou-se como referência a norma ASTM D 2867/2004 segundo o trabalho realizado por Valcarenghi e Ribeiro (2013), conforme descrito abaixo:

Três cadinhos foram colocados durante uma hora em uma estufa a 110 °C. Após esse período, foram transportados para um dessecador para resfriarem, permanecendo lá por 15 minutos. Em seguida, foram pesados em uma balança analítica e, após a definição de seu peso, foi adicionado 1g de serragem *in natura* em cada. Preenchidos com as amostras, os cadinhos foram novamente levados à estufa e pesados em sequência. Esse procedimento foi aplicado tanto para a biomassa quanto para o biocarvão. O teor de umidade foi obtido de acordo com a equação 04:

$$\% \text{Umidade} = \frac{(P1+P0)-P2}{P0} \times 100\% \quad (04)$$

Onde: $P1 = \text{massa do cadinho (g)}$ $P2 = \text{massa do cadinho + amostra (g)}$ $P0 = \text{massa da amostra (g)}$

4.5.4 Material Volátil

Para determinação do teor de material volátil, foi utilizado o método sugerido por Sánchez *et al.*, (2009) onde, inicialmente pesou-se aproximadamente 1g da amostra em cadinhos de porcelana e na sequência, foram aquecido em uma mufla à temperatura de 900 °C, em um ambiente com ausência de oxigênio e com o tempo de residência de apenas 20 minutos. O teor de material volátil foi obtido pela equação 05.

$$\% \text{Material Volátil} = \frac{(P+P0)-P3}{P0} \times 100\% \quad (05)$$

Onde: $P = \text{massa do cadinho vazio (g)}$ $P0 = \text{massa da amostra inicial (g)}$ $P3 = \text{massa do cadinho + massa da amostra final (g)}$

4.5.5 Cinzas

Para determinação do teor de cinzas, seguiu-se a norma técnica ASTM D 2415-66 (Figueiredo, 2011). Foram pesados 1g de amostra em um cadinho com peso previamente estabelecido. Em seguida, foi submetido a uma temperatura de 915°C, por 30 minutos, em um forno de anel (mufla) modelo F1800, sob presença de oxigênio. Posteriormente, o cadinho foi resfriado por uma hora em um dessecador para que se pudesse determinar a massa de cinzas geradas, assim como consta na equação 06:

$$\% \text{Cinzas} = \frac{(P1+P2)}{P0} \times 100\% \quad (06)$$

Onde:

$P1 = \text{massa do cadinho} + \text{amostra inicial (g)}$

$P2 = \text{massa do cadinho} + \text{amostra final (g)}$

$P0 = \text{massa da amostra (g)}$

4.5.6 Carbono fixo

Para estabelecer o teor de carbono fixo da serragem de pinus utilizada neste trabalho (% CF), foram utilizadas as técnicas presentes na Norma ABNT NBR 829-1983. Os cálculos foram realizados de acordo com a diferença de percentuais obtidos nas análises de umidade, cinzas e material volátil, conforme consta na equação 07:

$$\% \text{ CF} = 100 - (\% \text{ Umidade} + \% \text{ Cinzas} + \% \text{ Material volátil}) \quad (07)$$

4.5.7 Cinética de secagem da Serragem

A cinética de perda de massa da serragem foi alcançada através do aquecimento da biomassa em temperatura de 60 °C em uma estufa por um período de 24 horas, verificando a massa de água e dos voláteis perdidas durante todo o tempo de permanência.

O procedimento adotado foi repetido em forma de triplicata, onde os cadinhos foram aquecidos previamente em uma estufa a uma temperatura de 110 °C por uma hora. Logo após isso, um grama de biomassa foi pesado e colocado em cada um dos cadinhos e, em seguida, levados a estufa novamente, porém a uma temperatura de 60 °C. A cada hora, os cadinhos foram retirados, resfriados em dessecador, pesados e colocados novamente na estufa, e isso se repetiu durante o todo o intervalo de 24 horas.

4.5.8 Análise Elementar (CHN)

Para avaliar os teores de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio, foi utilizada a Norma ASTM D 5373 como parâmetro. As amostras foram avaliadas em um analisador elementar Perkin – Elmer CNH 2400 série II no Centro Analítico de Instrumentação da Universidade de São Paulo.

4.5.9 Espectroscopia de Raios X por dispersão em energia (EDX)

Para quantificar a presença de diferentes elementos na amostra, foi utilizada a Norma ASTM E 1508 como referência. As amostras da biomassa *in natura* e do biocarvão foram examinadas através do método de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) com a intenção de descobrir os teores de diferentes elementos dessas amostras. Esta análise foi feita no Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais, localizada no Instituto de Física na Universidade Federal de Alagoas. O equipamento utilizado para analisar as amostras foi o EDX-800HS da marca Shimadzu.

4.5.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada para observar a morfologia do biocarvão através de imagens e determinar a estrutura dos poros do biocarvão. Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais, localizada no Instituto de Física na Universidade Federal de Alagoas. Para sua realização, as amostras foram preparadas sendo metalizadas por 6 minutos com alvo de ouro com correntes de 10 mA em metalizador Sanyu Electron Quick Coater SC-701.

4.5.11 Difractometria de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X, baseada na Lei de Bragg, foi empregada para a identificação das fases cristalinas presentes no biocarvão obtido em estudo. Os ensaios foram realizados no difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD – 7000 (radiação $\text{CuK}\alpha$, corrente de 30 mA e tensão de 40 kV) pertencente ao Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais, do Instituto de Física na Universidade Federal de Alagoas. Os padrões da difração foram efetuados variando de 5 a 90°, com um passo de 0,02° e velocidade angular de 1 grau/min. As fendas utilizadas de divergência e espalhamento foram de 1° e a de recepção de 0,30 mm.

4.5.12 Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica é uma técnica termoanalítica que acompanha a perda e/ou ganho da massa da amostra em função do tempo ou temperatura. Este método é usado para caracterizar as propriedades físicas e químicas dos materiais já que fornece informações importantes para controle de qualidade, desenvolvimento e pesquisa de diferentes tipos de

materiais.

A caracterização termogravimétrica – TG foi feita com serragem pulverizada (70-270 mesh), utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de nitrogênio até a temperatura de 950°C. O equipamento empregado para esse experimento foi o Discovery SDT 650 da TA Instruments no Laboratório do Grupo de Catálise e Reatividade Química da Universidade Federal de Alagoas.

4.5.13 Experimentos preliminares de adsorção

Experimentos preliminares de adsorção foram usados para avaliar a capacidade de adsorção de fosfato em soluções aquosas. As condições ideais de adsorção foram examinadas em uma faixa de dosagem de biocarvão (25 mg a 1000 mg) e diferentes concentrações de fosfato (1 PPM a 40 PPM). Sob essas condições ótimas, a cinética de adsorção e modelos de adsorção isotérmica para esses materiais foram estabelecidos.

A adsorção de fosfato em função das concentrações de preparações modificadas de biocarvão foi avaliada primeiramente. Para tanto, 0,025, 0,050, 0,150, 0,5 e 1,0 g de biocarvão modificado foram adicionados a uma solução de 25 mL de KH_2PO_4 (5 mg de P L^{-1}). Após agitação durante 1 h e 2 h à 140 rpm e à temperatura de 30 °C, essa mistura foi filtrada através de um filtro hidrofílico de poliétersulfona (PES) com poros de 0,45 μm . As concentrações de fosfato no filtrado foram medidas por espectrofotometria, e a capacidade de adsorção de fosfato calculada conforme equação 07:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}, (07)$$

onde C_0 (mg g^{-1}) e C_e (mg g^{-1}) são as concentrações de fosfato inicial e de equilíbrio, respectivamente; m (g) é a massa do adsorvente; e V (L) é o volume da solução de fosfato.

Por fim, foi avaliado o impacto das concentrações de fosfato na capacidade de adsorção de biocarvões pela preparação de uma solução contendo 1 g de biocarvão em 25 mL de soluções de KH_2PO_4 com concentrações de 1,0, 5,0, 10,0, e 40,0 mg.L^{-1} (equivalentes em P). Após a preparação da mistura, as amostras foram incubadas por 2 h com agitação (140 rpm) e analisadas como acima.

4.5.14 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção de fosfato em amostras de biocarvão foi determinada através

da combinação de uma solução de 25 mL, contendo 1,0 g de AP3, 1,0 g de AP4, 0,05 g de AP5 e 0,05 g de AP6 à temperatura de 30 °C e agitação à 140 rpm. O sobrenadante foi coletado (2 mL), filtrado em filtro de PES 0,45 µm, e analisado em diferentes intervalos de tempo (1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 60, 120 min) por espectrofotometria. A cinética de adsorção de fosfato para os biocarvões foi calculada usando as equações de pseudo-primeira-ordem (8) e pseudo-segunda-ordem (9):

$$Q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}), \quad (8)$$

$$Q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}, \quad (9)$$

Onde q_e e q_t (mg.g^{-1}) correspondem a concentrações de fosfato no tempo de equilíbrio e a um tempo t , respectivamente; k_1 (h^{-1}) e k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$) correspondem às constantes de velocidade específicas do modelo.

4.5.15 Adsorção e Dessorção de N₂ (BET)

A teoria de Brunauer-Emmett-Teller (BET) visa explicar a adsorção física de moléculas de gás em uma superfície sólida e serve de base para uma importante técnica de análise para a medição da área superficial específica de materiais. A teoria BET aplica-se a sistemas de adsorção multicamada e geralmente usa gases de sondagem que não reagem quimicamente com as superfícies do material como adsorbatos para quantificar a área de superfície específica.

O nitrogênio é o adsorbato gasoso mais comumente empregado para sondagem de superfície pelos métodos BET. Por esta razão, a análise BET padrão é mais frequentemente conduzida à temperatura de ebulição de N₂.

A área de superfície e as distribuições de tamanho de poro dos biocarvões foram analisadas por isotermas de adsorção-dessorção de N₂. Para os parâmetros de tratamento das amostras foram considerados a temperatura de 300 °C e um tempo de residência de 6 horas. Esses procedimentos foram realizadas no Laboratório do Grupo de Catálise e Reatividade Química da Universidade Federal de Alagoas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico são apresentados e discutidos os resultados da investigação experimental, sendo exibido conforme sequência da metodologia, abordando primeiro a obtenção do óxido de alumínio e biocarvão, seguido pela caracterização da biomassa, da alumina e, por último, do biocarvão.

Com o objetivo de facilitar a nomenclatura das amostras de biocarvão, cada uma possui seu próprio código de identificação tal como descrito na Tabela 8.

Tabela 7 - Identificação das amostras do estudo

Identificação	Descrição
AP01	Biocarvão sem impregnação a 400°C
AP02	Biocarvão sem impregnação a 600°C
AP03	Biocarvão + AlCl ₃ a 400°C
AP04	Biocarvão + AlCl ₃ a 600°C
AP05	Biocarvão + Al ₂ O ₃ a 400°C
AP06	Biocarvão + Al ₂ O ₃ a 600°C

Fonte: Autor (2022)

5.1 Caracterização da Biomassa

5.1.1 Densidade Aparente da Biomassa

Segundo Nobre (2013), a densidade exerce uma influencia direta sob a qualidade do biocarvão. Em teoria, uma madeira que possui elevada densidade dificilmente produzirá um carvão de qualidade, já que possui menor área superficial e menores áreas com espaços vazios. Na Tabela 9 é apresentado o resultado de densidade aparente para o material em estudo, em comparação com dados da literatura.

Tabela 8 - Resultado da densidade aparente da biomassa

Variável	Resultados		Outros autores	
	Média	Desvio Padrão	Borghini (2012)	Schroeder (2017)
Densidade (g/mL)	0,107	0,0015	0,155 –	0,286 –

Serragem* Pinus
spp.

Fonte: Autor (2022)

* não especificada pelo autor

O resultado obtido para a densidade da biomassa (0,107 g/mL) é próximo do encontrado por Borghi (2012) que trabalhou com um tipo de serragem não especificada, mas que foi obtida na cidade de Posto da Mata, no estado da Bahia. Já o autor Schroeder (2017) trabalhou com a serragem da madeira Pinus spp. Os resultados diferentes alcançados pelos autores citados podem ser consequência das diferentes espécies escolhidas, que possuem características e composição distintas. Ainda, percebe-se que o baixo valor da densidade obtido na serragem de pinus é satisfatório, pois beneficia a produção de um carvão com características adequadas para emprego como adsorbente.

5.1.2 pH da Biomassa

O pH é um dos principais parâmetros mensurados em diferentes tipos de estudo já que representa o índice de acidez de uma amostra. Na Tabela 05 se encontra o resultado para o material empregado nesse estudo e um comparativo com outros autores que utilizam biomassas similares.

O pH é uma variável que influencia o processo de adsorção graças aos íons existentes na biomassa, gerados pela dissociação de grupos funcionais de sítios ativos presentes na superfície do material adsorbente. Contudo, em meio ácido há uma maior carga positiva na biomassa, e isto facilita uma interação com adsorventes de carga negativa. Já quando o pH é básico, a carga negativa interage favorecendo interação com grupos ácidos (SANTOS, 2015).

Verifica-se na Tabela 05, que o pH da serragem de pinus é ácido, favorecendo a interação com adsorventes de carga negativa. Também é possível visualizar que tanto o pH da serragem de MDF quanto o da madeira é ácido, enquanto a madeirite possui pH neutro. Essa determinação possui grande importância, já que auxilia na seleção do processo que possui melhor aproveitamento da biomassa (VALCARENGHI et al., 2015).

Tabela 9 - Resultados da análise de pH da biomassa

Variável	Resultado	Outros autores	
		VALCARENGHI et	Antunes et al., (2010)

al., (2015)			
pH	5,09	4,92 – MDF	4,4 – Serragem*
		7,08 – Madeirite	

Fonte: Autor (2022).

* não especificada pelo autor

5.1.3 Análises Imediatas da Biomassa

Os resultados das análises imediatas provenientes da biomassa da serragem de pinus estão descritos na Tabela 11.

Tabela 10 - Análises imediatas da biomassa

Variáveis	Resultados		Outros autores	
	Média	Desvio Padrão	Menezes	Brito
			(2013)	(1978)
			A.angustifolia	E. grandis
%Cinzas	0,998	0,006	2,24	6,40
%Umidade	4,52	0,23	11,34	35,2
%Material volátil	81,16	0,49	2,24	79,1
%Carbono fixo	18,61	0,35	95,58	14,5

Fonte: Autor (2022).

Verifica-se uma grande diferença nos resultados do teor de cinzas da biomassa empregada neste trabalho em comparação com outras serragens, como é o caso da serragem de eucalyptus do estudo de Brito (1978) e da Araucária, estudada por Menezes (2013). Entretanto, a pequena quantidade de cinzas obtidas na serragem de Pinus é um fator positivo na produção de carvão, visto que está associada à presença de minerais no carvão, que em alta quantidade interfere no processo de adsorção (MENEZES, 2013).

O teor de umidade dos materiais possui um importante papel no desenvolvimento da pirólise. Brito (1978) menciona que os poros presentes no pó da serragem são responsáveis pela retenção de líquidos, podendo variar de acordo com a sua origem. É uma variável que exerce uma grande influência na combustão de um material, visto que, quanto maior o teor de umidade, maior o consumo de energia durante o processo de pirólise.

De acordo com Sánchez et al., (2009), nota-se que a quantidade de água presente na amostra obtida depois do processo de pirólise é geralmente superior ao teor de umidade da

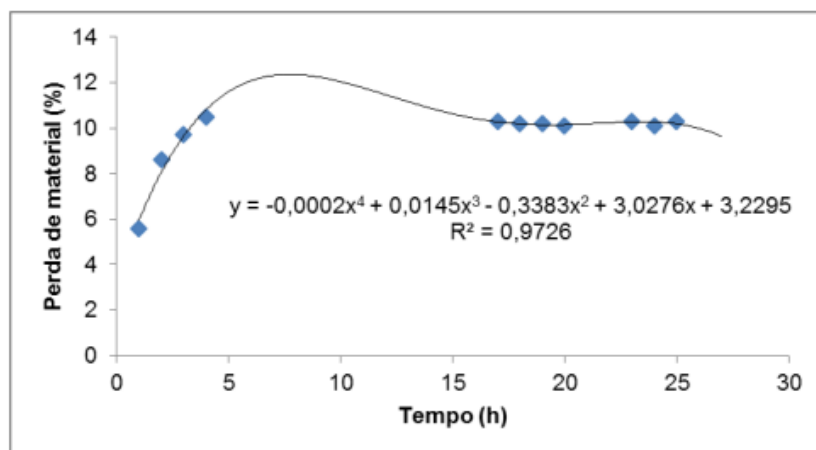
serragem, indicando a formação desse líquido durante seu processamento.

Menezes (2013), que obteve os teores de 2,24% para material volátil e 95,58% para carbono fixo, menciona que esses dois teores são desejáveis, pois aceleram o processo de pirólise, além de manterem as chamas uniformes. Também é exposto em seu estudo que, quanto mais elevado o teor de material volátil e menor o carbono fixo, mais rápido ocorre a combustão da biomassa durante o processo de pirólise.

5.1.4 Cinética de Secagem da Biomassa

A Figura 2 exibe a curva de secagem da maravalha de pinus em função do tempo.

Figura 3 - Cinética de secagem a 60°C



Fonte: Autor (2022)

A perda de umidade na serragem em função do tempo é evidente nas primeiras horas e o equilíbrio foi atingido próximo das 24 horas, revelando que a secagem da biomassa neste estudo pode ser obtida em um tempo programado. Isso permite esboçar as análises da amostra aproveitando da melhor forma o planejamento das análises deste trabalho, já que a umidade pode interferir no tempo e na temperatura do processo.

Para a autora Paz (2017), a importância da cinética de secagem de um material para o processo de pirólise é evidente visto que a umidade está relacionada ao tempo do ciclo pirolítico.

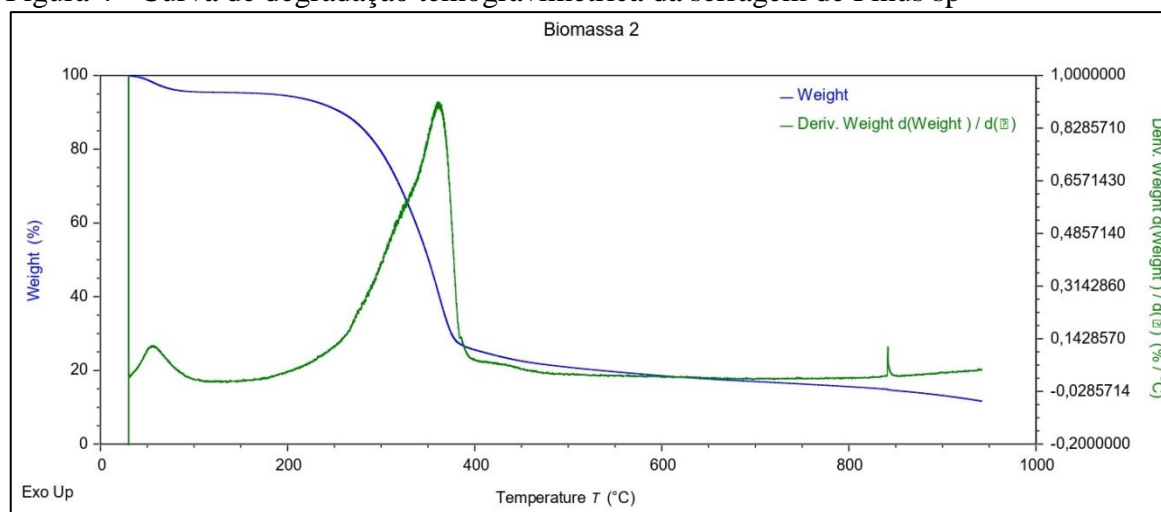
5.1.5 Análise Termogravimétrica (TG)

A Análise Termogravimétrica avalia a perda de massa por unidade de tempo,

determinando a decomposição térmica da serragem, quanto à perda dos componentes lignina, celulose e hemicelulose, além de outros compostos que também são degradados com o aquecimento. Em síntese, a análise possibilita verificar a estabilidade térmica do material escolhido (BIANCHI et al., 2010).

Na Figura 03 são demonstradas as curvas termogravimétricas para a serragem de pinus, obtidas numa taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Figura 4 - Curva de degradação termogravimétrica da serragem de Pinus sp



Fonte: Autor (2022)

Ao examinar as curvas presentes no gráfico de TG, pode-se perceber uma perda de massa de aproximadamente 10% no intervalo entre 30 e 200 °C, que pode ser atribuída à perda de água presente na biomassa. Já o segundo evento de degradação térmica, observado entre os intervalos de 250 a 380 °C, é atribuído à decomposição de compostos presentes na biomassa como por exemplo, a hemicelulose e a celulose, que representam mais de 50% do peso da amostra. A partir da observação da TG da biomassa de pinus, constata-se que a lignina é o composto mais estável, e sua degradação ocorre em temperaturas entre 400 e 800°C. Logo, visando o melhor rendimento do carvão, o processo de pirólise precisa ocorrer dentro desta faixa, proporcionando uma maior produção de carvão.

5.2 Caracterização do Carvão

5.2.1 Rendimento das amostras obtidas durante a pirólise de serragem

Os resultados dos experimentos realizados são apresentados na Tabela 12. Nesse primeiro momento, foram investigados os rendimentos de cada análise de acordo com a temperatura utilizada para obtenção das amostras.

Tabela 12- Rendimento em carvão

Variável	Resultados	
	AP01	AP02
Rendimento (%)	36,88	23,66

Fonte: Autor (2022).

* não especificada pelo autor

A diferença no rendimento do biocarvão obtido sob o processo de pirólise a 400 °C para o obtido a 600 °C está relacionado ao rompimento de grupos carboxílicos, hemicelulose e celulose, ocorrido durante o aumento da temperatura, já que representam grande parte do peso desses biocarvões.

5.2.2 pH do Carvão

Confrontando os resultados obtidos do pH do carvão de Pinus com o estudo realizado por outros autores, é possível perceber uma mudança entre os objetos de estudo. A Tabela 13 expõe um valor ácido para o carvão obtido a 400 °C, enquanto no de 600 °C, o valor encontrado foi mais próximo da faixa neutra.

Tabela 11 - Análise de pH do carvão

Variável	Resultados		Outros autores	
	AP01	AP02	Paiva (2014)	Loureiro (2012)
pH	4,36	6,36	5,86 – Eucalyptos	7,93 - carvão

Fonte: Autor (2022).

O valor do pH encontrado por Paiva (2014), encontra-se entre as duas faixas de pH do carvão de serragem de Pinus, e pode ser considerado levemente ácido. Já os resultados de Loureiro (2012), indicam ausência de grupos ácidos nas amostras e por isso podem ser considerados neutros. É possível perceber que são características particulares dos carvões originários de biomassas distintas e por conta disso, obtêm-se resultados diversificados.

5.2.3 Densidade Aparente do Carvão

Na Tabela 14 são apresentados os valores médios da densidade aparente do carvão obtido com a serragem de pinus.

Tabela 12 - Densidade aparente do carvão

Variável	Resultados		Outros autores	
	AP01	AP02	Valcarenghi e Ribeiro (2013)	Loureiro (2012)
Densidade	0,60	0,55	0,63	0,59

Fonte: Autor (2022).

Em seu estudo, Loureiro (2012) buscou caracterizar diferentes tipos de carvão, visando relacionar a densidade com a granulometria. Como resultado, obteve valores que reforçam que o carvão moído (pulverizado) é mais compacto que o carvão granular, conferindo uma menor densidade.

5.2.4 Análise Imediata do Carvão

Os resultados das análises imediatas do carvão da serragem de pinus estão descritos na Tabela 15.

Tabela 13 - Análises imediatas do carvão

Variáveis	Resultados		Outros autores	
	AP01	AP02	Linhares et al., (2016) Acácia-negra	Menezes (2013) Pinus sp
%Cinzas	3,4	3,1	3,8	4,4

%Umidade	2,2	2,1	57,7	11,3
%Material Volátil	5,0	2,5	6,2	4,42
%Carbono Fixo	53,0	52,6	20,1	91,1

Fonte: Autor (2022).

Como mencionado por Linhares et al., (2016), as cinzas encontradas no carvão vegetal estão relacionadas aos minerais presentes no mesmo. O baixo valor obtido em seu estudo indica a existência de poucos minerais e isso serve para atestar a boa qualidade deste carvão.

O teor de umidade varia de acordo com a origem do carvão e isso é evidenciado durante a comparação entre os dois autores mencionados na Tabela 15.

A determinação da quantidade de material volátil e de carbono fixo das amostras possui grande importância para um processo de obtenção de energia, por exemplo, visto que o carbono fixo está relacionado ao poder calorífico. Enquanto isso, um alto teor de material volátil significa que aquele carvão apresenta uma baixa densidade e elevada porosidade (REIS et al., 2012).

5.2.5 Composição Elementar: Análise Elementar (CHN) e Espectroscopia de Raios X por dispersão em energia (EDX)

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio encontrados nas amostras de biocarvão obtidos a partir da serragem de *Pinus spp.* estão resumidos na Tabela 16.

Tabela 14 - Análise elementar dos biocarvões

Amostra	%Carbono	%Hidrogênio	%Nitrogênio
AP01	59,94	3,57	0,31
AP02	81,93	1,43	0,13
AP03	73,30	2,84	0,56
AP04	77,30	2,11	0,57
AP05	19,79	1,73	0,14
AP06	15,01	1,43	0,12
Shaaban et al., (2013)	43,27	6,83	0,39
Wang et al., (2021)	48,10	1,60	0,34

Fonte: Autor (2022).

Ao comparar os resultados da análise elementar dos diferentes biocarvões preparados neste estudo com o de outros autores, observa-se que os valores encontrados para Hidrogênio e Nitrogênio são os que sofrem menor variação. Já o carbono, é visto como elemento que está relacionado à característica de potencial energético do material e, quanto maior o seu teor, melhor seu poder calorífico.

O teor de Carbono nas primeiras amostras da Tabela 16 é elevado, pois a matéria-prima (serragem) utilizada para gerar os biocarvões contém pouco ou quase nenhum outro elemento como, por exemplo, o N, S, P, K, Ca e P, levando a um menor efeito de diluição de Carbono em biocarvões à base de madeira (Ippolito et al., 2020).

A presença de nitrogênio está associada à poluição gerada após a combustão do material, pois são componentes que formam compostos como óxido de nitrogênio (NOx), substâncias consideradas altamente poluidoras (PAZ, 2017). A presença de um maior teor de N no biocarvão é provavelmente função de maiores quantidades de aminoácidos e proteínas presentes nestes materiais (Tsai et al. 2012). Conforme sugerido por Cantrell et al. (2012) quantidades substanciais de nitrogênio são liberadas na forma gasosa com o aumento da temperatura de pirólise.

Na Tabela 17, encontram-se os resultados das análises obtidas por meio da técnica analítica de EDX.

Tabela 15 - Análise elementar via EDX

Elemento	AP03	AP04
Cl	65,094	33,146
Al	16,597	42,882
Fe	6,668	8,473
Ca	4,543	8,569
K	4,402	2,560
Mn	1,169	1,519
S	0,787	1,473

Fonte: Autor (2022)

Os resultados presentes na Tabela 17 foram obtidos a partir da análise de EDX, os quais revelaram a composição química das amostras AP03 e AP04, que são os biocarvões impregnados com Cloreto de alumínio a 10%. Ambas as amostras são compostas principalmente de Cl, Al, Fe, Ca, K, Mn e S, diferenciando apenas no teor de cada elemento.

Os altos valores de Cl encontrados podem indicar que o AlCl_3 utilizado para a impregnação do biocarvão não foi completamente removido durante o processo de lavagem. De acordo com a Tabela 17, a AP03 e AP04 possuem, respectivamente, um teor de Cl de

65,09% e 33,14%. O excesso desse elemento na superfície do biocarvão pode interferir na adsorção na superfície do adsorvente (Choi et al., 2022).

Outro ponto importante que se pode observar após a análise dos resultados da EDX é referente ao Al já que, à medida que a temperatura de pirólise aumenta, o teor de Carbono diminui e o teor de Al aumenta. A diminuição do teor de Carbono é atribuída à combustão da matéria orgânica com o aumento da temperatura de carbonização, e uma ligeira diminuição do teor de Carbono simultaneamente causa um alto teor mineral (Stefaniuk et al., 2015). Tal fato explica o motivo pelo qual a AP04 preparada a uma temperatura de 600 °C possui uma proporção de Al maior que a AP03, que foi obtida numa temperatura de 400 °C.

5.2.6 Adsorção de N₂ (BET)

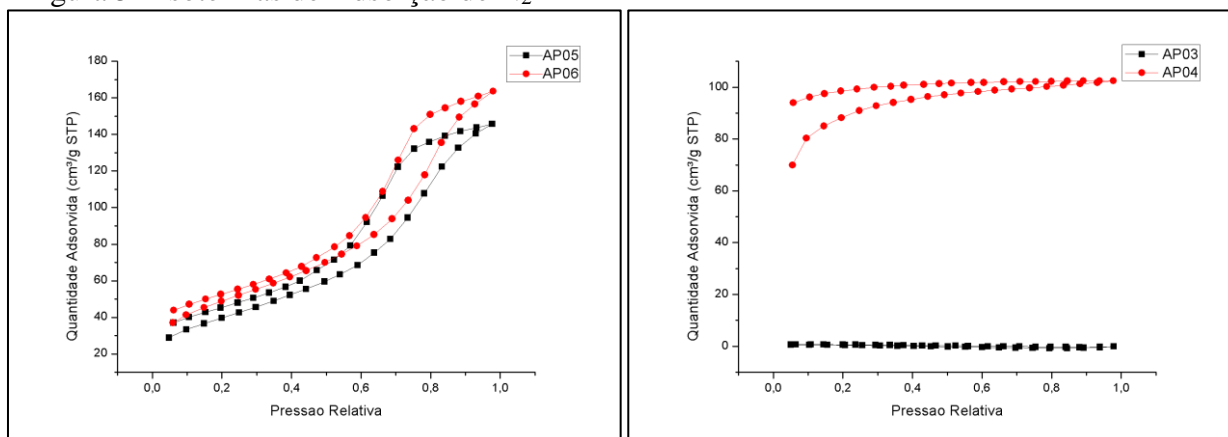
Ao analisar os resultados presentes na Tabela 18, obtidos pelo método BET, e compará-los com a classificação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), observa-se que as amostras contêm mesoporos, ou seja, com diâmetro entre 2 nm e 50 nm. Esse tipo de poro proporciona alta capacidade de adsorção de moléculas com dimensões pequenas e são úteis para adsorção.

A Tabela 18 ainda mostra a área superficial BET e o volume total de poros para os biocarvões AP03, AP04, AP05 e AP06. Verificou-se que o aumento da temperatura de pirólise de 400°C para 600°C não levou a um aumento significativo na área superficial BET das amostras impregnadas com Al₂O₃ como demonstrado na Figura 5. A maior área é preferível porque ajuda a reter um maior teor de contaminantes em sua superfície.

Tabela 16 - Área superficial, distribuição e volume dos poros.

Variáveis	Resultados					
	AP01	AP02	AP03	AP04	AP05	AP06
Área superficial (m ² /g)	874,36	0,00	0,070	4,31	140,83	140,25
Volume do poro (cm ³ /g)	0,91	0,00	0,001	0,005	0,20	0,22
Diâmetro de poros (nm)	3,64	3,25	25,33	3,25	5,13	6,73

Fonte: Autor (2022)

Figura 5 - Isotermas de Adsorção de N₂

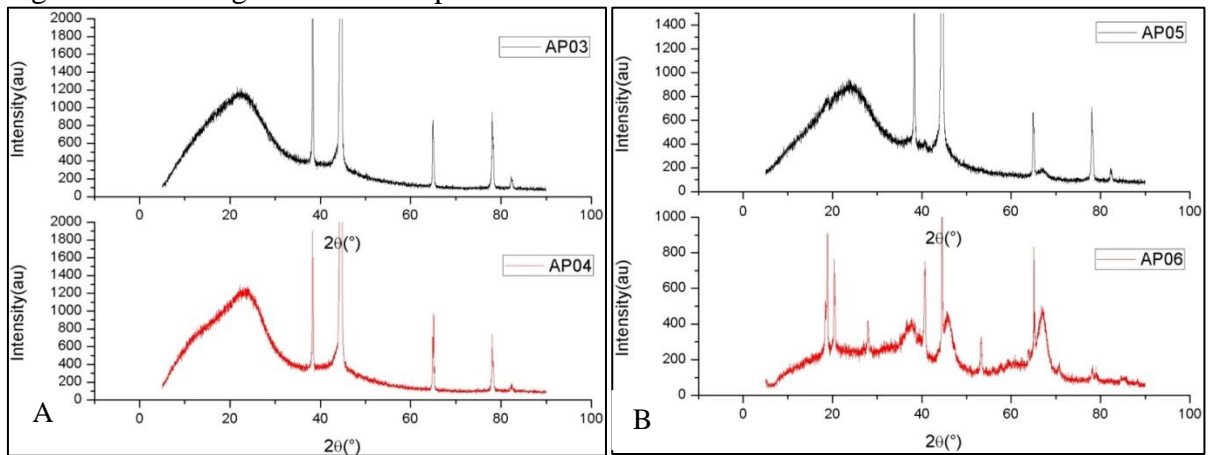
Fonte: Autor (2022)

5.2.7 Difrometria de Raios X (DRX)

A Difrometria de Raios X (DRX) fornece análise de sólidos e de pó, além da reflexão de líquidos e espalhamento de raios X de pequenos ângulos. Essa técnica foi utilizada para verificar a estrutura e a pureza dos biocarvões, como demonstrado na Figura 6. Os picos nítidos de DRX sugerem que os nanocristais das amostras estão bem cristalizados. Tais variações podem ocorrer devido à relação que o valor do diâmetro das partículas produzidas apresenta com o passar do tempo (Zhang e Gao, 2013).

Alguns picos desconhecidos surgiram no padrão DRX, significando a existência de uma pequena quantidade de outros minerais, que são comumente detectados para biocarvões formados a partir de diferentes tipos de biomassas nas mais variadas temperaturas pirolíticas (Inyang et al., 2012).

Figura 6 - Difratomogramas obtidos por DRX

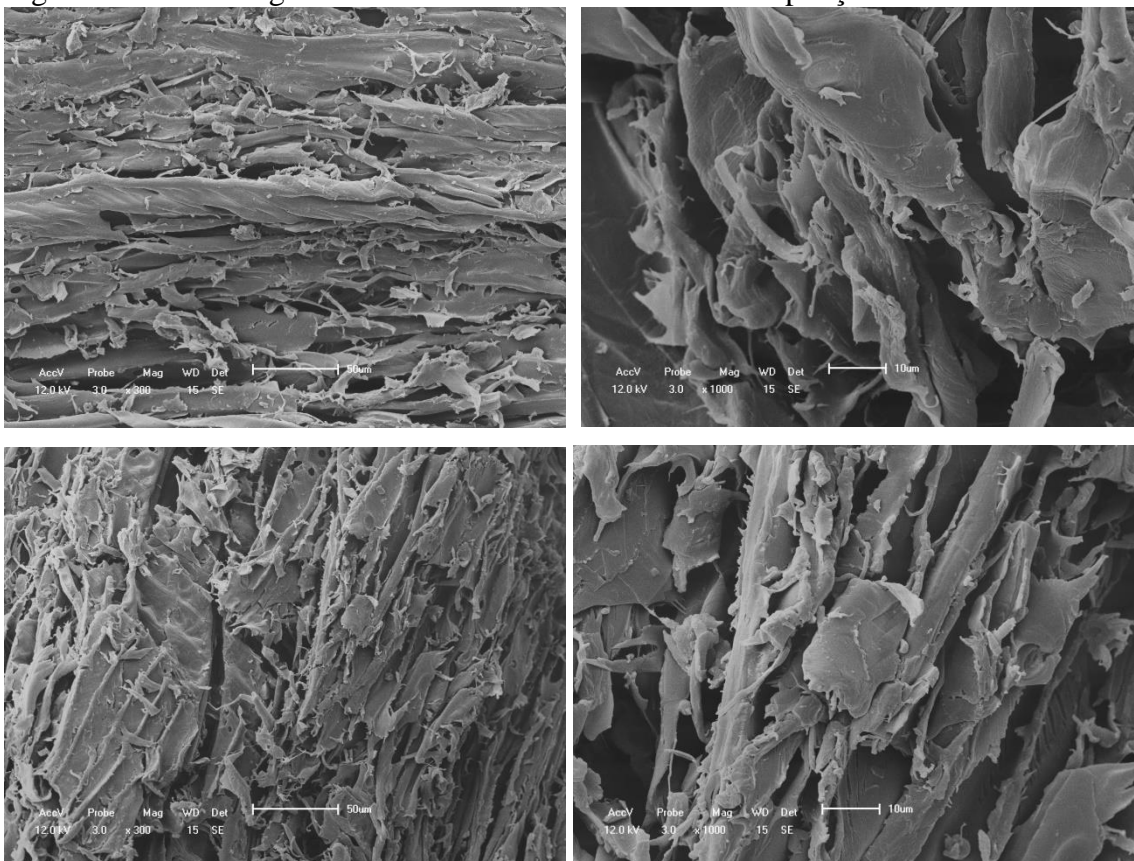


Fonte: Autor (2022)

5.2.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 7 se encontra um conjunto de imagens dos carvões neutros de serragem de *Pinus sp.* nas ampliações de 300 e 1000 vezes, obtidas por meio da microscopia eletrônica de varredura.

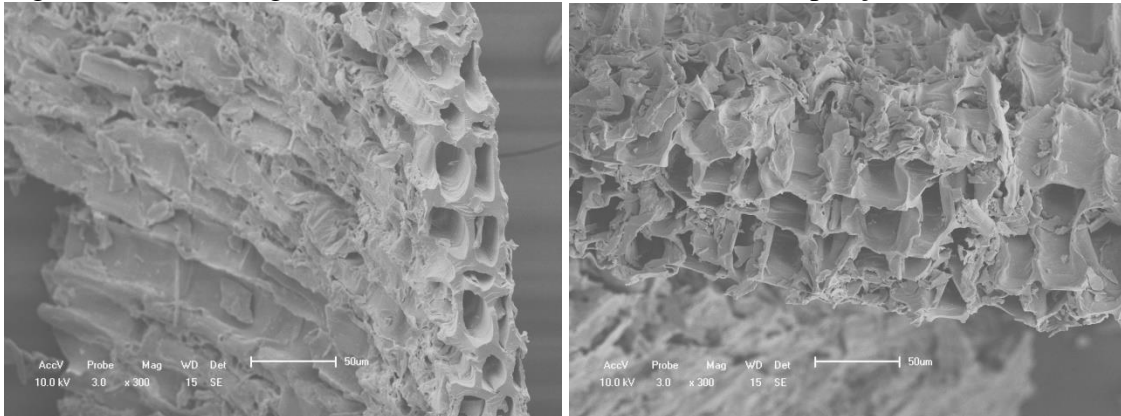
Figura 7 - Microfotografia da amostra AP01 e AP02 com ampliações de x300 e x1000



Fonte: Autor (2022).

Na Figura 8, observa-se que o material apresentou uma morfologia irregular em toda sua superfície, exibindo estrutura porosa de tamanhos e formas distintas. Essa morfologia parece ter sido alterada ao comparar as imagens antes e depois da adição das substâncias impregnantes.

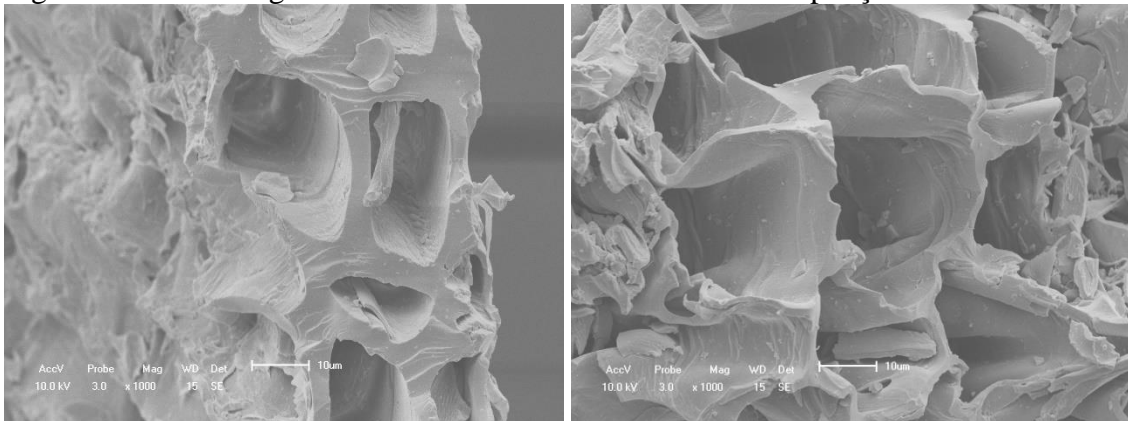
Figura 8 - Microfotografia das amostras AP03 e AP04 com ampliação de x300



Fonte: Autor (2022).

Na Figura 9, é possível observar nas imagens do tamanho dos poros do biocarvão que estão relacionados ao transporte de líquidos até a superfície dos microporos e a presença de alguns microcristais.

Figura 9 - Microfotografia das amostras AP03 e AP04 com ampliação de x1000



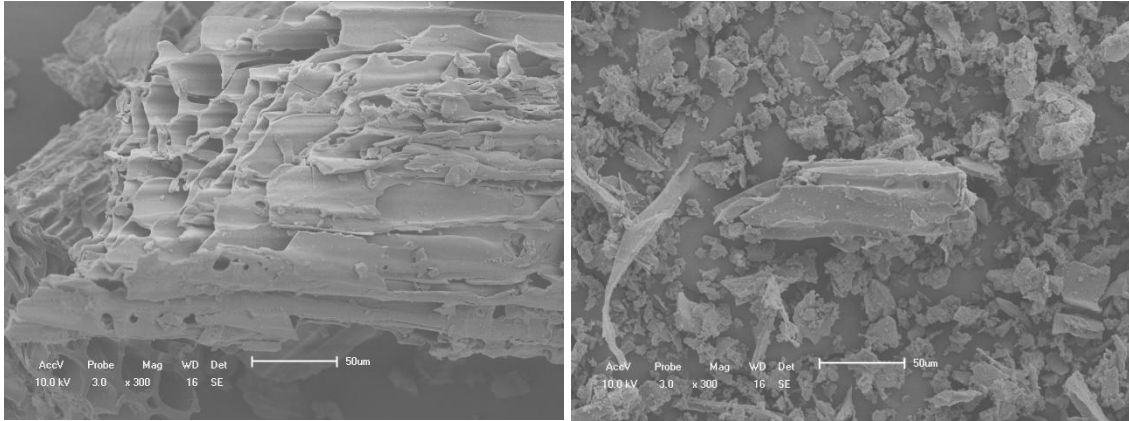
Fonte: Autor (2022).

Na Figura 10 e 11, nota-se uma superfície áspera e irregular, característica de carvões provenientes de materiais lignocelulósicos, além da presença de alguns poros e resíduos de fibras da biomassa *in natura*, evidenciando que a matéria-prima utilizada já possui certa porosidade.

Espaços vazios similares a estes foram encontrados nos biocarvões do estudo realizado

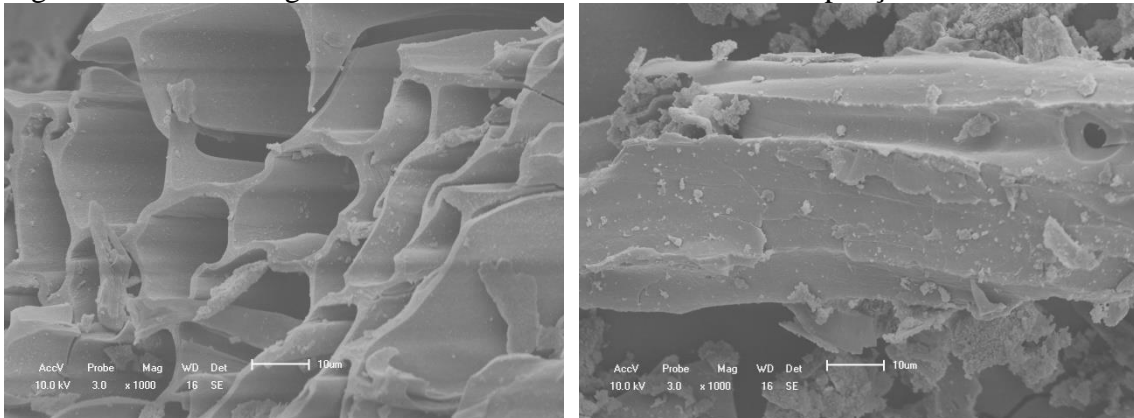
por Novais et al. (2018), que estudou a capacidade máxima de adsorção da palha da cana-de-açúcar impregnada com alumínio.

Figura 10 - Microfotografia das amostras AP05 e AP06 com ampliação de x300



Fonte: Autor (2022).

Figura 11 - Microfotografia das amostras AP05 e AP06 com ampliação de x1000



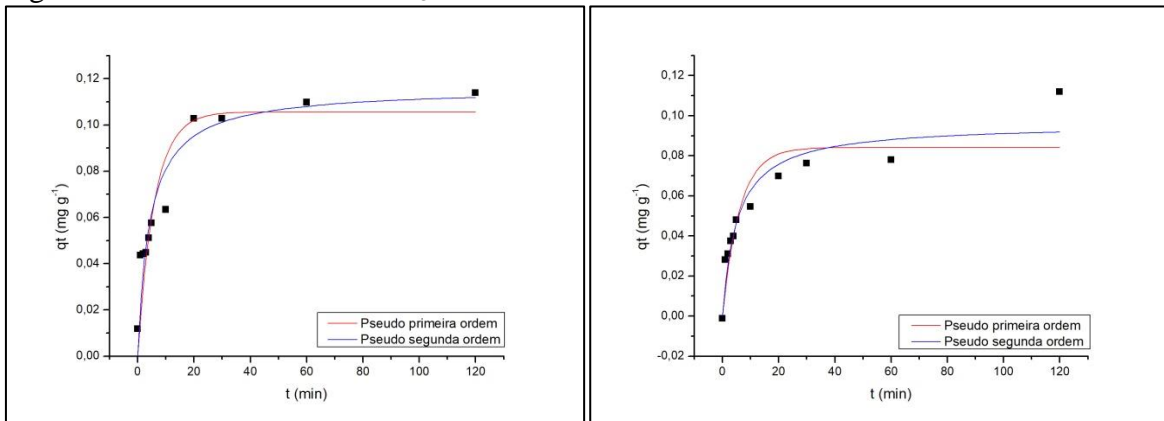
Fonte: Autor (2022).

Relacionado à classificação da IUPAC com as fotomicrografias presentes nas Figuras 5 a 8, é possível observar que os poros do carvão de *Pinus sp.* tem semelhança com os poros do tipo “A”, que são classificados como poros aberto.

5.2.9 Cinética de Adsorção

A taxa de adsorção e o equilíbrio dinâmico são fatores importantes para escolha de um adsorvente e dependem de condições externas, como temperatura, concentração, pressão e características intrínsecas dos adsorventes, incluindo o tamanho do adsorvente e a natureza física e química da superfície da partícula.

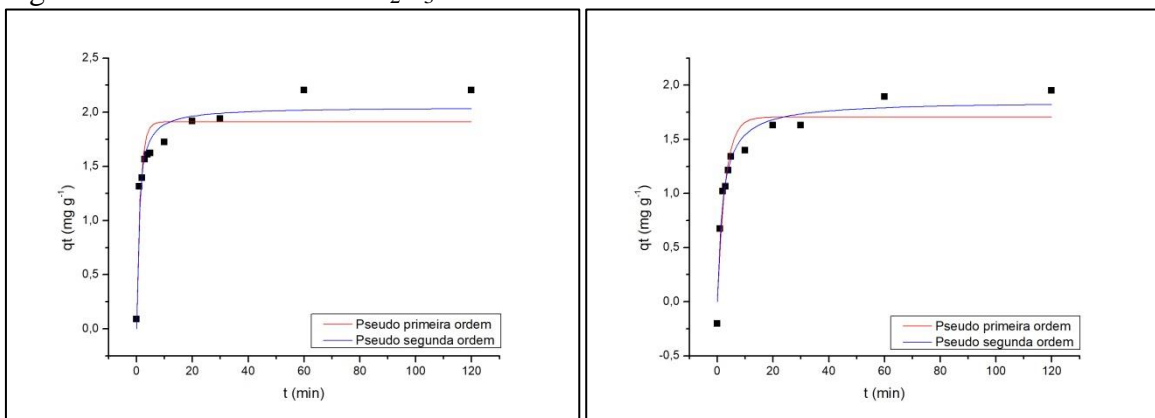
Nas Figuras 12 e 13 são apresentados os resultados dos ensaios cinéticos e os ajustes para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem das amostras.

Figura 12 - Ensaio cinético AlCl_3 

Fonte: Autor (2022)

Como pode ser observado na Figura 12 a maior parte da adsorção do fosfato nas amostras de biocarvão impregnados com AlCl_3 ocorreu nos primeiros 20 minutos. Dentre as duas amostras preparadas, AP03 e AP04, a produzida a partir da biomassa a uma temperatura de $400\text{ }^\circ\text{C}$ apresentou um taxa de adsorção melhor do que a produzida a $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Em outros estudos como o de Carvalho (2021) e Cuba (2021), o aumento da massa de biocarvão resulta em maior eficiência na redução de contaminantes, fato explicado pela proporcionalidade direta entre o quantitativo de carvão e o volume de poros e/ou de centros ativos do mesmo que ficam à disposição para a adsorção. Porém, no caso de uma análise comparativa entre duas diferentes substâncias impregnantes, algumas propriedades podem ser alteradas para uma melhor adequação do modelo e foi o que ocorreu neste estudo, onde a massa no caso das amostras AP05 e AP06 foi 15 vezes menor que a AP03 e AP04, porém, como demonstrado na Figura 13, adsorveu uma maior quantidade de fosfato em um mesmo intervalo de tempo.

Figura 13 - Ensaio cinético Al_2O_3 

Fonte: Autor (2022)

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O objetivo do presente estudo foi avaliar as propriedades adsorptivas dos biocarvões produzidos a partir de serragem de *Pinus sp.* por meio de pirólise lenta e impregnados com alumínio obtido de resíduos reciclados para aplicação na remoção de fosfato.

O mesmo se aplica ao biocarvão restante obtido a partir de resíduos provenientes de biomassa, que representam uma ameaça ao ambiente natural quando deixados inativos, enquanto um processo simples e barato de sua conversão em biocarvão relativamente econômico os torna úteis para diferentes propósitos, inclusive no domínio da proteção ambiental.

Por fim, os resultados obtidos nesta pesquisa corroboram de forma positiva, apontando o potencial da utilização do alumínio juntamente com o biocarvão na remoção de fosfato em solução aquosa.

REFERÊNCIAS

ADANS, Y. F.; MARTINS, A. R.; COELHO, R. E.; VIRGENS, C. F.; BALLARINI, A. D.; CARVALHO, L. S. A simple way to produce γ -Alumina from aluminum cans by precipitation reactions. **Materials Research**, v. 19, n. 5, p. 977–982, 2016.

Ahmad, A.Y., Al-Ghouthi, M.A., 2020. **Approaches to achieve sustainable use and management of groundwater resources in Qatar: a review**. *Groundw. Sustain. Dev.* 11, 100367. doi:10.1016/j.gsd.2020.100367.

Alasfar RH, Isaifan RJ. **Aluminum environmental pollution: the silent killer**. *Environ Sci Pollut Res Int.* 2021 Sep;28(33):44587-44597. doi: 10.1007/s11356-021-14700-0. Epub 2021 Jul 1. PMID: 34196863; PMCID: PMC8364537.

ANDRADE, Robson Carlos de. **Preparação e Caracterização de Carvão Ativado a partir de Material Alternativo Lignocelulósico**. 2014. 63 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados - Ms, 2014.

ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica. Atlas de Energia Elétrica do Brasil, **Carvão Mineral**. 2016. Disponível em: http://www2.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas_par3_cap9.pdf. Acesso em 04 de fev. de 2022.

ANTUNES, Maria Lucia Pereira; CAMARGO, STEFAN Rodrigues Guedes de; JESUS Carolina Petrisin de; RUSSO Ana Carolina. **Estudo da Utilização de Serragem de Madeira Como Adsorvente para Tratamento de Efluentes Têxteis**. *Revista de Estudos Ambientais (online)*, Sorocaba, Sp, v. 12, n. 2, p.6-14, dez. 2010.

ARRUDA, Enoque Leda de; ANDRADE, Azarias Machado de; DIAS JÚNIOR, Ananias Francisco. **Produção e ativação do carvão vegetal de três espécies florestais**. *Floresta*. [S.l.], v. 47, n. 3, out. 2017. ISSN 1982-4688. doi:<http://dx.doi.org/10.5380/ufv.v47i3.54063>.

BASU, Prabir. **Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory**. Amsterdam: Academic Press Is An Imprint Of Elsevier, 2010. 364 p.

BIANCHI, O.; CASTEL, Charles Dal; OLIVEIRA, Ricardo V. B. de; BERTUOLI, Paula T.; HILLIG, Everton. **Avaliação da degradação não-isotérmica de madeira através de termogravimetria-TGA**. Porto Alegre, 2010.

Bojórquez-Quintal E, Escalante-Magaña C, Echevarría-Machado I, Martínez-Estévez M. **Aluminum, a Friend or Foe of Higher Plants in Acid Soils**. *Front Plant Sci.* 2017 Oct 12;8:1767. doi: 10.3389/fpls.2017.01767. PMID: 29075280; PMCID: PMC5643487.

BORGHI, M. M.. **Efeito da Granulometria na Avaliação dos Briquetes**. 2012. Monografia (Bacharel em Engenharia Industrial) – Curso de Engenharia Industrial – Universidade Federal do Espírito Santo, Jerônimo Monteiro – ES, 2012.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Energy**, p. – 27, 2001.

BRITO, José Otávio. Carvão vegetal no Brasil: Gestões Econômicas e Ambientais. **Estudos Avançados**, São Paulo, p.221-227, 1990.

CAMPBELL, A.; BONDY, S. C. Aluminum induced oxidative events and its relation to inflammation: A role for the metal in Alzheimer's disease. **Cell Mol. Biol.** 46, 721-730, 2000.

Carvalho, Roseanne Santos de et al. **Utilização do biocarvão de bagaço de laranja na remoção de tetraciclina em água residuária**. *Matéria* (Rio de Janeiro) [online]. 2021, v. 26, n. 02, e12980. Epub 24 Maio 2021. ISSN 1517-7076. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620210002.1280>.

CHADWICK, D. J.; WHELAN, J. **Aluminum in Biology and Medicine**. Vol. 169, Ciba Found. Symp. Wiley, New York, 1992.

CHEN, B.; ZHOU, D.; ZHU, L. **Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures**. *Environ. Sci. Technol*, 2008, 42:5137-5143.

CONSTANTINI, S. GIORDANO, R. **Aluminum in Chemistry, Biology and Medicine**. p. 21-29. Cortina International Verona, 1991.

CRUZ, Juliana Cunha da. **Evolução tecnológica das rotas de gaseificação e pirólise de materiais lignocelulósicos**: um estudo bibliométrico. 2012. 130 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências, Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2012.

Cuba, Renata Medici Frayne et al. **Biocarvão ativado produzido a partir de lodo anaeróbio de estação de tratamento de efluentes para remoção do corante tartrazina**. *Matéria* (Rio de Janeiro) [online]. 2021, v. 26, n. 04, e13109. Epub 05 Jan 2022. ISSN 1517-7076. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620210004.1309>.

De Matos Paz, J. E., Curbelo Garnica, A. I., & Curbelo, F. D. da S. (2018). **Estudo da adsorção de chumbo utilizando como adsorvente bagaço de cana de açúcar ativado**. *HOLOS*, 8, 3–18. <https://doi.org/10.15628/holos.2018.7544>.

De Meyer, C.M.C.; Rodríguez, J.M.; Carpio, E.A.; García, P.A.; Stengel, C.; Berg, M. **Arsenic, manganese and aluminum contamination in groundwater resources of Western Amazonia (Peru)**. *Sci. Total Environ.* 2017, 607–608, 1437–1450.

EISENRICH, S. J. Atmospheric input of trace metals to lake Michigan (USA). *Water Air Soil Pollut.* 13, 287-302, 1980.

F. Peng, P.W. He, Y. Luo, X. Lu, Y. Liang, J. Fu. **Adsorption of phosphate by biomass char deriving from fast pyrolysis of biomass waste**. *CLEAN–Soil*.

FALEIROS, Ricardo de Jesus Ribeiro. **Uso de carvão ativado pulverizado para remoção dos herbicidas diuron e hexazinona de água superficial**. 2008. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós Graduação em Tecnologia Ambiental, Universidade de Ribeirão Preto- Unaerp, Ribeirão Preto, 2008.

Fang, L., Zeng, W., Xu, L., Huang, L.Z., 2020. **Green rusts as a new solution to sequester and stabilize phosphate in sediments under anoxic conditions and their implication for eutrophication control**. Chem. Eng. J. 388, 124198. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124198>.

FARAG, I. H.; LACLAIR, C. E.; BARRETT, C. J. **Technical, environmental and economic feasibility of bio-oil in New Hampshire's North Country**. Final Report, University of New Hampshire, p. 1-95, 2002.

Fernandes de Sousa Moura, L., Marques, J. J., & Arlen Freitas, J. (2018). **Adsorção de dióxido de carbono utilizando o biochar produzido a partir de sementes de mangaba (*Hancornia speciosa*)**. Scientia Plena, 14(3). <https://doi.org/10.14808/sci.plena.2018.034202>.

FIGUEIREDO, A. L. **Pirólise termoquímica de pó da fibra de coco seco em um reator de cilindro rotativo para produção de bioóleo**. 2011. 113 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia do Petróleo). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

FLLIPEK, L. H.; NORDSTROM, D. K.; FLCKLIN, W. H. Interaction of Acid Mine Drainage with Waters and Sediments of West Squaw Creek in the West Shasta Mining District, California. **Environmental Science and Technology**, v. 21, n. 4, p. 388–396, 1987.

GANROT, P. O. Metabolism and possible health effects of aluminum. **Environmental Health Perspectives**, v. VOL. 65, n. 1, p. 363–441, 1986.

GIMENEZ, Iara de Fátima; FERREIRA, Odair Pastor; ALVES, Oswaldo Luiz. Desenvolvimento de Ecomateriais: Materiais Porosos para Aplicação em Green Chemistry (Química Verde). **Researchgate**, Campinas, Sp, v. 3, n. 5, p.110-127, jan. 2004.

GONÇALVES, A. R. **O ciclo de vida alumínio** 2016. 44f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso de Engenharia Mecânica. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Cornélio Procópio, 2016.

HIND, A. R.; BHARGAVA, S. K.; GROCOTT, S. C. The surface chemistry of Bayer process solids: A review. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 146, n. 1–3, p. 359–374, 1999.

I. K. M. Yu, X. N. Xiong, D. C. W. Tsang, L. Wang, A. J. Hunt, H. Song, J. Shang, Y. S. Ok and C. S. Poon.. **Aluminium-biochar composites as sustainable heterogeneous catalysts for glucose isomerisation in a biorefinery**. Green Chem., 2019, 21, 1267-1281.

Ismail W. Almanassra, Gordon Mckay, Viktor Kochkodan, Muataz Ali Atieh, Tareq Al-Ansari. **A state of the art review on phosphate removal from water by biochars**, **Chemical Engineering**. Journal, Volume 409, 2021, 128211, ISSN 1385-8947, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128211>.

IUPAC. **Recommendations Pure and Applied Chemistry**: Research Triangle Park, n. 57, p. 603-619. 1985.

J. Park, Y.S. Ok, S. Kim, J. Cho, J. Heo, R. Delaune, D. Seo. **Evaluation of phosphorus adsorption capacity of sesame straw biochar on aqueous solution: influence of activation methods and pyrolysis temperatures.** Environ. Geochem. Health, 37 (2015), pp. 969-983.

Kayastha V., Patel J., Kathrani N., Varjani S., Bilal M., Show P. L., Kim S. H., Bontempi E., Bhatia S. K., Bui X. T.. **New Insights in factors affecting ground water quality with focus on health risk assessment and remediation techniques.** Environmental Research, Volume 212, Part A, 2022, 113171, ISSN 0013-9351. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113171>.

Lawrinenko M, Jing D, Banik C, Laird DA. 2017. **Aluminum and iron biomass pretreatment impacts on biochar anion exchange capacity.** Carbon NY 118, 422–430. (doi:10.1016/j.carbon.2017.03.056).

LEE JR, R. E. L.; LEHMDEN, D. J. VON; LEE. Trace Metal Pollution in the Environment. **Journal of the Air Pollution Control Association**, n. 1973, p. 37–41, 2012.

Leite, N. S., da Silva, R. R., Marques, J. J., Tambourgi, E. B., da Silva, G. F., & Silva, M. S. (2017). **Remoção de hidrocarbonetos de efluentes aquosos utilizando carvão ativado de cones de Casuarina equisetifolia.** Scientia Plena, 13(7). <https://doi.org/10.14808/sci.plena.2017.074201>.

Li J, Li S, Dong H, Yang S, Li Y, Zhong J. **Role of Alumina and Montmorillonite in Changing the Sorption of Herbicides to Biochars.** J Agric Food Chem. 2015 Jun 24;63(24):5740-6. doi: 10.1021/acs.jafc.5b01654. Epub 2015 Jun 11. PMID: 26035027.

Li Z, Sun Y, Yang Y, Han Y, Wang T, Chen J, Tsang DCW. 2020. **Biochar-supported nanoscale zero-valent iron as an efficient catalyst for organic degradation in groundwater.** J. Hazard. Mater. 383, 121240. (doi:10.1016/j.jhazmat. 2019.121240).

LINHARES, Felipe de Aguiar; MARCÍLIO, Nilson Romeu; MELO, Pedro Juarez. **Estudo da produção de carvão ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação química.** Scientia Cum Industria, Rio Grande do Sul, v. 4, n. 2, p.74-79, set. 2016.

LOUREIRO, Lorena Frasson. **Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó e granular por meio de análises de isotermas de adsorção utilizando diferentes qualidades de água.** 2012. 129 f. Dissertação (Mestrado em Poluição do Ar, Recursos Hídricos, Saneamento Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.

Machado, Carla Rênes de Alencar et al. **Avaliação da adsorção de Fenol e Bisfenol A em carvões ativados comerciais de diferentes matrizes carbonáceas.** Revista Ambiente & Água [online]. 2015, v. 10, n. 4, pp. 915-927. Epub Oct-Dec 2015. ISSN 1980-993X. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1698>.

Marcelino, Nayara Valéria Assis, Cuba, Renata Medici Frayne e Teran, Francisco Javier Cuba. **Reaproveitamento de sabugo de milho para potencial remoção de formulação comercial de glifosato em fase aquosa pela técnica de adsorção.** Engenharia Sanitaria e Ambiental [online]. 2021, v. 26, n. 4, pp. 669-681. Epub 11 Out 2021. ISSN 1809-4457. <https://doi.org/10.1590/S1413-4152202000088>.

MENEZES, Marta Juliana Schmatz, M.Sc., Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Fevereiro de 2013. **Poder calorífico e análise imediata da maravalha de Pinus (Pinus sp) e Araucária (Araucaria angustifolia) de reflorestamento como resíduos de madeira.**

MIMURA, Aparecida Maria Simões; SALES, Janilson Ribeiro Castro; PINHEIRO, Paulo César. **Atividades Experimentais Simples Envolvendo Adsorção sobre Carvão.** Química Nova na Escola, Palmas, v. 32, n. 1, p.53-56, set. 2010.

Moon-Yeong Choi, Chang-Gu Lee, Seong-Jik Park et al. **Enhanced fluoride adsorption on aluminum-impregnated kenaf biochar:** adsorption characteristics and mechanism, 19 April 2022, PREPRINT (Version 1) available at Research Square [<https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1504419/v1>].

Mudhoo, A., Bhatnagar, A., Rantalankila, M., Srivastava, V., Sillanpaa, M., 2019. **Endosulfan removal through bioremediation, photocatalytic degradation, adsorption and membrane separation processes.** Chem. Eng. J. 360, 912–928. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.055>.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do; LIMA, Ari Clecius Alves de; MELO Diego de Quadros; VIDAL, Carla Bastos; RAULINO, Giselle Santiago Cabral. **ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014. 256 p.

NAYAK, P.; CHATTERJEE, A. K. Differential responses of certain brain phosphoesterases to aluminium in dietary protein adequacy and inadequacy. **Food and Chemical Toxicology**, v. 39, n. 6, p. 587–592, 2001.

NEMET, YARA KARLA DE SALLES; RAMBO, MAGALE KARINE DIEL ; NEMET, FÁBIO EDUARDO ; GREGÓRIO, STÉFANIE RHODEN . **Obtenção de biocarvões ativados a partir de resíduos de biomassa de baru (dipteryx ALATA vog) e sua aplicação como adsorventes.** Desafios: REVISTA INTERDISCIPLINAR DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS, v. 8, p. 130-136, 2021.

NOBRE, João Rodrigues Coimbra. **Produção e Qualidade do carvão ativado de resíduos madeiros de espécies do Estado do Pará.** 2013. 115 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

Novotny, Etelvino Henrique et al. **Biochar: PYROGENIC CARBON FOR AGRICULTURAL USE - A CRITICAL REVIEW.** Revista Brasileira de Ciência do Solo [online]. 2015, v. 39, n. 2, p. 321-344. ISSN 1806-9657. <https://doi.org/10.1590/01000683rbc20140818>.

O. Tomin, R. Vahala, M.R. Yazdani. Tailoring metal-impregnated biochars for selective removal of natural organic matter and dissolved phosphorus from the aqueous phase. **Microporous and Mesoporous Materials**, 328 (Dec. 2021), Article 111499, 10.1016/j.micromeso.2021.111499.

P. Trazzi, J.J. Leahy, M.H. Hayes, W. Kwapinski. **Adsorption and desorption of phosphate on biochars.** J. Environ. Chem. Eng., 4 (2016), pp. 37-46.

PAIVA, Diogo Mendes de. **Características físico-químicas do carvão vegetal oxidado e seu efeito nas perdas e suprimento de nitrogênio em mistura com ureia**. 2014. 69f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2014.

PAZ, Elaine da Cunha Silva. **Padronização das Condições de Degradação Termogravimétrica da Fibra de Coco em Reato de Leito Fixo na Produção de Carvão**. 2017. 84 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Mestrado em Tecnologia Ambiental. Universidade de Ribeirão Preto- UNAERP, Ribeirão Preto, 2017.

PEDROSA, Marcelo Mendes. **Bio-óleo e biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo**. 2011. 236 f. Tese (Doutorado em Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

PIÑEROS, M. A.; KOCHIAN, L. V. A patch-clamp study on the physiology of aluminum toxicity and aluminum tolerance in maize. Identification and characterization of al^{3+} -induced anion channels. **Plant Physiology**, v. 125, n. 1, p. 292–305, 2001.

PINTO, Edna Moura; CALIL JUNIOR, Carlito. **Estudo Teórico e Experimental Sobre a Degradação Térmica e os Gradientes Térmicos da Madeira de Eucalyptus de uso Estrutural Exposta ao Fogo**. Pesquisa e Tecnologia, Minerva, p.131-140, out. 2003.

R. Karunanithi, Y.S. Ok, R. Dharmarajan, M. Ahmad, B. Seshadri, N. Bolan, R. Naidu. **Sorption, kinetics and thermodynamics of phosphate sorption onto soybean stover derived biochar**. Environ. Technol. Innovation, 8 (2017), pp. 113-125.

REIS, Aliny Aparecida dos; PROTÁSIO, Thiago de Paula MELO, Isabel Cristina Nogueira Alves de; TRUGILHO, Paulo Fernando; CARNEIRO, Angélica de Cássia Oliveira. **Composição da madeira e do carvão vegetal de Eucalyptus urophylla em diferentes locais de plantio**. Pesquisa Florestal Brasileira, [s.l.], v. 32, n. 71, p.277-290, 28 set. 2012. Embrapa Florestas.

S. Kizito, H. Luo, S. Wu, Z. Ajmal, T. Lv, R. Dong. **Phosphate recovery from liquid fraction of anaerobic digestate using four slow pyrolyzed biochars: Dynamics of adsorption, desorption and regeneration**. J. Environ. Manage., 201 (2017), pp. 260-267.

S. Zhao, B. Wang, Q. Gao, Y. Gao, S. Liu. **Adsorption of phosphorus by different biochars**. Spectrosc. Lett., 50 (2017), pp. 73-80.

SÁNCHEZ, M.E.; MENÉNDEZ, J.A.; DOMÍNGUEZ, A.; PIS, J.J.; MARTÍNEZ, O; CALVO, L.F.; BERNAD, P.L. Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oils obtained from sewage sludge. **Biomass And Bioenergy**, [s.l.], v. 33, n. 6-7, p.933-940, jun. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.02.002>.

SANTOS, Jeferson Meira dos. **Preparação e Caracterização de Carvão Ativado Quimicamente a Partir de Serragem da Madeira de Pinus Elliottii e Aplicação na Adsorção do Corante Remazol Amarelo Ouro**. 2015. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Mestrado em Química Aplicada, Universidade Estadual do Centro-oeste – Unicentro, Guarapuava, 2015.

Sarah Vieira Novais, Mariana Delgado Olivieira Zenero, Matheus Sampaio Carneiro Barreto, Célia Regina Montes, Carlos Eduardo Pelegrino Cerri. **Phosphorus removal from eutrophic water using modified biochar**. Science of The Total Environment, Volume 633, 2018, Pages 825-835, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.246>.

SCHNEIDER, G. L. **Desenvolvimento de uma metodologia numérica para estimativa de espessura de LEDGE na produção de alumínio primário**. 2012, 69 f. Dissertação de mestrado – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

SCHNEIDER, Jaderson K.; CUNHA, Michele E.da; SANTOS, Anaí L.dos; MACIEL, Gabriela P.S.; BRASIL, Márcia C.; PINHO, Andrea R.; MENDES, Fábio L.; JACQUES, Rosângela A.; CARAMÃO, Elina B. **Comprehensive two dimensional gas chromatography with fast-quadrupole mass spectrometry detector analysis of polar compounds extracted from the bio-oil from the pyrolysis of sawdust**. Elsevier, Porto Alegre, Rs, Brazil, v. 3, n. 9, p.236-240, abr. 2014.

Shaaban, A., Se, S.-M., Mitan, N.M.M., Dimin, M., 2013. **Characterization of biochar derived from rubber wood sawdust through slow pyrolysis on surface porosities and functional groups**. Procedia Eng. 68, 365–371. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.12.193>.

Shou J, Dong H, Li J, Zhong J, Li S, Lü J, Li Y. **Influence of Al-oxide on pesticide sorption to woody biochars with different surface areas**. Environ Sci Pollut Res Int. 2016 Oct;23(19):19156-63. doi: 10.1007/s11356-016-6932-6. Epub 2016 Jun 28. PMID: 27351874.

SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C. M.; DA MOTTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 12, n. 2, p. 322–338, 2007.

SORENSEN, J. R. J. et al. Aluminum in the environment and human health. **Environmental Health Perspectives**, v. Vol 8, n. August, p. 3–95, 1974.

Souza, Carolina Carvalho de et al. **Estudo de propriedades físico-químicas na avaliação da adsorção em biocarvão produzido com folhas de amendoeira-da-praia**. Engenharia Sanitaria e Ambiental [online]. 2021, v. 26, n. 1, pp. 171-179. Epub 17 Mar 2021. ISSN 1809-4457. <https://doi.org/10.1590/S1413-415220180079>.

Stefaniuk M, Oleszczuk P (2015) **Characterization of biochars produced from residues from biogas production**. J Anal Appl Pyrolysis 115:157-165. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.07.011>.

Sun, D., Hale, L., Kar, G., et al., 2018. **Phosphorus recovery and reuse by pyrolysis: applications for agriculture and environment**. Chemosphere 194, 682-691.

U.S. PUBLIC HEALTH SERVICE. **Toxicological Profile for Aluminum and Compounds**. Prepared by Clement International Corp, 1992.

VALCARENGHI, Gustavo; RIBEIRO, Luiz Felipe Prata. **Adsorção de azul de metileno de solução aquosa com utilização de pó de serragem de mdf e madeirite e carvão ativado**

granular. 2013. 48 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

Vikrant, K., Kim, K.H., Ok, Y.S., Tsang, D.C.W., Tsang, Y.F., Giri, B.S., Singh, R.S., 2018. **Engineered/designer biochar for the removal of phosphate in water and wastewater**. *Sci. Total Environ.* 616–617, 1242–1260. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.193>.

Wang P, Zhi M, Cui G, Chu Z, Wang S. 2021 **A comparative study on phosphate removal from water using *Phragmites australis* biochars loaded with different metal oxides**. *R. Soc. Open Sci.* 8: 201789. <https://doi.org/10.1098/rsos.201789>.

WORLD FOOD NUTRITION STUDY. Supporting papers. Vol. 11, p. 74-84. *Natl. Acad. Sci.*, Washington, DC, 1977.

X. Cui, X. Dai, K.Y. Khan, T. Li, X. Yang, Z. He. **Removal of phosphate from aqueous solution using magnesium-alginate/chitosan modified biochar microspheres derived from *Thalia dealbata***. *Bioresour. Technol.*, 218 (2016), pp. 1123-1132.

Xu K, Lin F, Dou X, Zheng M, Tan W, Wang C. 2018. **Recovery of ammonium and phosphate from urine as value-added fertilizer using wood waste biochar loaded with magnesium oxides**. *J. Clean. Prod.* 187, 205–214. (doi:10.1016/j.jclepro.2018.03.206).

Y. Yao, B. Gao, M. Inyang, A.R. Zimmerman, X. Cao, P. Pullammanappallil, L. Yang. **Biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings: characterization and phosphate removal potential**. *Bioresour. Technol.*, 102 (2011), pp. 6273-6278.

Yin Q., Ren H., Wang R., Zhao Z.. **Evaluation of nitrate and phosphate adsorption on Al-modified biochar**: Influence of Al content, *Science of The Total Environment*, Volumes 631–632, 2018, Pages 895-903, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.091>.

Yin, Q., Zhang, B., Wang, R., Zhao, Z., 2018. **Application of MgeAl-modified biochar for simultaneous removal of ammonium, nitrate, and phosphate from eutrophic water**. *Environ. Sci. Pollut. R.* 24, 26297e26309. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.117>

YOKEL, R. A. The toxicology of aluminum in the brain: A review. *Neurotoxicology* 21, 813-828, 2000.

Zheng, Q., Yang, L., Song, D., Zhang, S., Wu, H., Li, S., Wang, X., 2020. **High adsorption capacity of Mg-Al modified biochar for phosphate and its potential for phosphate interception in soil**. *Chemosphere* 259, 127469.

ANEXO A

Lista de equipamentos

Analizador Elementar Perkin – Elmer CNH 2400 série II

Balança Analítica M214Ai - Bel

Centrifuge 5810 R – Eppendorf

Discovery SDT 650 – TA Instruments

EDX 800HS - Shimadzu

Espectrofotômetro SP V3210 - PHOX

Estufa de Secagem e Esterilização LT 501 – LimaTec

Forno de Anel (Mufla) F1800 – EDG Equipmentos

Forno LT6.2010 – JUNG

FTIR IR Prestige 21 – Shimadzu

pH 2600 – Instrutherm

Quick Coater SC-701 – Sanyu Electron

SSX-550 Superscan – Shimadzu