



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE LAVRAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

LAÍS MIGUELINA MARÇAL DA SILVA

**REMOÇÃO DE FÓSFORO DE EFLUENTE UTILIZANDO
BIOCARVÃO DE CASCA DE CAFÉ MODIFICADA COM
MAGNÉSIO E FERRO**

**LAVRAS - MG
2023**

LAÍS MIGUELINA MARÇAL DA SILVA

**REMOÇÃO DE FÓSFORO DE EFLUENTE UTILIZANDO BIOCARVÃO DE
CASCA DE CAFÉ MODIFICADA COM MAGNÉSIO E FERRO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, área de concentração em Saneamento e Geotecnia ambiental, para obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Ronaldo Fia
Orientador

Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira
Coorientador

**LAVRAS – MG
2023**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Silva, Laís Miguelina Marçal da.

Remoção de fósforo de efluente utilizando biocarvão de casca de café modificada com magnésio e ferro / Laís Miguelina Marçal da Silva. - 2023.

95 p. : il.

Orientador(a): Ronaldo Fia.

Coorientador(a): Guilherme Max Dias Ferreira.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2023.

Bibliografia.

1. Adsorção de fosfato. 2. Hidróxido duplo lamelar. 3. Tratamento terciário. I. Fia, Ronaldo. II. Ferreira, Guilherme Max Dias. III. Título.

LAÍS MIGUELINA MARÇAL DA SILVA

**REMOÇÃO DE FÓSFORO DE EFLUENTE UTILIZANDO BIOCARVÃO DE
CASCA DE CAFÉ MODIFICADA COM MAGNÉSIO E FERRO**

**BIOCHAR FROM COFFEE HUSK MODIFIED WITH MAGNESIUM AND IRON
FOR REMOVAL OF PHOSPHATE FROM EFFLUENT**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, área de concentração em Saneamento e Geotecnia ambiental, para obtenção do título de Mestre.

Aprovada em 18 de janeiro de 2023.

| | |
|---|------|
| Dr. Ronaldo Fia | UFLA |
| Dr. Guilherme Max Dias Ferreira | UFLA |
| Dr. Mateus Pimentel de Matos | UFLA |
| Dr ^a . Aparecida Barbosa Mageste | UFOP |

Prof. Dr. Ronaldo Fia
Orientador

Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira
Coorientador

**LAVRAS – MG
2023**

A Deus, por ser sempre o meu sustento e força.
E aos meus pais Hermínio (*in memoriam*) e Rita.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus por conduzir sempre os meus passos e iluminar o meu caminho.

Aos meus pais, Hermínio (*in memoriam*) e Rita, por serem os meus maiores exemplos, por todo incentivo aos estudos e apoio incondicional.

Aos meus irmãos Hermes, Thaís e Robert, meus sobrinhos e toda a minha família, pelo carinho, torcida e motivação.

Ao professor Dr. Ronaldo Fia pela orientação, por compartilhar seus conhecimentos, por todo suporte, pela sua solicitude, paciência e confiança.

Ao professor Dr. Guilherme Max pela coorientação, por todo conhecimento compartilhado, pela disponibilidade e solicitude sempre.

Aos alunos de iniciação científica Thainara, Gabriel, Thaís e Marcolina que muito me auxiliaram na realização desta pesquisa.

Aos professores pelo conhecimento transmitido e aos colegas do Departamento de Engenharia Ambiental, pela convivência e experiências trocadas. Em especial, a Livia, Karla e Rodolfo pela amizade, companheirismo e apoio.

Às técnicas do laboratório Juliana e Lorena, por todo auxílio e suporte.

À Universidade Federal de Lavras e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (PPGEAMB).

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) e à Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo apoio financeiro concedido para a realização do presente trabalho.

E a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, muito obrigada!

RESUMO

O fósforo (P), apesar de ser um nutriente essencial para o crescimento das plantas, quando em excesso em ambientes aquáticos pode acarretar a eutrofização. Assim, a sua remoção de efluentes líquidos é fundamental para prevenir a contaminação de corpos hídricos. Enquanto os processos convencionais de tratamento de efluentes, normalmente, são pouco eficientes na remoção de fósforo, os biocarvões têm se mostrado muito promissores na remoção deste poluente, especialmente quando modificado quimicamente para aumentar a performance de adsorção. Deste modo, este trabalho teve como objetivo a produção de um compósito de biocarvão a partir de casca de café, modificada com compostos de magnésio e ferro, e sua aplicação no pós-tratamento de efluentes de abatedouro de suínos para remoção de fósforo. A performance do compósito foi comparada com o biocarvão não modificado (BC) e com a mistura de compostos de Mg e Fe (M-Mg/Fe). As condições de pirólise para o preparo dos materiais foram tempo de residência de 2 horas a 480°C, com taxa de aquecimento inicial de 22,8°C min⁻¹. Para caracterização dos materiais foram realizadas análises de rendimento, pH, ponto de carga zero (PCZ), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Foram realizados estudos de adsorção de fósforo pelos materiais utilizando solução sintética, avaliando-se o efeito do pH, força iônica, bem como aspectos cinéticos e de equilíbrio de adsorção. A adsorção de fosfato em efluente de abatedouro foi avaliada pelo teste de dosagem do adsorvente e ensaios de cinética de adsorção. Pela análise morfológica, o BC apresentou superfície muito irregular e com esfoliações e poros, enquanto BC-Mg/Fe apresentou uma estrutura rugosa, com a presença de canaletas e depósitos superficiais amorfos. A M-Mg/Fe mostrou a formação de fases cúbicas e camadas sobrepostas. O teste de efeito de pH evidenciou que o BC tem baixa capacidade de adsorção de fosfato, com a maior eficiência observada de 15,7% (pH 12,0), enquanto para BC-Mg/Fe e M-Mg/Fe obtiveram-se 99,3 e 98,8% de eficiência de adsorção, respectivamente, em pH 2,0 e 7,0. A presença de íons cloreto, no teste de força iônica, não influenciou a adsorção de fosfato pelo BC-Mg/Fe e M-Mg/Fe. O modelo de Elovich foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais de cinética para o BC-Mg/Fe e M-Mg/Fe, indicando que a quimissorção pode ser um importante mecanismo na remoção de fosfato por esses adsorventes. O equilíbrio de adsorção para esses materiais foi atingido, respectivamente, após 360 e 600 minutos. A isoterma de Sips foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais de BC-Mg/Fe, com capacidade máxima de adsorção ($q_{\text{máx}}$) estimada de 216,47 mg g⁻¹. Para a M-Mg/Fe, foi a isoterma de Redlich-Peterson, com $q_{\text{máx}}$ de 133,52 mg g⁻¹. Para os ensaios com efluente de abatedouro suíno, a dose de 4 g L⁻¹ de BC-Mg/Fe foi suficiente para remover 97,0% de fosfato presente no efluente, enquanto foram necessárias 6 g L⁻¹ de M-Mg/Fe para remover 96,7% do fosfato. O modelo de pseudo-segunda ordem apresentou um bom ajuste aos dados experimentais de BC-Mg/Fe no estudo com o efluente, enquanto para M-Mg/Fe foi o modelo de Elovich, corroborando que os mecanismos químicos podem ter sido importantes na adsorção de fosfato, sendo alcançado o equilíbrio de adsorção, respectivamente, em 240 e 600 minutos. Assim, a elevada capacidade adsorptiva de BC-Mg/Fe e eficiência de remoção de fosfato em efluentes, evidenciaram o potencial deste material para o pós-tratamento de efluentes.

Palavras-chave: hidróxido duplo lamelar, adsorção de fosfato, remoção de fosfato, tratamento terciário.

ABSTRACT

Phosphorus (P), despite being an essential nutrient for plant growth, when in excess in aquatic environments can lead to eutrophication. Thus, its removal from wastewater is essential to prevent contamination of water bodies. While conventional wastewater treatment processes are usually inefficient in removing phosphorus, biochars have shown to be very promising in removing this pollutant, especially when chemically modified to increase adsorption performance. Thus, this work aimed to produce a biochar composite from coffee husks, modified with magnesium and iron compounds, and its application in the post-treatment of swine slaughterhouse wastewater to remove phosphorus. The performance of the composite was compared with unmodified biochar (BC) and with a mixture of Mg and Fe compounds (M-Mg/Fe). The pyrolysis conditions for preparing the materials were a residence time of 2 hours at 480°C, with an initial heating rate of 22.8°C min⁻¹. For the characterization of the materials, analysis of yield, pH, point of zero charge (PCZ), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (DRX), scanning electron microscopy (SEM) and dispersive energy (EDS). Adsorption studies of the materials with synthetic phosphorus solution were carried out, evaluating the effect of pH, ionic strength, as well as adsorption kinetics and equilibrium studies. Phosphate adsorption in slaughterhouse wastewater was evaluated by adsorbent dosage test and adsorption kinetics assays. By morphological analysis, BC had a very irregular surface with exfoliation and pores, while BC-Mg/Fe had a rough structure, with the presence of channels and amorphous surface deposits. M-Mg/Fe showed the formation of cubic phases and overlapping layers. The pH effect test showed that BC has a low phosphate adsorption capacity, with the highest observed efficiency of 15.7% (pH 12.0), while BC-Mg/Fe and M-Mg/Fe obtained 99, 3 and 98.8% adsorption efficiency, respectively, at pH 2.0 and 7.0). The presence of chloride ions, in the ionic strength test, did not influence the phosphate adsorption by BC-Mg/Fe and M-Mg/Fe (removals ≥ 99.0%). The Elovich model best fitted the experimental data for BC-Mg/Fe and M-Mg/Fe, indicating that chemisorption may be an important mechanism in the removal of phosphate by these adsorbents. The adsorption equilibrium for these materials was reached, respectively, after 360 and 600 minutes. The Sips isotherm best fitted the experimental BC-Mg/Fe data, with an estimated maximum adsorption capacity (q_{\max}) of 216.47 mg g⁻¹. For M-Mg/Fe, it was the Redlich-Peterson isotherm, with q_{\max} of 133.52 mg g⁻¹. For the tests with swine slaughterhouse wastewater, the dose of 4 g L⁻¹ of BC-Mg/Fe was enough to remove 97.0% of phosphate present in the effluent, while 6 g L⁻¹ of M-Mg/ Fe to remove 96.7% of the phosphate. The pseudo-second order model presented a good fit to the experimental data of BC-Mg/Fe with the effluent, while for M-Mg/Fe it was the Elovich model, corroborating that the chemical mechanisms may have been important in the phosphate adsorption, adsorption equilibrium being reached, respectively, in 240 and 600 minutes. Thus, the high adsorptive capacity of BC-Mg/Fe and the efficiency of phosphate removal in effluents evidenced the great potential of this material for post-treatment of effluents.

Keywords: lamellar double hydroxide, phosphate adsorption, phosphate removal, tertiary treatment.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Representação esquemática da estrutura de um hidróxido duplo lamelar (HDL)..... 21
- Figura 2 - Biocarvão de casca de café modificado com hidróxidos duplos de magnésio e ferro, produzido em temperatura de pirólise à 550°C – BC1-550 (A) e 480 °C – BC1-480 (B)..... 37
- Figura 3 - Eficiências de remoção de fosfato em meio aquosos para diferentes concentrações iniciais (C_i), para adsorventes produzidos pela pirólise das cascas de café modificadas em três proporções distintas de sais de magnésio e ferro, obtidos em 550°C (BCM1-550, BCM2-550 e BCM3-550)..... 37
- Figura 4 - Eficiências de remoção de fosfato em solução, em função da concentração inicial (C_i), por biocarvão de casca de café modificado em três diferentes temperaturas de pirólise (BCM1-550, BCM1-480 e BCM1-400). 39
- Figura 5 – Análise de difratometria de raios para o biocarvão não modificado (BC), biocarvão modificado (BC-Mg/Fe) e mistura de compostos de magnésio e ferro (M-Mg/Fe)..... 41
- Figura 6 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura do biocarvão não modificado (BC) (A e B), biocarvão modificado (BC-Mg/Fe) (C e D) e M-Mg/Fe (E e F)..... 43
- Figura 7 - Composição química dos materiais adsorventes obtidas por análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). (A) biocarvão (BC); (B) biocarvão modificado com magnésio e ferro BC-Mg/Fe, e (C) mistura de compostos de magnésio e ferro (M-Mg/Fe)..... 45
- Figura 8 - Mapas elementares do oxigênio (O), magnésio (Mg), ferro (Fe) e cloro (Cl) para BC (A), BC/Mg-Fe (B) e M-Mg/Fe (C)..... 46
- Figura 9 - Análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier para o biocarvão não modificado (BC), biocarvão modificado (BC-Mg/Fe) e mistura compostos de magnésio e ferro (M-Mg/Fe)..... 48
- Figura 10 - Efeito do pH inicial sobre a adsorção de fosfato em solução aquosa para os diferentes adsorventes. Dosagem de adsorvente: 4 g L⁻¹; concentração inicial de fosfato: 100 mg L⁻¹; taxa de agitação: 70 rpm. 50
- Figura 11 - Resultado do teste de força iônica para BC-Mg/Fe e M-Mg/Fe. Dosagem de adsorvente: 4 g L⁻¹; concentração inicial de fosfato: 100 mg L⁻¹; pH: 7,00; taxa de agitação: 70 rpm. 53
- Figura 12 - Cinética de adsorção de fosfato em solução aquosa por biocarvão modificado (BC-Mg/Fe) e mistura de compostos de magnésio e ferro (M-Mg/Fe)..... 56

| | |
|--|----|
| Figura 13 - Cinética de adsorção e ajuste aos modelos de pseudoprimeira ordem, segunda ordem e Elovich para BC-Mg/Fe. | 58 |
| Figura 14 - Cinética de adsorção e ajuste aos modelos de pseudoprimeira ordem, segunda ordem e Elovich para M-Mg/Fe. | 58 |
| Figura 15 - Ajuste do modelo de difusão intrapartícula aos dados experimentais de BC-Mg/Fe. | 59 |
| Figura 16 - Ajuste do modelo de difusão intrapartícula aos dados experimentais de M-Mg/Fe. | 59 |
| Figura 17 - Isoterma de adsorção e ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson aos dados obtidos para a remoção de fosfato pelo biocarvão modificado (BC-Mg/Fe). | 65 |
| Figura 18 - Isoterma de adsorção e ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson aos dados obtidos para a remoção de fosfato pela mistura de compostos de magnésio e ferro (M-Mg/Fe). | 65 |
| Figura 19 - Capacidade de adsorção (Q_e) e eficiência de remoção de fosfato, em função da dose de BC-Mg/Fe e M-Mg/Fe. | 70 |
| Figura 20 - Cinética de adsorção de fósforo em efluente de abatedouro de suínos e ajuste dos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich para BC-Mg/Fe. | 73 |
| Figura 21 - Cinética de adsorção de fósforo em efluente de abatedouro de suínos e ajuste dos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich para M-Mg/Fe. | 74 |
| Figura 22 - Ajuste do modelo de difusão intrapartícula aos dados experimentais de adsorção de fosfato de efluente de abatedouro de suínos para BC-Mg/Fe. | 74 |
| Figura 23 - Ajuste do modelo de difusão intrapartícula aos dados experimentais de adsorção de fosfato de efluente de abatedouro de suínos para M-Mg/Fe. | 75 |
| Figura 24 - Análise de difratometria de raios X para o biocarvão modificado (BC-Mg/Fe) e M-Mg/Fe após adsorção de fosfato em solução sintética. | 77 |
| Figura 25 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura do BC-Mg/Fe (A, C e E) e M-Mg/Fe (B, D e F) após ensaio de adsorção de fósforo em solução de fósforo sintética. | 79 |

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 – Caracterização do efluente de abatedouro de suínos pré-tratado em grade, desarenador e peneira, e saída da ETE, após lagoas de estabilização e de polimento..... 35
- Tabela 2 - Rendimento gravimétrico, pH e PCZ do biocarvão não modificado (BC), biocarvão modificado (BC-Mg/Fe) e mistura de compostos de magnésio e ferro (M-Mg/Fe)..... 40
- Tabela 3 - Concentração de fosfato (Ct), eficiência de remoção e capacidade de adsorção de fosfato (Qt) em função do tempo de contato, para ensaio cinético com soluções aquosas de fósforo e biocarvão modificado (BC-Mg/Fe) e mistura de compostos de magnésio e ferro (M-Mg/Fe). Dosagem de adsorvente: 4 g L⁻¹; concentração inicial: 100 mg L⁻¹; pH: 7,00; taxa de agitação: 70 rpm. 55
- Tabela 4 - Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem (PPO), pseudo-segunda ordem (PSO), Elovich e difusão intrapartícula ajustados aos dados experimentais de adsorção por BC-Mg/Fe e M-Mg/Fe..... 60
- Tabela 5 - Concentração inicial (Ci) e remanescente de fosfato (Ce), eficiência de remoção e capacidade de adsorção de fosfato (Qe), para isoterma de adsorção de fosfato em biocarvão modificado (BC-Mg/Fe) e mistura de compostos de magnésio e ferro (M-Mg/Fe). Dosagem de adsorvente: 4 g L⁻¹; pH: 7,00; taxa de agitação: 70 rpm..... 63
- Tabela 6 - Parâmetros das isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson ajustadas aos dados experimentais obtidos para a remoção de fosfato pelos adsorventes BC-Mg/Fe e M-Mg/Fe. 66
- Tabela 7 - Concentração de fosfato (Ct), eficiência de remoção e quantidade adsorvida de fósforo (Qt) em função do tempo de contato, para ensaio cinético em efluente de abatedouro de suínos com BC-Mg/Fe e M-Mg/Fe. Dosagem de adsorvente: 4 g L⁻¹; concentração inicial de fosfato: 21,18 mg L⁻¹; pH natural: 7,74; taxa de agitação: 70 rpm. 72

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 14 |
| 2 | OBJETIVOS | 15 |
| | 2.1 Objetivo Geral | 15 |
| | 2.2 Objetivos Específicos | 16 |
| 3 | REFERENCIAL TEÓRICO | 16 |
| | 3.1 Fósforo e aspectos ambientais relevantes das atividades de abatedouro..... | 16 |
| | 3.2 Uso de materiais adsorventes para o tratamento de efluentes | 18 |
| | 3.2.1 Emprego de biocarvões modificados com compostos derivados de Mg e Fe | 19 |
| | 3.2.2 Fatores que influenciam a adsorção de P | 22 |
| | 3.5 Estudos cinéticos e de isotermas de adsorção | 24 |
| 4 | MATERIAL E MÉTODOS | 28 |
| | 4.1 Produção dos materiais adsorventes | 28 |
| | 4.2 Caracterização dos materiais | 29 |
| | 4.4 Ensaios de adsorção com soluções sintéticas de fósforo | 31 |
| | 4.4.1 Efeito do pH | 32 |
| | 4.4.2 Efeito da força iônica | 32 |
| | 4.4.3 Cinética de adsorção | 33 |
| | 4.4.4 Isoterma de adsorção | 33 |
| | 4.4 Ensaios de adsorção com efluente de abatedouro de suínos..... | 34 |
| | 4.4.1 Teste de dose do adsorvente..... | 35 |
| | 4.4.2 Cinética de adsorção | 36 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 36 |
| | 5.1 Determinação da condição de produção do BC-Mg/Fe | 36 |
| | 5.2 Caracterização dos materiais produzidos | 39 |
| | 5.2.1 Rendimento, ponto de carga zero e potencial hidrogeniônico | 39 |
| | 5.2.2 Difractometria de raios X (DRX)..... | 41 |
| | 5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) | 42 |
| | 5.2.4 Análise de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). 47 | |
| | 5.3 Ensaios de adsorção em soluções sintéticas..... | 49 |
| | 5.3.1 Efeito do pH sobre a adsorção de espécies de P..... | 49 |
| | 5.3.2 Efeito da força iônica do meio sobre a adsorção de espécies de P..... | 52 |
| | 5.3.2 Cinética de adsorção | 54 |
| | 5.3.3 Isoterma de adsorção | 62 |
| | 5.4 Ensaios de adsorção com efluente de abatedouro de suínos..... | 69 |

| | | |
|-------|---|----|
| 5.4.1 | Teste de dose dos adsorventes | 70 |
| 5.5.2 | Cinética de adsorção | 71 |
| 5.5 | Avaliação dos mecanismos de adsorção de fosfato | 77 |
| 6 | CONCLUSÃO | 86 |
| 7 | REFERÊNCIAS | 87 |

1 INTRODUÇÃO

Os efluentes líquidos, quando lançados em corpos hídricos receptores sem o devido tratamento prévio, além de poderem agravar a incidência de doenças de veiculação hídrica, comprometem a qualidade da água e, conseqüentemente, da vida aquática. Algumas tipologias de efluente, como de abatedouros, podem conter ainda elevada concentração de nutrientes (N e P) que, por sua vez, acarretam a eutrofização destes corpos d'água e o desequilíbrio no meio. Normalmente, por ser um elemento limitante ao crescimento das plantas, o fósforo é um dos principais propulsores da eutrofização.

A eutrofização compromete a vida da biota aquática e os usos a que se destina essa água, uma vez que, pode reduzir a penetração de luz no corpo d'água, em virtude da floração de algas; causar mortandade de peixes, em estágios mais avançados, pela redução ou esgotamento do oxigênio dissolvido quando da degradação de matéria algal morta; alterar cor, sabor e odor da água; gerar subprodutos tóxicos, como as cianotoxinas e, ainda, uma maior dificuldade e elevação nos custos de tratamento da água.

Os tratamentos biológicos convencionais de efluentes geralmente atingem eficiência satisfatória para remoção de matéria orgânica, mas são pouco eficientes na remoção de fósforo. Assim, para remoção de nutrientes, patógenos e compostos recalcitrantes em efluentes, como a matéria orgânica persistente, cor, metais potencialmente tóxicos, dentre outros, é necessário um pós-tratamento ou tratamento terciário. Todavia, a inclusão desta etapa na planta de estações de tratamento de esgoto (ETEs) pode tornar o sistema consideravelmente mais oneroso.

Apesar de todos os inconvenientes provocados pelo excesso de fósforo em efluentes, o mesmo pode ser aproveitado na ciclagem de nutrientes. Assim, removê-lo para reaproveitá-lo, torna-se uma meta estratégica a ser alcançada. Para isso, os processos de adsorção têm sido estudados (HU, et al., 2019).

Adsorventes são materiais que podem ser eficientes para remoção de microcontaminantes devido a sua elevada área superficial e química de superfície modulável. O carvão ativado mineral, por exemplo, é um dos mais comumente utilizado em estações de tratamento de água e esgoto para a remoção de compostos recalcitrantes. No entanto, o elevado custo pode limitar o seu emprego, e buscar alternativas para remoção destes compostos, que permitam elevada eficiência e menor custo, se torna crucial.

Assim, a produção e utilização de adsorventes modificados, como o biocarvão, tendo como base a ativação química de carvão vegetal a partir de resíduos agroindustriais, como

casca de coco, palha de arroz, casca de cacau, fibras de bambu, casca de laranja, dentre outros, podem ser alternativas muito promissoras no tratamento avançado de efluentes e, têm sido alvo de pesquisas, pelo menor custo e perspectiva sustentável, visto a possibilidade de reaproveitamento dos subprodutos como fertilizantes. Kopecný *et al.* (2020) comprovaram que a adsorção de fósforo de efluente em biocarvão e sua aplicação no solo é um método de reciclagem do fósforo, que permite às plantas acessar suas frações mais facilmente.

A modificação química dos adsorventes melhora o seu desempenho, uma vez que pode aumentar sua área superficial, porosidade e funcionalidade. A utilização de metais na modificação do biocarvão, por exemplo, melhora a capacidade de adsorção de compostos aniônicos. Estudos recentes têm demonstrado que a utilização de óxidos e/ou hidróxidos metálicos em dupla camada pode apresentar capacidade superior na adsorção de poluentes, como fosfatos. Alhujaily *et al.* (2021) verificaram que o biocarvão impregnado com óxidos bimetálicos de Mg-Fe apresentou alta eficiência na remoção de fosfato, com a capacidade máxima de adsorção de 247 mg g⁻¹, além de se mostrar um biocarvão com excelente potencial de renovação e reutilização em novos processos de adsorção.

Neste contexto, e considerando que o Brasil é um importante produtor de café e, conseqüentemente, gera uma grande quantidade de resíduos de cascas do fruto, buscar alternativas para o reaproveitamento destes resíduos e ao mesmo tempo proporcionar a produção de um adsorvente de baixo custo para remoção de fósforo em efluentes, torna-se uma alternativa promissora. Até o momento, poucas pesquisas têm sido conduzidas para produção de biocarvão a partir de cascas de café para remoção de fósforo em meios aquosos, não havendo trabalhos na literatura que tenham produzido biocarvões de casca de café modificados com magnésio e ferro para esta finalidade, fatos estes que motivaram o desenvolvimento deste trabalho.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Esta pesquisa teve como objetivo a produção de biocarvão a partir de casca de café, modificada com sais de Mg e Fe, visando a avaliar o seu desempenho na remoção de fósforo em soluções sintéticas e no pós-tratamento de efluentes de abatedouro.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos traçados para o trabalho foram:

- Avaliar e comparar a remoção de fósforo disponível em solução aquosa por três adsorventes: biocarvão de casca de café não modificada (BC), compósito de biocarvão da casca de café modificada com compostos de magnésio e ferro (BC-Mg/Fe) e uma mistura de compostos de magnésio e ferro (M-Mg/Fe);
- Aplicar o(s) adsorvente(s) com melhor desempenho na remoção de espécies de fósforo em soluções sintéticas e em efluente de abatedouro submetido ao tratamento secundário;
- Caracterizar a estrutura dos adsorventes produzidos e dos adsorventes carregados com fósforo (após ensaios de adsorção);
- Investigar os principais mecanismos envolvidos na remoção de fósforo pelos adsorventes.
- Realizar ensaios cinéticos e de equilíbrio de adsorção com os materiais produzidos.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Fósforo e aspectos ambientais relevantes das atividades de abatedouro

O fósforo (P) entra no ambiente aquático por diversas fontes (pontuais e difusas) que incluem, principalmente, efluentes domésticos e industriais, atividades agrícolas por meio do uso excessivo de fertilizantes químicos, atividades de mineração e descarte de esterco de animais (NOBAHARAN *et al.*, 2021). E pode ser encontrado nos corpos d'água nas formas de ortofosfatos, polifosfatos e fósforo orgânico, no entanto, se encontra principalmente na forma de íons ortofosfato (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}) nestes ambientes e em efluentes, sendo o ortofosfato uma forma essencial e disponível aos organismos (VIKRANT, *et al.*, 2018; NOBAHARAN *et al.*, 2021).

Em diferentes atividades agroindustriais, como na criação de suínos e abatedouros, os principais aspectos e impactos ambientais devem-se ao elevado consumo de água, à geração de efluentes líquidos com alta carga poluidora, principalmente orgânica e de nutrientes, grande geração de resíduos sólidos, além do elevado consumo de energia (PACHECO; YAMANAKA, 2008; RAHAMN *et al.*, 2014; LEE; BAEK; KIM, 2018).

Os efluentes gerados em abatedouros de suínos caracterizam-se, principalmente, por: elevada carga orgânica, em virtude da presença de sangue, gordura, esterco, conteúdo estomacal e intestinal não-digerido; elevado conteúdo de gordura; variações no pH devido ao uso de agentes de limpeza ácidos e básicos; elevadas concentrações de nitrogênio, fósforo e sais e variações na temperatura (uso de água quente e fria) (PACHECO; YAMANAKA, 2008; GERBER *et al.*, 2017; LIMA *et al.*, 2020).

Assim, os efluentes líquidos gerados nessa tipologia são importantes fontes de cargas poluidoras de fósforo, e com o crescente desenvolvimento do setor de carnes suínas (CONAB, 2020; MAPA, 2023), a geração destes efluentes, conseqüentemente, aumentam e os impactos ambientais decorrentes do não-tratamento ou tratamento inadequado dos mesmos também (FANG *et al.*, 2014). Deste modo, o seu descarte incorreto pode causar grande impacto na qualidade do corpo hídrico receptor e nos usos a que se destina essa água (RAHAMN *et al.*, 2014).

O fósforo e nitrogênio presentes nessas águas residuárias são nutrientes essenciais para o crescimento das plantas, por isso suas concentrações aquosas influenciam o estado trófico dos ecossistemas aquáticos. Entre esses dois elementos, o fósforo tem sido por muito tempo considerado elemento limitante ao crescimento das plantas e, conseqüentemente, o principal propulsor da eutrofização, em virtude de sua baixa disponibilidade natural (VON SPERLING, 2005; YAO *et al.*, 2013).

Para minimização dos impactos negativos do processo de eutrofização, os efluentes devem ser tratados antes da disposição no ambiente. A maioria dos tratamentos encontrados nas ETEs emprega unidades secundárias de tratamento, nas quais predominam mecanismos biológicos de remoção de poluentes com o objetivo principal de remover matéria orgânica e, eventualmente, nutrientes (VON SPERLING, 2005). No entanto, este tipo de tratamento é pouco eficiente para a remoção de fósforo presente em efluentes, sendo necessário um tratamento terciário ou avançado para a remoção satisfatória deste composto (ZHANG; WU; GU, 2015). Além disso, os métodos biológicos requerem cuidados específicos e um controle mais rigoroso (LI *et al.*, 2017; NOBAHARAN *et al.*, 2021).

Apesar dos inconvenientes causados pelo excesso de fósforo nos corpos d'água, o mesmo é essencial para o crescimento das plantas, cuja deficiência no solo pode restringir a produtividade das culturas (ZHANG *et al.*, 2016; CHRISTIANSEN *et al.*, 2020).

Vale destacar, que embora o fósforo seja considerado o 11º elemento mais abundante na superfície da terra (KOPECKÝ *et al.*, 2020), as reservas naturais de fósforo disponíveis são limitadas e estudos têm apontado um possível esgotamento das fontes naturais deste elemento

nos próximos anos, em virtude do crescimento exponencial do uso de fertilizantes à base de fosfato (VIKRANT *et al.*, 2018, MAROUŠEK *et al.*, 2020).

Não há exatamente um consenso em quanto tempo isso possa ocorrer, mas alguns autores estimam entre 50 (VIKRANT *et al.*, 2018), 60 (CIESLIK; KONIECZKA, 2017) e 100 anos (ZIN; KIM, 2021). A maioria de todos os depósitos de fósforo (P) conhecidos está localizada no Marrocos e cerca de 82% de todo o fósforo extraído é utilizado na agricultura, enquanto 7% são utilizados para a produção de alimento animal e 11% são usados na indústria e medicina (CIESLIK; KONIECZKA, 2017).

Assim, muitos estudos têm se concentrado no desenvolvimento de novas tecnologias para minimizar o processo de eutrofização e ao mesmo tempo enfrentar a situação global de escassez do fósforo, especialmente em áreas tropicais e subtropicais (FANG *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2016; VIKRANT *et al.*, 2018). Então, recuperar esses nutrientes para reaproveitá-los se torna uma excelente alternativa e métodos adicionais ao tratamento convencional, que sejam viáveis técnico e economicamente, devem ser investigados.

3.2 Uso de materiais adsorventes para o tratamento de efluentes

O uso de materiais adsorventes para remoção de contaminantes tem se mostrado uma tecnologia muito atrativa e eficaz pela possibilidade de alta taxa de adsorção e eficiência (inclusive em baixas concentrações do poluente), não geração de lodo e simplicidade de operação (LI *et al.*, 2017; ASERE *et al.*, 2019). O termo sorção engloba os mecanismos de absorção e adsorção. A absorção está relacionada ao processo de transferências de espécies químicas de uma fase para a outra. Já a adsorção corresponde à transferência de uma espécie química de uma fase para uma interface, estabelecendo nesta segunda uma concentração relativamente maior do que aquela que se estabelece nas fases em que a formam (SHIMIZU; MATUBAYASI, 2021).

A aplicação de diferentes sorventes para a remoção de fósforo, como carvão ativado, nanotubos de carbono, resinas de troca catiônica, zeólitas, atapulgita e escórias de aço, tem demonstrado que a adsorção pode ser uma alternativa eficiente na remoção deste poluente devido a sua alta seletividade e fácil operação (LI *et al.*, 2017; VIKRANT *et al.*, 2018; NOBAHARAN *et al.*, 2021). No entanto, algumas desvantagens de aspectos técnicos e econômicos podem ser observadas quanto a esses sorventes, como baixa possibilidade de reuso, necessidade de descarte cuidadoso após o uso e alto custo (VIKRANT *et al.*, 2018).

Deste modo, muitas pesquisas têm sido motivadas no intuito de desenvolver e aprimorar adsorventes que aliem alta eficiência, baixo custo, redução na geração de resíduos e nos impactos ao meio ambiente. Neste contexto, o biocarvão tem recebido atenção substancial na comunidade científica já que atende a essas premissas, deixando em evidência seu viés sustentável, ambiental e econômico.

3.2.1 Emprego de biocarvões modificados com compostos derivados de Mg e Fe

O biocarvão é um adsorvente que pode ser obtido a partir de vários materiais orgânicos, incluindo resíduos agrícolas e florestais, por meio da pirólise em um ambiente com limitação (ou ausência) de oxigênio (YAO *et al.*, 2013). Assim, a pirólise transforma a biomassa de resíduos orgânicos em biocarvão por meio do aquecimento, normalmente a temperaturas entre 300 e 650°C (GHODSZAD *et al.*, 2021).

Dentre os resíduos agrícolas que vêm sendo utilizados para este fim, podem ser citados: palha de milho, resíduo de madeira de pinho, casca de café, bagaço de cana-de-açúcar, sabugo de milho, casca de coco, grão de café moído e tronco de palmeira (CHINTALA *et al.*, 2014; RODRIGUES, 2019; KOPECKÝ *et al.*, 2020; ZIN; KIM, 2021).

Uma característica fundamental do biocarvão é a sua capacidade de adsorção, que tem levado à crescente aplicação deste adsorvente no tratamento de água e esgoto, aliado ao seu baixo custo, fácil disponibilidade e fabricação (MCLENNON *et al.*, 2020). Esta característica está associada a sua elevada área superficial específica, elevada microporosidade interna, carga superficial negativa, matriz de carbono estável e abundantes grupos funcionais (VIKRANT *et al.*, 2018; MCLENNON *et al.*, 2020).

Estudos têm apontado o biocarvão como um importante e eficaz adsorvente na remoção de uma ampla gama de poluentes em soluções aquosas, como o fósforo (HU *et al.*, 2019; ZIN; KIM, 2021), corantes têxteis (ENAIME *et al.*, 2020), metais pesados (MEDYNSKA-JURASZEK *et al.*, 2021), desreguladores endócrinos (RODRIGUES, 2019) e microplásticos (SIIPOLA *et al.*, 2020).

Apesar disso, a capacidade limitada ou insuficiente de alguns adsorventes para adsorver seletivamente determinados contaminantes em altas concentrações, pode se tornar um importante desafio para o seu emprego (MA *et al.*, 2014; AHMED *et al.*, 2016). Enquanto o biocarvão bruto tem excelente capacidade de adsorção de substâncias orgânicas, apresenta capacidade muito limitada para adsorver fosfato e ânions em geral, uma vez que em geral

apresenta carga superficial negativa nos valores de pH em que a remoção é geralmente realizada (LI *et al.*, 2017). Para solucionar este entrave, esses materiais podem passar por processos de modificação que melhorem as suas capacidades de adsorção.

O biocarvão modificado é obtido por meio de processos físicos e/ou químicos, que proporcionam aumento da área superficial, porosidade e funcionalidade (NOBAHARAN *et al.*, 2021). Assim, vários métodos de modificação, incluindo ativação a vapor, modificação química, impregnação e tratamento térmico são aplicados para melhorar seu desempenho. Com o processo de modificação, o biocarvão se torna um adsorvente eficaz para a remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos (AHMED *et al.*, 2016).

A impregnação da superfície do biocarvão com óxidos de metal, como óxidos de lantânio, magnésio, ferro e alumínio, melhora a sua capacidade adsorptiva (AHMED *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2017). Estudos têm evidenciado que o biocarvão impregnado com Mg tem alta capacidade de recuperação de nutrientes, em especial na remoção do fósforo (YAO *et al.*, 2013; FANG *et al.*, 2014; ZIN; KIM, 2021).

A utilização de óxidos bimetálicos na modificação de biocarvões também tem mostrado potencial na remoção de poluentes aniônicos (SASAI; NORIMATSU; MATSUMOTO, 2012; ASHEKUZZAMAN; JIANG, 2017; WAN *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2021). Liu *et al.* (2021) relataram elevada eficiência na remoção de fosfato de urina sintética (superior a 95%), numa ampla faixa de pH de 3 a 9, com capacidade máxima de adsorção estimada em 206,2 mg g⁻¹ utilizando biocarvão de palha de milho modificada com Mg e Fe, já o biocarvão não modificado apresentou capacidade de adsorção entre 6,7 e 22,4 mg g⁻¹. Os autores destacaram a capacidade de renovação do biocarvão, que mesmo após 5 ciclos de reutilização apresentou remoção mínima de 70% de fosfato, e ainda apontaram o potencial de sua aplicação no solo como fertilizante fosfatado.

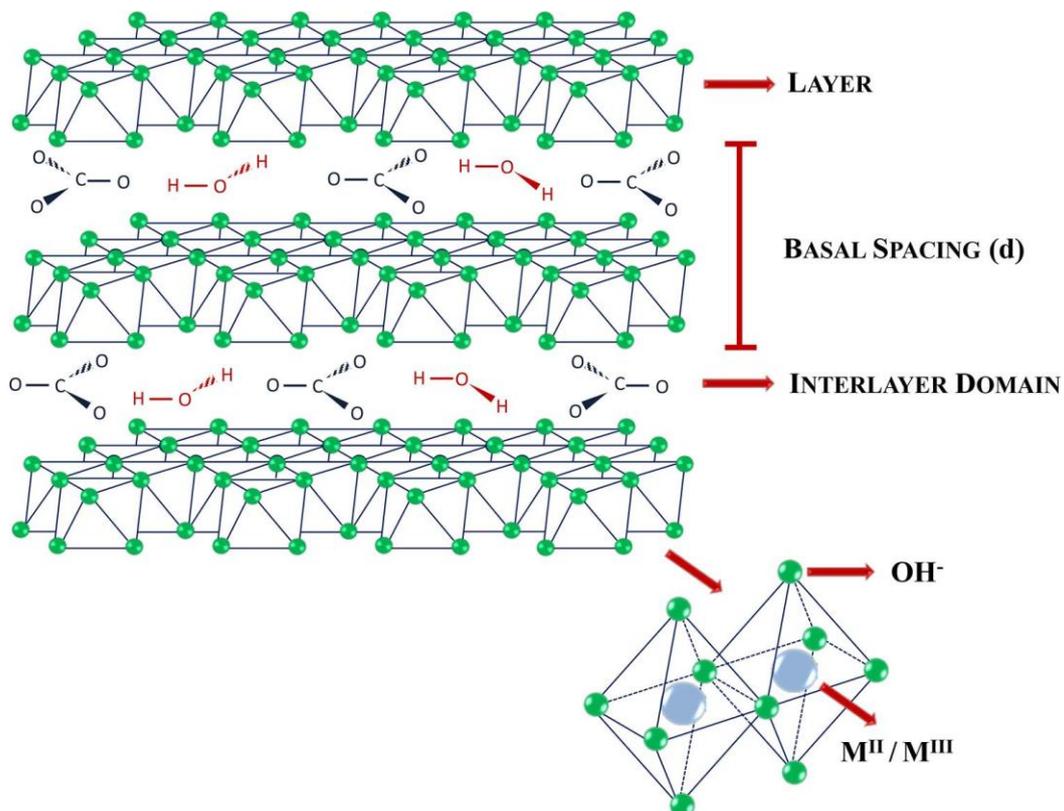
De acordo com Mclennon *et al.* (2020), a aplicação do biocarvão no solo melhora a qualidade do solo e, dentre outros benefícios, podem ser citados: elevação da capacidade de retenção de água no solo; redução da lixiviação de nutrientes aliado ao aumento de sua disponibilidade com liberação lenta; melhora na capacidade de troca catiônica; estimulação da atividade microbiana e; prevenção de erosão do solo.

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) também têm se tornado adsorventes potenciais para o tratamento de águas residuárias, além de serem fáceis e baratos de sintetizar em escala laboratorial e industrial, possuem uma estrutura em camadas sobrepostas, altas área de superfície específica e capacidade de troca aniônica, o que favorece a remoção de ânions, como o fosfato (ELMOUBARKI *et al.*, 2017; GUAN *et al.*, 2022). Além disso, esses

materiais são de considerável relevância geológica devido à sua capacidade de troca aniônica, que pode afetar a mobilidade de espécies químicas no meio ambiente (SIDERIS *et al.*, 2008). Em estudos recentes, HDLs têm sido aplicados ao solo para imobilizar o P em excesso, para posterior liberação lenta deste elemento no solo, melhorando a sua biodisponibilidade, além de controlar a sua perda e melhorar a fertilidade do solo (JIANG *et al.*, 2019; JIANG *et al.*, 2021).

Conceitualmente, os HDLs (Figura 1) são uma classe de argilas aniônicas nanoestruturadas bidimensionais e sua estrutura principal consiste em folhas do tipo brucita ($Mg(OH)_2$) carregadas positivamente e regiões intermediárias carregadas negativamente contendo ânions e moléculas de água (ELMOUBARKI *et al.*, 2017). A composição química geral do HDL é $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} (A^{z-})_{x/z} \cdot mH_2O$, onde M^{2+} e M^{3+} são cátions metálicos divalente e trivalente, respectivamente, na camada; x é a razão molar do cátion trivalente $[nM^{3+} / (nM^{2+} + nM^{3+})]$; A^{z-} é o ânion interlamelar com a carga z e m é a quantidade de água interlamelar (SIDERIS *et al.*, 2008).

Figura 1 – Representação esquemática da estrutura de um hidróxido duplo lamelar (HDL).



Fonte: Benício *et al.* (2015)

Embora exista um grande grupo de materiais com capacidade de troca catiônica, o número de sistemas com estruturas ou camadas carregadas positivamente é extremamente limitado (SIDERIS *et al.*, 2008). Os HDLs e compósitos biocarvão-HDL fazem parte deste grupo mais restrito, pois apresentam camadas de hidróxido de metal carregadas positivamente, nas quais os ânions (juntamente com a água) são estabilizados para compensar as cargas positivas da camada (WAN *et al.*, 2017). Muitas pesquisas têm mostrado que esses adsorventes podem adsorver alguns poluentes inorgânicos ou orgânicos através da troca com os ânions interlamelares. Por exemplo, o CO_3^{2-} é preferencialmente ligado e facilmente substituído por outros ânions, como o fosfato, pelo mecanismo de troca iônica (JIANG *et al.*, 2021).

Altas capacidades de adsorção de fosfato têm sido relatadas, especialmente, para compósitos biocarvão/HDL, como observado por Rahman *et al.* (2021) que obtiveram capacidade máxima de adsorção estimada pela isoterma de Langmuir de 241 mg g^{-1} para HDL Mg-Fe, enquanto para o compósito (biocarvão/HDL-Mg/Fe) foi de 1589 mg g^{-1} .

3.2.2 Fatores que influenciam a adsorção de P

De acordo com Dai *et al.* (2020), os dois principais aspectos que podem interferir na adsorção de P são as diferentes condições de preparo do adsorvente e a influência de fatores ambientais.

O efeito das condições de preparo na capacidade de adsorção do biocarvão está diretamente relacionado ao tipo de material adsorvente. No caso de biocarvões, por exemplo, essa relação se dá com as condições de pirólise e de modificação química do material (GUILHEN *et al.*, 2019). Já os fatores ambientais que afetam a adsorção do P são, principalmente, a dosagem do adsorvente, concentração de P inicial, pH do meio, área superficial, volume de poros do biocarvão, tempo de contato e a temperatura do processo (DAI *et al.*, 2020; TOMCZYK; SOKOLOWSKA; BOGUTA, 2020).

A natureza do material adsorvente interfere diretamente nas propriedades do biocarvão e em sua capacidade de adsorção; sob as mesmas condições de tratamento, por exemplo, diferentes biomassas podem produzir biocarvões que apresentam diferentes áreas superficiais específicas e grupos funcionais de superfície (ENAIME *et al.*, 2020).

Lee *et al.* (2013) compararam as características de diferentes biomassas de resíduos agrícolas (bagaço de cana-de-açúcar, casca de coco, palha de arroz, casca da amêndoa de palma e caule e casca de *Maesopsis eminii*) na produção de biocarvão em mesmas condições

de pirólise (com rampa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, mantido por 1h à 550°C). Os autores observaram uma grande variabilidade na área superficial específica entre as biomassas, sendo que os biocarvões derivados do bagaço de cana, casca da amêndoa e caule de *Maesopsis eminii* apresentaram elevada área superficial, acima de $190,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, enquanto a palha de arroz apresentou área superficial de $45,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, e as cascas de coco e *Maesopsis eminii* inferiores a $15,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

As condições de pirólise são fundamentais para determinação das características do adsorvente formado. A temperatura de pirólise afeta a capacidade de troca catiônica (CTC), o pH do biocarvão e o tempo do tratamento (NOBAHARAN *et al.*, 2021). Inicialmente, com o aumento da temperatura de pirólise geralmente há aumento da área superficial do biocarvão, devido à perda de material volátil que libera espaços na biomassa elevando sua porosidade (SIZMUR *et al.*, 2017). No entanto, em temperaturas muito elevadas, parte das estruturas porosas entra em colapso e os poros são bloqueados, o que pode provocar um efeito negativo, com diminuição dos sítios de adsorção (PAETHANOM; YOSHIKAWA, 2012; YIN *et al.*, 2017).

Banik *et al.* (2018) estudaram a influência do tipo de matéria-prima e da temperatura de pirólise em algumas propriedades do biocarvão, como a CTC e capacidade de troca aniônica (CTA) e verificaram que os biocarvões produzidos em temperaturas $\leq 500^{\circ}\text{C}$ apresentaram alta CTC e baixa CTA devido à predominância de carga superficial negativa decorrente de grupos funcionais carboxilato e fenolato. Por outro lado, biocarvões produzidos à temperaturas $\geq 700^{\circ}\text{C}$ apresentaram o comportamento inverso, diminuição da CTC e aumento da CTA, devido à predominância de carga superficial positiva de grupos oxônios (hidroxilas protonadas) em pontes não hidrolisáveis.

O biocarvão sem modificação, normalmente, tem um alto potencial zeta negativo, o que diminui sua capacidade para remoção de contaminantes com carga negativa (NOBAHARAN *et al.*, 2021). Assim, a modificação do biocarvão antes do processo de adsorção do P é muito importante para se obter maior eficiência, sendo que grande parte dos tratamentos é feita por impregnação com metais (MIN *et al.*, 2020). Além do tipo, a concentração do metal empregado também influencia a eficiência do processo.

A adsorção do P também sofre influência do pH da solução por diversos fatores, dentre eles, pelo pH_{PCZ} do biocarvão. Zhang *et al.* (2021) avaliaram o efeito do pH do meio na remoção de fosfato por biocarvão de lodo ativado modificado com Mg (MB) e modificado com Mg e Fe (MFB). Os autores verificaram que com o aumento do pH de 3,0 para 9,0, a eficiência de adsorção de fosfato em MB aumentou de 33,3 para 93,4% e depois diminuiu

ligeiramente para 83,0% quando o pH aumentou para 11, enquanto a eficiência de adsorção de fosfato para MFB diminuiu de 82,8 para 25,8% de pH 3,0 para pH 11. Considerando que o pH_{PCZ} de MB foi de 10,5 e do MFB, 9,5, em pH do meio acima do pH_{PCZ} as superfícies destes materiais estavam carregadas negativamente, o que desfavoreceu a interação eletrostática com íons fosfato e, conseqüentemente, reduziu sua adsorção em pH 11.

A área superficial, o volume dos poros do biocarvão, o tempo de contato e a temperatura também tem efeito na capacidade de adsorção (GUILHEN, 2018). Vale ressaltar, que embora a capacidade de adsorção do biocarvão tenda a aumentar com a elevação da área superficial e com a porosidade, nem sempre isso acontece. Em algumas situações a interação adsorbato com os grupos funcionais do adsorvente pode ser mais importante no processo do que propriamente a área superficial e a porosidade (XUE *et al.*, 2016).

3.5 Estudos cinéticos e de isotermas de adsorção

O estudo cinético avalia a quantidade do soluto adsorvida em função do tempo de contato. Na cinética de adsorção, considera-se que a quantidade adsorvida é crescente até atingir um patamar de adsorção, a partir do qual não há diferença significativa no aumento da eficiência, sendo o tempo gasto para atingir esse ponto denominado de tempo de equilíbrio (LIMOUSIN *et al.*, 2007).

Os modelos cinéticos mais usualmente empregados para análise da cinética de adsorção são o de Elovich, difusão intrapartícula, pseudoprimeira ordem e pseudo-segunda ordem, sendo estes últimos são denominados “pseudo” para diferenciar esses modelos que relacionam a capacidade de adsorção no sólido, com os modelos de cinética baseados na concentração da solução (HO *et al.*, 2006).

O modelo cinético de Elovich (Equação 1) descreve, geralmente, o mecanismo de quimiossorção. Este modelo se aplica a sistemas com superfícies de adsorção heterogêneas e está ligado a processos com velocidade de adsorção mais lenta (ELOVICH; ZAHBROVA, 1939). Este modelo é uma isoterma empírica usada para considerar o envolvimento de processos de dessorção.

$$S = \frac{1}{\beta} (\ln \alpha\beta) + \frac{1}{\beta} (\ln t) \quad (1)$$

em que: S é quantidade de adsorbato adsorvida na fase sólida (mg g^{-1}); α é taxa inicial de adsorção ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$); β é constante de dessorção de Elovich (mg g^{-1}) utilizada no tempo t (min).

No modelo de difusão intrapartícula (Equação 2), modelo cinético de Weber e Morris, derivado da Lei de Fick, a difusão do filme líquido acerca do adsorvente é considerada desprezível, enquanto a difusão intrapartícula é a única taxa que controla as etapas dos processos de adsorção (WEBER JR.; MORRIS, 1963),

$$S = K_d \sqrt{t} + C \quad (2)$$

sendo K_d o coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$) e C a constante relacionada com a resistência à difusão (mg g^{-1}).

Se a difusão intrapartícula for a única etapa dominante da taxa de adsorção, então a inclinação q_t versus $t^{0,5}$ será linear para todo o intervalo de tempo, com o valor de C igual a 0. No entanto, duas ou mais inclinações (multilinearidade) podem ocorrer em um processo de adsorção de várias etapas, indicando a difusão em poros de tamanhos distintos. E a última região representa a região de equilíbrio, quando a difusão intrapartícula começa a desacelerar devido aos baixos níveis de adsorbato no meio (WEBER JR.; MORRIS, 1963; BOLBOL; FEKRI; HEJAZI-MEHRIZI, 2019). Se a constante C for diferente de 0, então a resistência a adsorção pela difusão no filme líquido que solvata o adsorvente também é determinante para o mecanismo de adsorção.

O modelo de pseudoprimeira ordem (Equação 3), descrito por Lagergren em 1898, caracteriza a adsorção pela ocupação de um sítio ativo do adsorvente, neste modelo a velocidade de remoção do adsorbato no tempo é diretamente proporcional à diferença entre a concentração de saturação e o número de sítios ativos do adsorvente (HO, 2005). É frequentemente utilizado para reações reversíveis nas quais o equilíbrio é alcançado entre as fases sólida e líquida,

$$S = S_e (1 - e^{-K_1 \cdot t}) \quad (3)$$

em que S_e é quantidade adsorbato adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}) e K_1 é a constante de velocidade de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1}).

No modelo cinético de pseudo-segunda ordem (Equação 4), a adsorção do adsorbato ocorre por dois sítios ativos do adsorvente, neste modelo a velocidade de reação é dependente

da quantidade adsorvida do soluto no equilíbrio e da quantidade adsorvida na superfície do adsorvente (HO; MCKAY, 2004),

$$S = \frac{K_2 t S_e^2}{1 + K_2 t S_e} \quad (4)$$

em que K_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$).

As isotermas de adsorção são tipicamente usadas para descrever a quantidade adsorvida do soluto em função da sua concentração, em temperatura constante. A correlação entre os parâmetros dos modelos de adsorção e as propriedades do adsorvente simplifica o entendimento desse mecanismo e podem ajudar a descrever a interação entre adsorbato e adsorvente (WANG; GUO, 2020). Os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais usualmente empregados para descrever as isotermas de adsorção; no entanto, devido a algumas limitações de aplicação destes modelos, algumas isotermas híbridas que incorporam estes modelos, também são frequentemente estudadas, como a de Sips e Redlich-Peterson.

O modelo de Langmuir (Equação 5) parte da premissa que a superfície do sólido é uniforme e a adsorção ocorre nos sítios ativos com formação de uma monocamada, sendo que cada sítio ativo é ocupado por uma única partícula do adsorbato, e considera-se que a energia de adsorção é a mesma para todos os sítios ativos e não há interação entre sítios vizinhos (LANGMUIR, 1918),

$$S = \frac{q_{\text{máx}} K_L C_{\text{eq}}}{1 + C_{\text{eq}} K_L} \quad (5)$$

em que S é quantidade do soluto adsorvido pelo adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}); $q_{\text{máx}}$ é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); C_{eq} é a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1}) e K_L é a Constante de Langmuir (L g^{-1}).

A isoterma de Freundlich é um modelo empírico (Equação 6), aplicado a sistemas heterogêneos, que considera a adsorção como ocorrendo em múltiplas camadas e uma distribuição não uniforme da energia de adsorção ao longo dos sítios ativos; assim, os sítios mais energéticos e com maior afinidade são ocupados primeiro e no decorrer do processo as energias de adsorção vão diminuindo, até que o processo seja cessado (FREUNDLICH, 1906 apud GUILHEN, 2018),

$$S = K_F C_{\text{eq}}^{1/n} \quad (6)$$

em que S é a quantidade da espécie adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}); C_e é a concentração no equilíbrio (mg L^{-1}); K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{-1/n} \text{g}^{-1}$) e n é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície.

O modelo de Sips (Equação 7) é uma combinação das isothermas de Langmuir e Freundlich, deduzido para prever a heterogeneidade das isothermas de adsorção, bem como para contornar as limitações associadas ao aumento das concentrações da isoterma de Freundlich. Isso, por sua vez, leva à produção de uma expressão que possui um limite finito em alta concentração. Este modelo é válido para prever sistemas de adsorção heterogêneos e localizados, sem interações adsorvato-adsorvato. A isoterma de Sips não segue a Lei de Henry devido à redução ao modelo de Freundlich quando a concentração do adsorvato é baixa (FOO; HAMEED, 2010),

$$S = \frac{q_{\text{máx}} K_S C_{eq}^{\frac{1}{n_s}}}{1 + C_{eq}^{\frac{1}{n_s}} K_S} \quad (7)$$

em que S é a quantidade do soluto adsorvido pelo adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}); $q_{\text{máx}}$ é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); C_{eq} é a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1}); K_S é a constante da isoterma de Sips (L g^{-1}) e n_s é o fator de heterogeneidade do sistema.

A isoterma de Redlich-Peterson (Equação 8) também é um modelo híbrido das isothermas de Freundlich e Langmuir, que se aplica a sistemas homogêneos e heterogêneos por ser uma combinação de ambos os modelos, o mecanismo de adsorção não segue uma monocamada ideal. Como o numerador é do modelo de isoterma de Langmuir, em diluição infinita, ele pode se aproximar da região de Henry (REDLICH; PETERSON, 1959).

$$S = \frac{K_R C_{eq}}{1 + a_R C_{eq}^g} \quad (8)$$

em que S é a quantidade do soluto adsorvido pelo adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}); C_{eq} é a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1}); K_R é a constante da isoterma de Redlich-Peterson (L g^{-1}) e g é o expoente de Redlich-Peterson que está entre 0 e 1.

Em geral, todos os modelos cinéticos e de isoterma de adsorção aqui apresentados têm sido utilizados para descrever o processo cinético e de adsorção de fósforo em biocarvões modificados, os trabalhos têm evidenciado bons ajustes destes modelos aos dados

experimentais, com boa capacidade preditiva dos resultados obtidos (ASHEKUZZAMAN; JIANG *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2021; LIU *et al.*, 2021).

4 MATERIAL E MÉTODOS

A produção dos materiais adsorventes (biocarvão não modificado (BC), mistura de compostos de Mg e Fe (M-Mg/Fe) e compósito de biocarvão de casca de café modificada com compostos de Mg e Fe (BC-Mg/Fe)), bem como os ensaios de adsorção e caracterização do efluente de abatedouro foram conduzidos no Laboratório de Tratamento de Águas Residuárias e Reuso de Água do Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Lavras, Lavras-MG, localizado nas coordenadas geográficas de 21°14' latitude sul e 45°00' longitude oeste, e altitude média de 920 m.

4.1 Produção dos materiais adsorventes

Para a produção dos materiais BC e BC-Mg/Fe foram utilizadas cascas de café como biomassa, obtidas em uma fazenda de Nepomuceno/MG. As cascas de café foram lavadas com água destilada e secas em estufa ventilada à 60°C por 24 h, moídas em um moinho de facas tipo Willye (R-TE-650/1) e peneiradas em peneira de 80 e 100 mesh, sendo utilizado o material retido nesta última para todas as etapas de produção dos materiais.

O procedimento para a produção do biocarvão de casca de café modificada (BC-Mg/Fe) foi baseado na metodologia descrita por Liu *et al.* (2021), seguindo-se as seguintes etapas: a) 5 g da casca foram adicionadas a um béquer contendo 0,5 L de água deionizada; b) foram então adicionados X g de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ e Y g de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ao béquer; c) a mistura foi continuamente agitada e aquecida em agitador magnético, até atingir 60°C; d) em seguida, o pH da mistura foi ajustado lentamente até 10,0 pela adição de uma solução de Na_2CO_3 (2 mol L^{-1}) e NaOH (0,5 mol L^{-1}), em uma taxa de cerca de 2,7 mL min^{-1} . Após o ajuste do pH, a solução foi mantida sob agitação, a 60°C por 4 h; e) a mistura foi filtrada em filtro de papel qualitativo (porosidade de 3 μm e gramatura de 80 g m^{-2}) e lavada com água deionizada para retirada do excesso de íons; f) o material retido no filtro foi seco em estufa à 60°C por 24 h, em seguida, macerado e submetido à pirólise, com limitação de oxigênio, em forno mufla, com taxa de aquecimento média de 22,8°C min^{-1} , até alcançar Z°C, sendo mantido por 2 h nesta temperatura.

As massas X e Y dos sais $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, bem como a temperatura Z de pirólise foram estabelecidas por testes preliminares. Foram avaliadas as seguintes proporções mássicas de biomassa, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: i) 5 g de casca, 15,23 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 6,77 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; ii) 5 g de casca, 5,077 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 2,257 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e iii) 5 g de casca, 3,046 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 1,354 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Com cada uma dessas proporções a etapa f acima foi realizada para temperatura de pirólise de 550°C, sendo obtidos, respectivamente, os materiais denominados BCM1-550, BCM2-550 e BCM3-550. Em seguida, utilizando a proporção i, foram avaliadas também as temperaturas de pirólise de 400°C (BCM1-400) e 480°C (BCM1-480).

Para avaliar a eficiência e capacidade de adsorção dos biocarvões modificados produzidos, foram realizados ensaios de adsorção com soluções sintéticas de fosfato em concentrações iniciais de 100, 500 e 1000 mg L⁻¹, com dose de 10,00 g L⁻¹ de adsorvente, agitação a 70 rpm, em agitador tipo Wagner (TE-160/24), por 24 h e em temperatura ambiente. Após agitação, a mistura foi filtrada em filtro de papel qualitativo (porosidade de 3 µm e gramatura de 80 g m⁻²) e o sobrenadante analisado quanto à concentração de fosfato pelo método ácido ascórbico modificado 4500 P-E, em espectrofotômetro com leitura em 725 nm, e pH, por potenciometria (APHA; AWWA; WEF, 2005). A capacidade de adsorção e eficiência de remoção foram determinadas pelas Equações 9 e 10. A partir dos testes preliminares, foi adotada a mesma proporção de Mg e Fe utilizada por Liu *et al.* (2021) (proporção i) e temperatura de pirólise de 480°C para os demais experimentos.

O BC foi produzido seguindo todas as etapas descritas na produção do BC-Mg/Fe, com exceção da etapa “b”, ou seja, sem a adição dos sais de magnésio e ferro. Enquanto isso, o composto denominado M-Mg/Fe foi obtido por todas as etapas descritas, sem a presença das cascas de café, sendo formada apenas uma mistura de compostos de magnésio e ferro.

4.2 Caracterização dos materiais

Para caracterização dos materiais foram realizadas as seguintes análises: determinação do rendimento gravimétrico, potencial hidrogeniônico (pH); ponto de carga zero (PCZ); espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR); microscopia eletrônica de varredura (MEV); espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difratometria de raios X (DRX).

O rendimento gravimétrico dos adsorventes foi calculado, em porcentagem, pela razão entre a massa do adsorvente obtido (após pirólise) e a massa inicial do material, em base seca, que foi levada ao forno mufla.

O potencial hidrogeniônico (pH) foi determinado de acordo com a metodologia de Rajkovich *et al.* (2011), em que 1,000 g de cada adsorvente foi adicionada em tubos tipo Falcon com um volume de 20,00 mL de água deionizada e submetidos à agitação a 70 rpm por 1,5 h. Após agitação, o valor do pH foi determinado, por potenciometria, em medidor de pH digital de bancada (MS Tecnopon – mPA -210), previamente calibrado em soluções de calibração com pH 4,00 7,00 e 10,00. As análises foram realizadas em triplicata para cada material adsorvente.

O ponto de carga zero foi obtido conforme metodologia descrita por Guilhen (2018), com algumas adaptações. Em resumo, 0,05 g do adsorvente foi adicionado em 25,00 mL de solução aquosa de NaNO_3 0,100 mol L^{-1} , em tubos tipo Falcon, sob diferentes valores de pH inicial (3,0; 5,0; 7,0; 9,0; 10,0; 11,0; 12,0; 13,0) e o pH determinado após 24 h sob agitação a 70 rpm, em agitador tipo Wagner (TE-160/24). O ajuste de pH foi feito com soluções de NaOH 0,1 e 5,0 e HNO_3 0,1 e 1,0 mol L^{-1} . Os valores da diferença entre o pH inicial e final (ΔpH) foram plotados em um gráfico em função do pH inicial, sendo o pH PCZ calculado como o ponto que interceptou o eixo das abscissas ($\Delta\text{pH} = 0$). As análises foram realizadas em triplicata para cada material adsorvente e em cada condição analisada.

Para avaliação morfológica os materiais foram submetidos à análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a composição química e características micro-estruturais avaliadas pela espectroscopia de energia dispersiva (EDS), ambas foram obtidas utilizando um microscópio LEO EVO 40 XVP com sistemas de microanálise de raios X da Bruker, instalado no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural do Departamento de Fitopatologia da UFLA.

As análises para a identificação dos grupos funcionais foram realizadas por espectroscopia vibracional no infravermelho, na Central de Análise e Prospecção Química, do Departamento de Química da UFLA, empregando um espectrômetro FT-IR Varian 600-IR com transformada de Fourier (FTIR), com acessório GladiATR da Pike Technologies acoplado para medidas por reflectância total atenuada (ATR) a 45° com cristal de diamante. A faixa espectral analisada foi de 400 a 4000 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras.

A análise de cristalinidade e identificação de compostos químicos foi realizada por difratometria de raios X (DRX) no Laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal de São João del Rei, Campus Alto Paraopeba, Ouro Branco – MG, em um

equipamento modelo Miniflex 600 (Rigaku®) com tubo de Cu e filtro de Ni (radiação $\text{CuK}\alpha$ - $\lambda = 0,15406$ nm). A velocidade do goniômetro foi de 2° (2θ)/min, com variação do ângulo entre 5 e 80° (2θ).

As análises de FTIR, MEV, EDS e DRX foram realizadas para todos os materiais antes da adsorção. Para o BC-Mg/Fe e M-Mg/Fe, as análises também foram realizadas após a adsorção de fosfato. Os materiais coletados para análise após os ensaios de adsorção (utilizando solução sintética de fosfato de 1000 mg L^{-1} , dosagem de adsorvente de 4 g L^{-1} e tempo de contato de 24 h) foram lavados com água deionizada e secos a 60°C em estufa ventilada, para posterior análise.

4.4 Ensaios de adsorção com soluções sintéticas de fósforo

Para avaliar o processo de adsorção de fósforo pelos adsorventes produzidos, foram realizados testes de efeito de pH e força iônica sobre o processo de adsorção, bem como ensaios de cinética e equilíbrio (isotermas de adsorção). Para os ensaios, foi analisado o fósforo disponível (expresso na forma de fosfato, PO_4^{3-}), sendo as soluções sintéticas utilizadas preparadas a partir da dissolução de fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4) em água deionizada. Cabe destacar que todas as concentrações para espécies de fósforo envolvendo massa de adsorvato reportados neste trabalho são expressas como massa de PO_4^{3-} .

O ajuste de pH das soluções foi feito previamente aos ensaios de adsorção utilizando soluções de KOH $0,1$ e $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ e HCL $0,1$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. A dose de adsorvente utilizado foi de 4 g L^{-1} para todos os ensaios.

A quantidade adsorvida de P, expressa na forma de fosfato, e a eficiência de remoção foram calculadas pelas Equações 9 e 10, respectivamente:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m} \quad (9)$$

$$E (\%) = \frac{(C_0 - C_{eq})}{C_0} \times 100 \quad (10)$$

em que Q_e é a massa adsorvida de P (expressa como fosfato) por massa de adsorvente (mg g^{-1}); C_0 é a concentração inicial do soluto (mg L^{-1}); C_{eq} é a concentração do soluto em equilíbrio

(mg L^{-1}); m , a massa de adsorvente (g); V , o volume da solução (L) e E (%) é a eficiência de remoção de fosfato.

4.4.1 Efeito do pH

O teste de efeito de pH foi realizado com o intuito de avaliar a influência do pH inicial do meio no processo de adsorção. Para este teste foi utilizada uma solução sintética de 100 mg L^{-1} de fosfato, que teve seu pH ajustado, em medidor de pH digital de bancada (MS Tecnoyon – mPA -210), para diferentes valores, sendo estes: 2,0; 5,0; 7,0; 9,0; 10,0; 11,0 e 12,0. Os ensaios foram realizados em tubos tipo Falcon contendo $0,1600 \text{ g}$ do adsorvente, aos quais foram adicionados um volume de $40,00 \text{ mL}$ da solução de sintética, que foram mantidos sob agitação à 70 rpm , em agitador tipo Wagner (TE-160/24), por 6 h e em temperatura ambiente (temperatura inicial e final do sistema, respectivamente, $24,6 \pm 0,1^\circ\text{C}$ e $24,8 \pm 0,1^\circ\text{C}$), em triplicata para cada valor de pH inicial).

Após agitação, cada mistura foi filtrada em filtro de papel qualitativo (porosidade de $3 \mu\text{m}$ e gramatura de 80 g m^{-2}) e o sobrenadante analisado quanto à concentração de fosfato pelo método do ácido ascórbico modificado 4500 P-E, em espectrofotômetro a 725 nm , e quanto ao valor de pH, por potenciometria (APHA; AWWA; WEF, 2005). A quantidade adsorvida de fosfato e eficiência de remoção foram determinadas pelas Equações 9 e 10.

4.4.2 Efeito da força iônica

Para realização deste ensaio, foram preparadas soluções sintéticas de fosfato com concentração de 100 mg L^{-1} e NaCl em diferentes concentrações ($1,0$; $10,0$; $100,0$ ou $1.000,0 \text{ mmol L}^{-1}$) como eletrólito de fundo, que tiveram o pH inicial ajustado para $7,0$. Os ensaios foram realizados em tubos tipo Falcon contendo $0,1600 \text{ g}$ do adsorvente e um volume de $40,00 \text{ mL}$ das soluções preparadas. A mistura foi mantida sob agitação à 70 rpm , em agitador tipo Wagner (TE-160/24), por 24 h e em temperatura ambiente (temperatura inicial e final do líquido, respectivamente, $24,6^\circ\text{C}$ e $24,8^\circ\text{C}$). Os ensaios foram realizados em triplicata para cada condição avaliada.

Após agitação, cada mistura foi filtrada em filtro de papel qualitativo (porosidade de $3 \mu\text{m}$ e gramatura de 80 g m^{-2}) e o sobrenadante analisado quanto à concentração de fosfato pelo método ácido ascórbico modificado 4500 P-E, em espectrofotômetro a 725 nm , e quanto ao valor final de pH, por potenciometria (APHA; AWWA; WEF, 2005). A quantidade adsorvida de fosfato e eficiência de remoção foram determinadas pelas Equações 9 e 10.

4.4.3 Cinética de adsorção

O tempo para alcançar o equilíbrio de adsorção foi avaliado em estudos cinéticos. Para os ensaios de cinética, um volume de 40,00 mL de solução sintética de fosfato, com concentração de 100 mg L⁻¹ e pH inicial previamente ajustado para 7,0, foi adicionado em tubos tipo Falcon contendo 0,1600 g do adsorvente, que foram submetidos à agitação a 70 rpm, em agitador tipo Wagner (TE-160/24), em temperatura ambiente e diferentes tempos de contato. A concentração de fosfato foi determinada pela análise do sobrenadante, após agitação, para os tempos de 5; 15; 30; 60; 90; 120; 240; 360; 600; 1.440 e 2.880 minutos. Estes ensaios foram realizados em triplicata para cada tempo de contato.

O sobrenadante foi obtido após a mistura passar por filtro de papel qualitativo (porosidade de 3 µm e gramatura de 80 g m⁻²), e analisado quanto à concentração de fosfato pelo método ácido ascórbico modificado 4500 P-E, em espectrofotômetro a 725 nm, e valor final do pH, por potenciometria (APHA; AWWA; WEF, 2005). A quantidade adsorvida de fosfato e eficiência de remoção foram determinadas pelas Equações 9 e 10, sendo C_{eq} substituído pela concentração de fosfato em cada tempo t.

Para definir a modelagem cinética dos resultados obtidos, os modelos de Elovich, pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula foram ajustados aos dados, conforme as Equações 1 a 4. Os parâmetros de ajuste dos modelos foram obtidos por meio de rotina iterativa com a ferramenta “Solver” da planilha eletrônica do Excel®, de forma a reduzir a soma dos quadrados dos desvios entre os valores observados experimentalmente e os valores estimados pelos modelos (ERRSQ) (AL-GHOUTIDANA; DA'ANA, 2020).

4.4.4 Isoterma de adsorção

Para determinação da capacidade máxima de adsorção dos materiais foram realizados ensaios de isoterma de adsorção. Para a obtenção das isotermas, foram preparadas soluções sintéticas de fosfato em concentrações de 25; 75; 100; 250; 500; 750; 1.000; 1.500 e 2.000 mg L⁻¹, que tiveram o pH previamente ajustado para 7,0. Um volume de 40,00 mL de cada concentração, em triplicata, foi adicionado em tubos tipo Falcon contendo 0,1600 g do adsorvente, que foram submetidos à agitação a 70 rpm, em agitador tipo Wagner (TE-160/24), por 24 h e temperatura ambiente (temperatura inicial e final do líquido, respectivamente, 24,0 ±0,1°C e 22,0 ±0,1°C).

Após agitação, a mistura foi filtrada em filtro de papel qualitativo (porosidade de 3 μm e gramatura de 80 g m^{-2}) e o sobrenadante analisado quanto à concentração de fosfato, pelo método ácido ascórbico modificado 4500 P-E em espectrofotômetro a 725 nm e quanto ao pH final, por potenciometria (APHA; AWWA; WEF, 2005). A quantidade adsorvida de fosfato e eficiência de remoção foram determinadas pelas Equações 9 e 10.

Os resultados obtidos neste ensaio foram submetidos aos ajustes dos modelos de isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson (Equações 5 a 8). Os parâmetros foram ajustados por meio de rotina iterativa com a ferramenta “Solver” da planilha eletrônica do Excel®, de forma a reduzir a soma dos quadrados dos desvios entre os valores observados em experimento e os valores estimados pelos modelos (ERRSQ) (ALGHOUTIDANA; DA'ANA, 2020).

4.4 Ensaio de adsorção com efluente de abatedouro de suínos

O efluente do abatedouro de suínos foi coletado em uma agroindústria instalada no município de Lavras/MG. A caracterização do efluente foi realizada, em triplicata, quanto às seguintes variáveis: potencial hidrogeniônico (pH) e condutividade elétrica (CE), por potenciometria; demanda química de oxigênio (DQO), por colorimetria após refluxo fechado; sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF) e voláteis (STV), por gravimetria; teores de nitrogênio amoniacal ($N_{\text{amoniacal}}$) e NTK, pelo método microKjeldahl com destilação; fosfato e fósforo total (PT), por colorimetria pelo método ácido ascórbico modificado (APHA; AWWA; WEF, 2005); e de nitrato, pelo método do salicilato (YANG *et al.*, 1998).

A estação de tratamento de efluentes (ETE) do abatedouro é composta de tratamento preliminar, que possui gradeamento, desarenador e peneira; tratamento primário com flotação por ar dissolvido e adição de polímero; tratamento secundário, composto por lagoas de estabilização em série, sendo, lagoa aerada, lagoa anaeróbia, duas lagoas facultativas e cinco lagoas de polimento.

A caracterização do efluente pré-tratado (após o tratamento preliminar) e saída da estação de tratamento do abatedouro foi realizada para se conhecer as características do efluente típico dessa tipologia industrial. Os valores das variáveis caracterizadas são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Caracterização do efluente de abatedouro de suínos pré-tratado em grade, desarenador e peneira, e saída da ETE, após lagoas de estabilização e de polimento.

| Variáveis | Efluente pré-tratado | Efluente tratado |
|--|----------------------|------------------|
| pH | 7,3 | 7,7 |
| CE (dS m ⁻¹) | 18,61 | 2,12 |
| DQO (mg L ⁻¹) | 2.429 | 286 |
| Fosfato (mg L ⁻¹ de P-PO ₄ ³⁻) | 17,6 | 21,2 |
| PT (mg L ⁻¹) | 25,0 | 24,1 |
| Nitrato (mg L ⁻¹ N-NO ₃ ⁻) | 1,81 | 0,44 |
| N _{amoniaco} (mg L ⁻¹) | 3,50 | 32,0 |
| NTK (mg L ⁻¹) | 62,5 | 56,0 |
| ST (mg L ⁻¹) | 2.340 | 982 |
| STF (mg L ⁻¹) | 1.342 | 260 |
| STV (mg L ⁻¹) | 998 | 722 |

Fonte: Do autor (2022).

O efluente tratado, coletado na saída da estação de tratamento, foi utilizado nos ensaios de adsorção para pós-tratamento na remoção de fósforo disponível. A fim de avaliar o potencial de remoção de fosfato no efluente pelo BC-Mg/Fe, foram realizados testes de dose do adsorvente e cinética de adsorção.

4.4.1 Teste de dose do adsorvente

Para determinar a melhor dose de adsorvente a ser aplicada na adsorção de fosfato no efluente, foi realizado um teste com diferentes dosagens. Para este teste, foram adotadas as doses de 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0 e 8,0 g L⁻¹, para as quais foram adicionados aos tubos tipo Falcon, em triplicata, respectivamente, 0,020; 0,040; 0,080; 0,160; 0,240 e 0,320 g do adsorvente (BC-Mg/Fe). Então, um volume de 40,00 mL do efluente (sem qualquer tipo de tratamento) foi adicionado aos tubos, que foram submetidos à agitação a 70 rpm por 24 horas, em temperatura ambiente.

Após agitação, a mistura foi filtrada em filtro de papel qualitativo (porosidade de 3 µm e gramatura de 80 g m⁻²) e o sobrenadante analisado quanto à concentração de fosfato pelo método ácido ascórbico modificado 4500 P-E, em espectrofotômetro a 725 nm e pH final por potenciometria (APHA; AWWA; WEF, 2005). A quantidade adsorvida de fosfato e eficiência de remoção foram determinadas pelas Equações 8 e 9.

4.4.2 Cinética de adsorção

Para determinação do tempo de equilíbrio no processo de adsorção com efluente, para comparação com testes com solução, foram realizados ensaios de cinética de adsorção. Os ensaios de cinética foram conduzidos conforme descrito no item 4.3.3, substituindo-se a solução sintética pelo efluente em suas condições naturais, sem ajuste de pH, com o intuito de avaliar a adsorção do fosfato em condições mais próximas às encontradas em campo.

Para definir a modelagem cinética dos resultados obtidos, os dados experimentais também foram modelados pelas equações de Elovich, pseudoprimeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, conforme as Equações 1 a 4. Os parâmetros de ajuste dos modelos foram obtidos por meio de rotina iterativa com a ferramenta “Solver” da planilha eletrônica do Excel®, de forma a reduzir a soma dos quadrados dos desvios entre os valores observados em experimento e os valores estimados pelos modelos (ERRSQ) (ALGHOUTIDANA; DA'ANA, 2020).

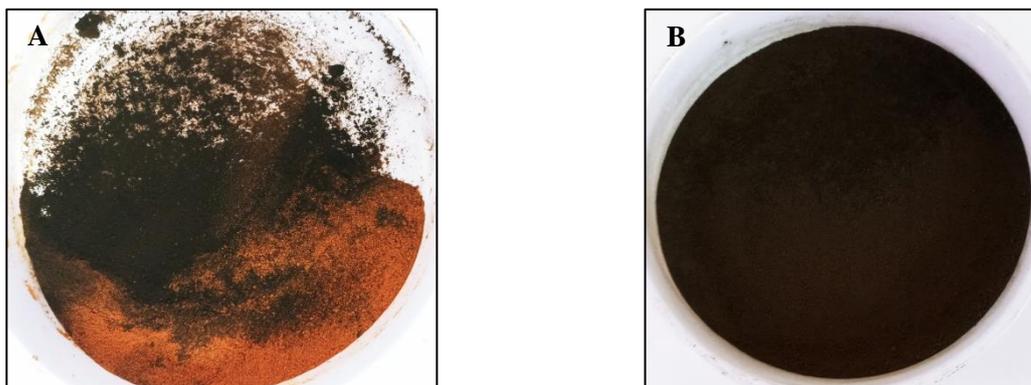
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Determinação da condição de produção do BC-Mg/Fe

Como detalhado na metodologia, foram realizados alguns testes preliminares com o intuito de obter as melhores condições para produção do biocarvão modificado BC-Mg/Fe. A necessidade de testar diferentes proporções de magnésio e ferro na etapa de modificação das cascas de café no processo de produção do material foi devido às dificuldades de incorporação/homogeneização do hidróxido duplo de magnésio e ferro para formação do compósito (BCM1-550) em temperatura de pirólise igual a 550°C.

Foram inicialmente testadas duas proporções menores dos metais, mantendo a temperatura de pirólise em 550°C, com reduções de três (BCM2-550) e cinco (BCM3-550) vezes nas proporções iniciais dos sais de magnésio e ferro em relação à massa de biomassa. Além da proporção, foram comparadas três temperaturas de pirólises diferentes (400°C, 480°C e 550°C), utilizando a maior proporção de magnésio e ferro na etapa de modificação, produzindo assim, os biocarvões modificados BCM1-400, BCM1-480 e BCM1-550. Considerando a incorporação dos metais na biomassa, o BCM1-550 visivelmente não incorporou boa parte dos hidróxidos duplos na biomassa pirolisada (coloração alaranjada na Figura 2A), enquanto o BCM1-480 apresentou melhor incorporação dos metais e aspecto mais homogêneo (Figura 2B), esperado para um compósito.

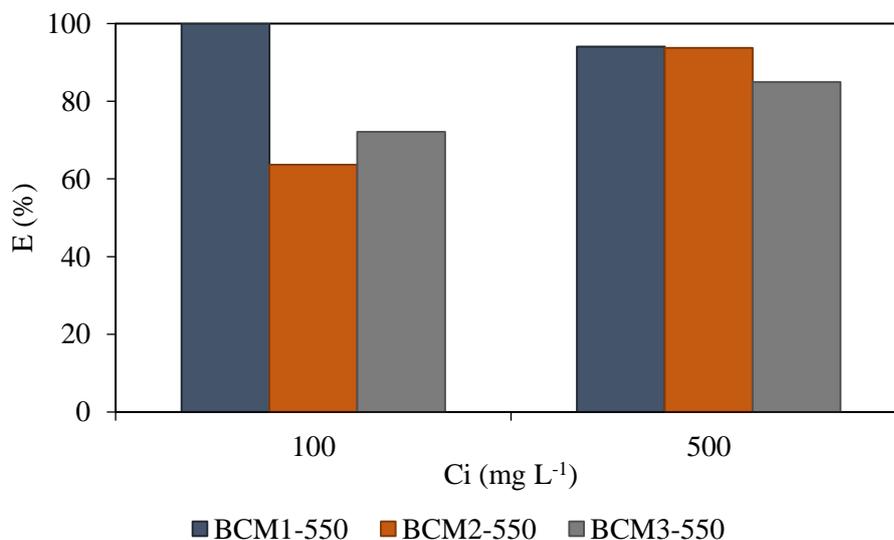
Figura 2 - Biocarvão de casca de café modificado com hidróxidos duplos de magnésio e ferro, produzido em temperatura de pirólise à 550°C – BC1-550 (A) e 480 °C – BC1-480 (B).



Fonte: Do Autor (2022).

Os resultados da adsorção de fosfato em solução sintética (100 e 500 mg L⁻¹) pelos adsorventes produzidos com as diferentes proporções de magnésio e ferro adotadas na etapa de modificação das cascas pode ser observado na Figura 3.

Figura 3 - Eficiências de remoção de fosfato em meio aquosos para diferentes concentrações iniciais (Ci), para adsorventes produzidos pela pirólise das cascas de café modificadas em três proporções distintas de sais de magnésio e ferro, obtidos em 550°C (BCM1-550, BCM2-550 e BCM3-550).



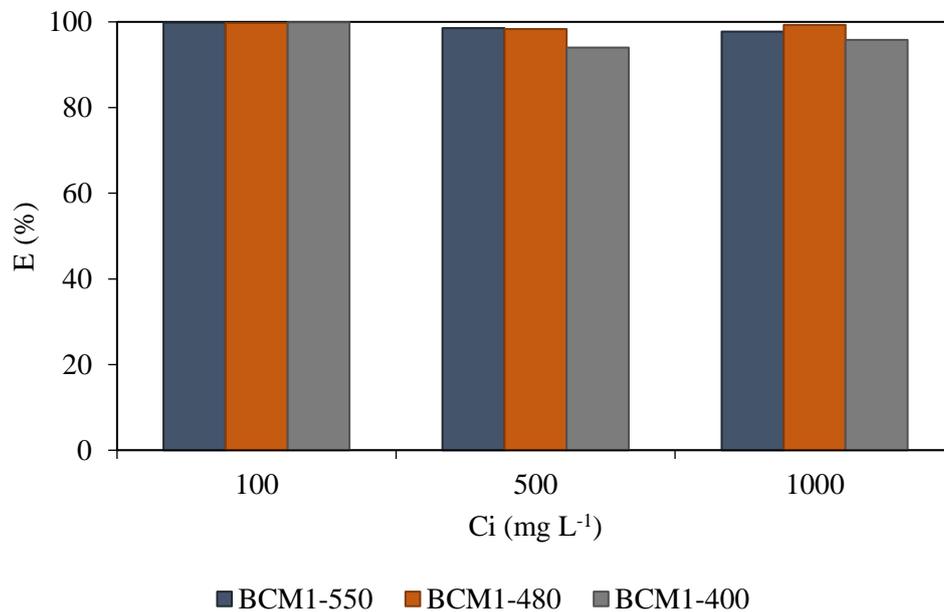
Fonte: Do autor (2022).

Comparando as proporções de magnésio e ferro avaliadas, foi possível verificar que as maiores eficiências e, conseqüentemente maiores quantidades adsorvidas de fosfato, foram obtidas para as cascas modificadas com a maior proporção dos metais (BCM1-550), sendo, respectivamente, 99,9% (10,44 mg g⁻¹) e 94,0% (53,67 mg g⁻¹) para as duas concentrações iniciais avaliadas de 100 e 500 mg L⁻¹. Os biocarvões obtidos pelas menores proporções, BCM2-550 e BCM3-550, obtiveram remoção de fosfato para as concentrações iniciais de 100 mg L⁻¹, respectivamente, de 63,7% (6,50 mg g⁻¹) e 72,1% (7,53 mg g⁻¹), e para 500 mg L⁻¹, de 93,7% (50,32 mg g⁻¹) e 84,9% (48,50 mg g⁻¹). Além da menor capacidade de adsorção verificada para BCM2-550 e BCM3-550, estes adsorventes também não apresentaram uma boa incorporação dos metais nas cascas de café.

Wan *et al.* (2017) também investigaram proporções distintas de metais em compósitos biocarvão/HDL de Mg-Fe e Mg-Al, avaliando percentuais de 25 e 40% desses hidróxidos duplos nos compósitos e, de maneira similar, observaram que os compósitos com maior proporção dos metais (40%) obtiveram melhores resultados para adsorção de fosfato. Li *et al.* (2021), avaliando a proporção mássica de Fe em relação a palha de milho (variando de 0 a 0,12) para produção de biocarvão modificado com Fe, também verificaram que a capacidade de adsorção de fósforo do biocarvão foi significativamente melhorada com a impregnação de Fe na biomassa, mas a partir da proporção de 0,06 de Fe, a melhora na capacidade de adsorção foi menos significativa.

Assim, em virtude dos resultados obtidos, manteve-se a maior proporção de magnésio e ferro avaliada, que foi a mesma utilizada no estudo de Liu *et al.* (2021), sendo então investigadas outras temperaturas de pirólise para obtenção de um compósito mais uniforme. Os resultados da eficiência de remoção de fosfato para os biocarvões produzidos à 550°C (BCM1-550), 480°C (BCM1-480) e 400°C (BCM1-400) estão apresentados na Figura 4.

Figura 4 - Eficiências de remoção de fosfato em solução, em função da concentração inicial (C_i), por biocarvão de casca de café modificado em três diferentes temperaturas de pirólise (BCM1-550, BCM1-480 e BCM1-400).



Fonte: Do autor (2022).

A temperatura de pirólise não teve efeito expressivo sobre a eficiência de remoção de fosfato pelos compósitos nas soluções de fosfato avaliadas, sendo obtidas eficiências superiores a 94,0% para todas as concentrações iniciais avaliadas, para os três adsorventes. Uma eficiência ligeiramente superior foi observada para BCM1-480, variando entre 98,4 e 99,8%.

Apesar de o BCM1-400 também ter mostrado, visualmente, boa homogeneidade na incorporação dos metais ao carvão (figura não apresentada), além de elevada eficiência para remoção do fosfato, possivelmente por alguma transformação isomórfica ou pirólise pouco eficiente das cascas de café a 400°C, as soluções de fosfato apresentaram coloração vermelho/alaranjada após o ensaio de adsorção, o que não é interessante para o processo de tratamento de efluentes. Deste modo, o biocarvão modificado produzido a 480°C foi escolhido para os demais testes, sendo denominado BC-Mg/Fe.

5.2 Caracterização dos materiais produzidos

5.2.1 Rendimento, ponto de carga zero e potencial hidrogeniônico

Como pode ser observado na Tabela 2, foi obtido um bom rendimento para os materiais adsorventes produzidos, superior a 37%. O resultado para o BC é condizente com o

rendimento típico de biocarvões obtidos por pirólise lenta, que é de cerca de 35% (TOMCZYK; SOKOŁOWSKA; BOGUTA, 2020). Esse menor rendimento do BC, comparado aos demais adsorventes, pode ser associado à maior perda de matéria volátil e, conseqüentemente de massa, presente na casca de café. Por outro lado, a porção de compostos inorgânicos (sais de magnésio e ferro) em M-Mg/Fe e BC-Mg/Fe proporcionou maior rendimento para estes materiais (BANIK *et al.*, 2018). Outro importante fator no rendimento de adsorventes é a temperatura de pirólise, cujo aumento tende a diminuir o rendimento dos materiais. Este fato foi observado por Meng e Wang (2020) com queda no rendimento de biocarvões de álamo, *switchgrass* e palha de trigo, com elevação da temperatura de pirólise de 300 para 700°C, passando o rendimento, respectivamente, de 35,74; 40,09 e 45,72% a 300°C para 21,2; 28,22 e 31,83% a 700°C.

Tabela 2 - Rendimento gravimétrico, pH e PCZ do biocarvão não modificado (BC), biocarvão modificado (BC-Mg/Fe) e mistura de compostos de magnésio e ferro (M-Mg/Fe).

| Adsorvente | Rendimento (%) | pH | pH _{PCZ} |
|------------|----------------|------|-------------------|
| BC | 37,1 | 10,3 | 10,0 |
| BC-Mg/Fe | 58,7 | 10,9 | 10,8 |
| M-Mg/Fe | 68,9 | 10,9 | 10,7 |

Fonte: Do autor (2022).

Avaliando o pH dos adsorventes, foram obtidos valores superiores a 10,0 o que confere a estes materiais um caráter alcalino, que geralmente é observado para biocarvões (TOMCZYK; SOKOŁOWSKA; BOGUTA, 2020). O pH mais elevado de BC-Mg/Fe e M-Mg/Fe (10,9) pode ser atribuído à presença de hidróxidos de Mg e Fe em sua composição, além da presença de carbonatos e conteúdo de álcalis inorgânicos que estão correlacionados positivamente com valores de pH em biocarvões e são uma das principais causas do pH alcalino (DING *et al.* 2014). O valor de pH obtido neste estudo para BC (10,0) foi próximo ao encontrado por Asfaw *et al.* (2019) de 10,1 para biocarvão de casca de café, produzido em condições de pirólise a 500 °C por 3 h.

Os valores de pH_{PCZ} para os materiais foram relativamente elevados, de 10,0; 10,8 e 10,7, respectivamente, para BC, BC-Mg/Fe e M-Mg/Fe. Isso indica que para uma ampla faixa de pH do meio ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$), a superfície destes adsorventes pode estar carregada positivamente, o que pode favorecer a interação com íons fosfato por atração eletrostática e, conseqüente, adsorção destas espécies (SUN *et al.*, 2022). Liu *et al.* (2021) relataram para o biocarvão de palha de milho não modificada um pH_{PCZ} de 8,9 e para o biocarvão modificado

com hidróxidos duplos de Mg-Fe de 10,7, sendo este bem próximo ao obtido para BC-Mg/Fe produzido neste trabalho.

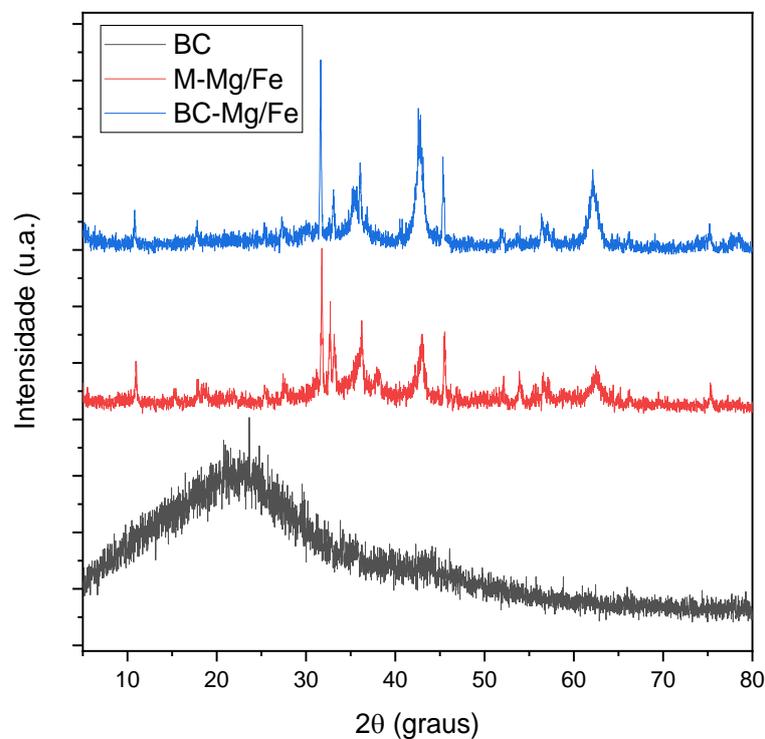
Valores mais baixos também foram relatados na literatura, como no estudo de Alhujaily *et al.* (2020) que obtiveram pH_{PCZ} de 8,5 para biocarvão modificado com hidróxidos duplos de Mg-Fe. Zhang *et al.* (2021) relataram para biocarvão de lodo de ETE não modificado, modificado com Mg e modificado com Mg e Fe, pH_{PCZ} , respectivamente, valores de 6,0; 10,5 e 9,5.

Para BC, o valor de pH_{PCZ} de 10,0 foi semelhante ao obtido por De Castro *et al.* (2022) de 10,2 também para biocarvão de casca de café produzido em condições de pirólise a 500°C por 2 h.

5.2.2 Difratometria de raios X (DRX)

A análise de DRX foi realizada para avaliar a cristalinidade e a composição química dos materiais produzidos. Os difratogramas obtidos para cada material são apresentados na Figura 5.

Figura 5 – Análise de difratometria de raios para o biocarvão não modificado (BC), biocarvão modificado (BC-Mg/Fe) e mistura de compostos de magnésio e ferro (M-Mg/Fe).



Fonte: Do autor (2023).

Para o BC, um pico largo estendendo-se de 5 a 54,00° foi observado, característico de material amorfo (LIU *et al.*, 2021; XUE *et al.*, 2016). Um pico em 22,72° pode ter se originado da estrutura cristalina da celulose desfigurada durante a pirólise (RAHMAN *et al.*, 2021). Enquanto os picos identificados em 26,18° e 29,59° são típicos de sílica de quartzo (SiO₂) provenientes da biomassa vegetal.

O aparecimento de picos em 10,80° e 45,34° para o BC-Mg/Fe e em 10,94°, 37, 92° e 45,48° para o composto de Mg e Fe indicam planos de difração de Mg,Fe-HDL característicos, sinalizando que houve a formação de um hidróxido duplo lamelar de Mg/Fe, que também foi incorporado à estrutura do biocarvão durante o processo de síntese, formando um compósito do tipo biocarvão/HDL (RAHMAN *et al.*, 2021). No entanto, a presença de outros picos, não característicos do HDL indicam que o material formado é uma mistura de HDL Mg-Fe e outros compostos, o que também é relatado em outros trabalhos (ALHUJAILY *et al.*, 2020; RAHMAN *et al.*, 2021; XUE *et al.*, 2016). Apesar da complexidade desta mistura, por simplicidade o termo M-Mg/Fe foi usado para sua denominação.

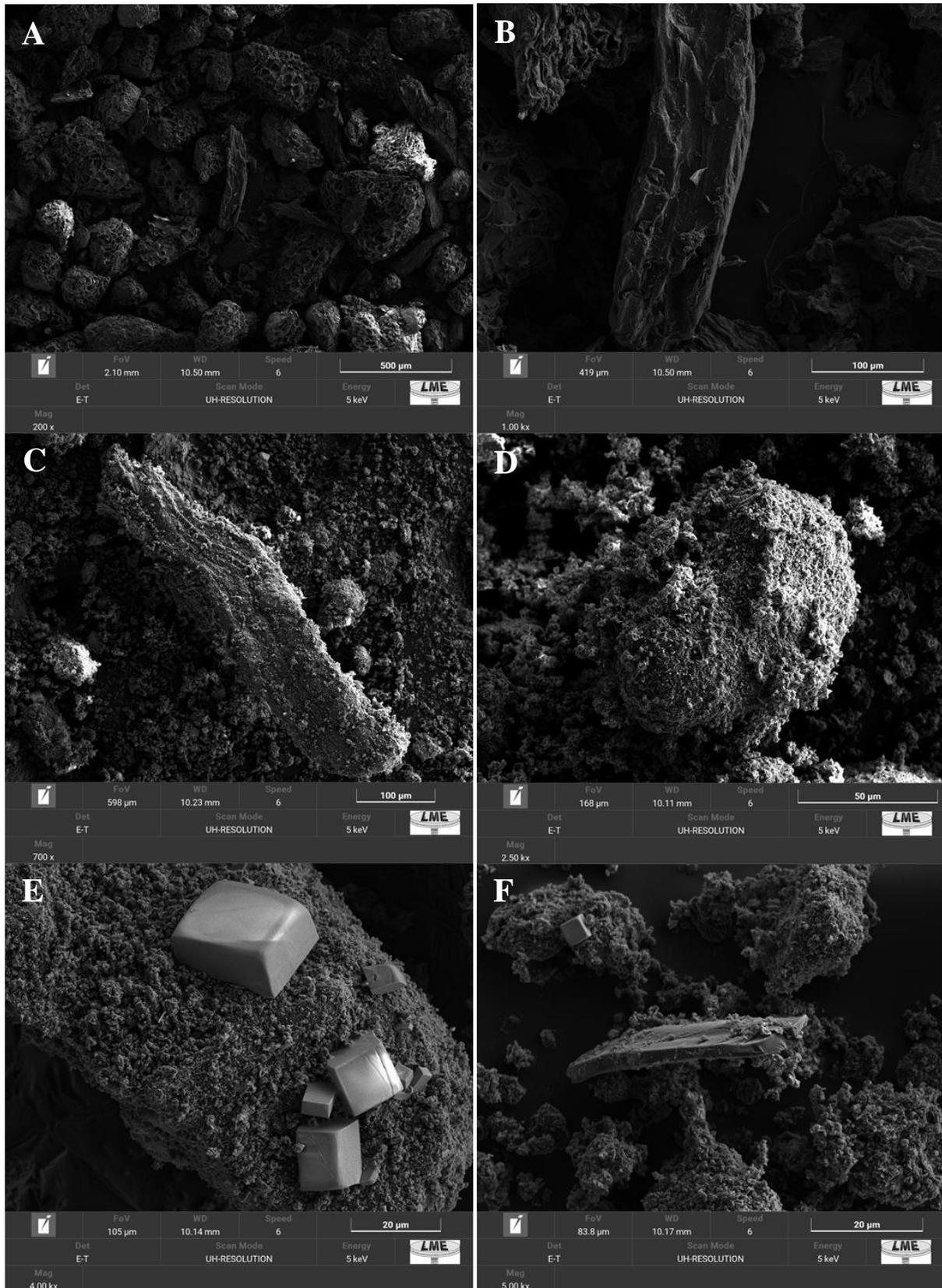
Para o compósito, a presença de um pico em 31,64° foi atribuído a presença de maghemita (Fe₂O₃ ou γ - Fe₂O₃); em 42,84°, a Fe₂O₃ e MgO; em 35,68° e 43,1°, a magnetita (Fe₃O₄); em 62,12°, a Fe₃O₄ e MgO (ALHUJAILY *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2021; RAHMAN *et al.*, 2021). Para M-Mg/Fe também foram identificados os picos em 31,78°, referente à maghemita, e em 32,78° e 62,44°, atribuídos a Fe₃O₄ (LIU *et al.*, 2021; RAHMAN *et al.*, 2021). E ainda, para a M-Mg/Fe, foram observados planos de difração de Mg₆Fe₂CO₃(OH)₁₆.4H₂O, em 31,16° e 52,18° (MA *et al.*, 2021).

Ademais, planos característicos de (Mg,Fe)CO₃ também foram identificados para o BC-Mg/Fe em 35,68°, 42,84°, 61,34° e 62,18° e para a M-Mg/Fe, em 32,72°, 35,78°, 42,84° e 62,44°, sinalizando a incorporação do carbonato na estrutura desses materiais (MA *et al.*, 2021).

5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A morfologia dos adsorventes foi avaliada por MEV e os resultados são apresentados na Figura 6.

Figura 6 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura do biocarvão não modificado (BC) (A e B), biocarvão modificado (BC-Mg/Fe) (C e D) e M-Mg/Fe (E e F).



Fonte: Do autor (2022).

As micrografias obtidas para o BC (Figura 6A, 6B) indicam que este material possui uma superfície irregular, porosa, com esfoliações e crateras que sugerem a presença de canais na superfície. O BC-Mg/Fe (Figuras 6C e 6D) apresentou uma estrutura rugosa, com a presença de canaletas superficiais e possíveis cavidades, com a presença de regiões amorfas depositadas em sua superfície. A estrutura de canaleta observada e distribuição de depósitos (indicativos de óxidos metálicos) na superfície do biocarvão foram similares às obtidas em outros estudos (LIU *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2022; WANG *et al.*, 2023).

Liu *et al.* (2021), por exemplo, obtiveram um biocarvão de palha de milho não modificada e modificada com óxidos bimetálicos de Mg-Fe, em que a superfície do biocarvão não modificado se mostrou bastante regular e altamente porosa, com espaços para preenchimento de óxidos de Mg/Fe. Já a micrografia para o biocarvão modificado sugeriu que óxidos metálicos estavam tanto na superfície quanto dentro dos poros, formando uma estrutura de folha irregular. Os autores atribuíram esta morfologia ao maior grau de desordem das folhas do biocarvão modificado, causado pelo encolhimento e ondulação dos hidróxidos metálicos originais durante a pirólise, por meio da desidratação e desidroxilação.

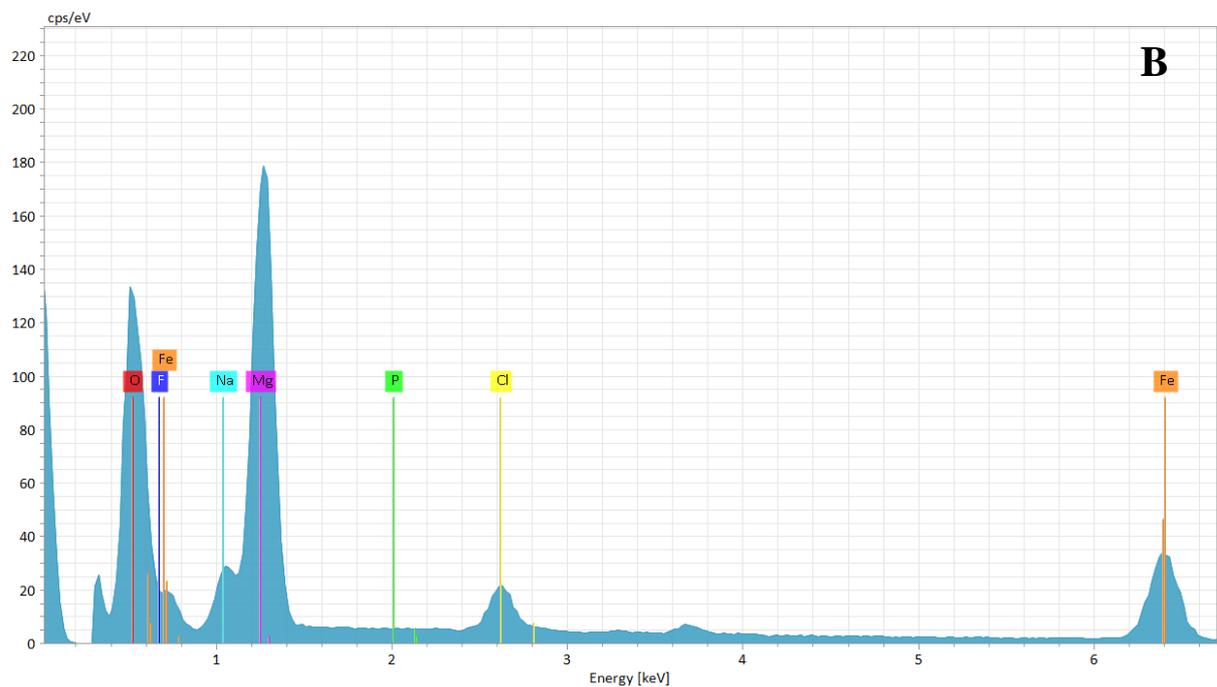
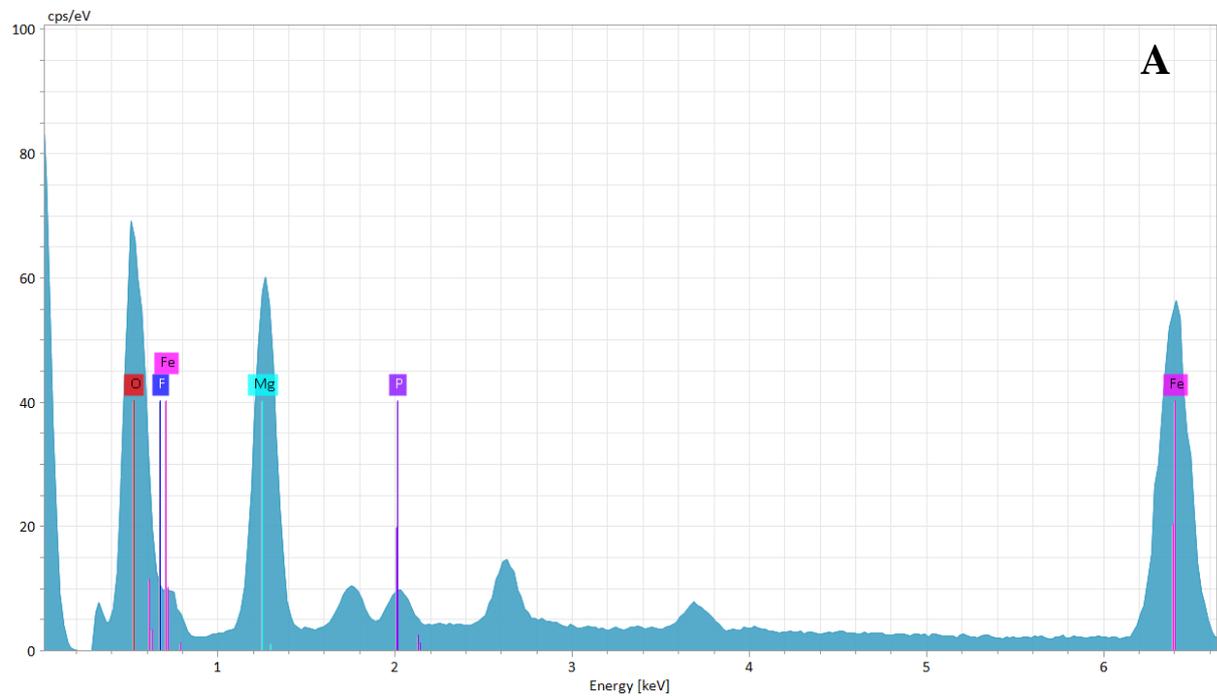
Alhujaily *et al.* (2020) produziram um biocarvão a partir de resíduos de cogumelos que apresentou superfície porosa de folha lisa em carbono, enquanto o biocarvão modificado com Mg-Fe apresentou uma estrutura rugosa, com manutenção ainda de certa porosidade, similar à obtida neste estudo.

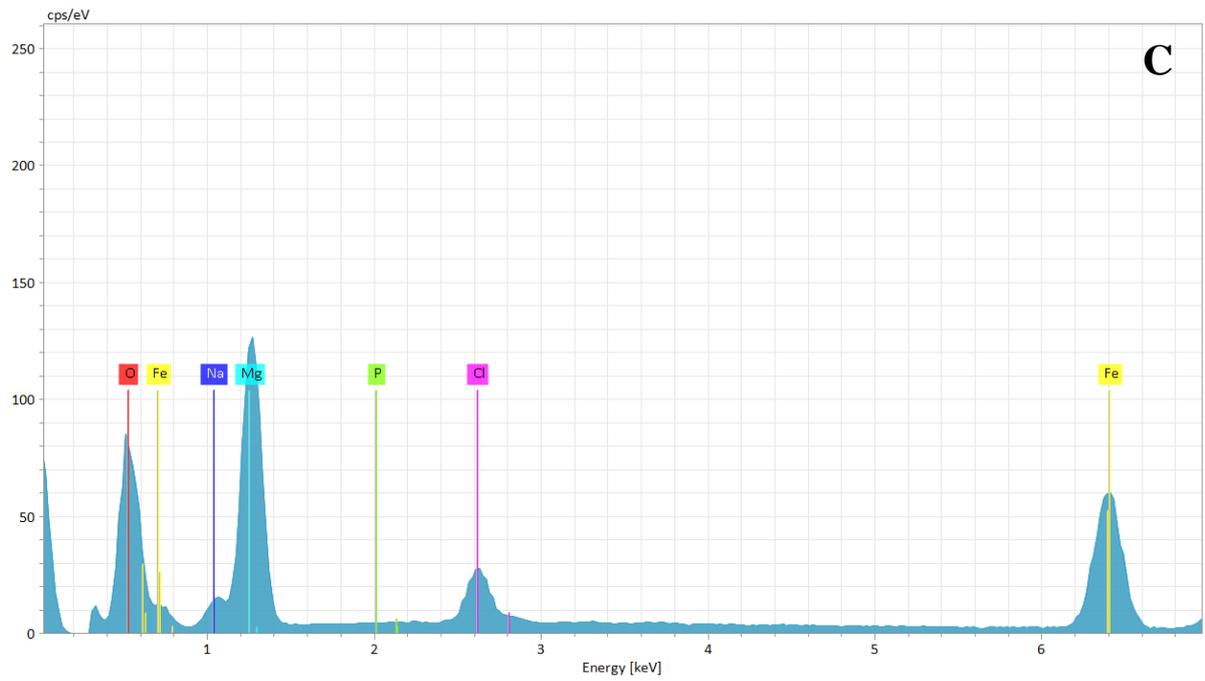
A micrografia obtida para M-Mg/Fe (Figuras 6E e 6F) sugere a presença de fases cúbicas, além da formação de placas com sobreposição de camadas e superfícies irregulares. A formação de camadas sobrepostas em HDL é frequentemente relatada na literatura (GUAN *et al.*, 2022; SASAI, NORIMATSU; MATSUMOTO, 2012; SHI *et al.*, 2020). Ashekuzzaman e Jiang (2017) verificaram uma agregação de partículas em diferentes formas de estrutura em camadas, bem desenvolvidas, em forma de placa, para HDL de Mg-Fe-Cl.

Rahman *et al.* (2021) obtiveram um HDL de Mg-Fe com um exterior denso e rochoso com formato hexagonal distorcido ou quase esférico, enquanto o biocarvão não modificado e aquele modificado com hidróxidos duplos de Mg-Fe apresentaram superfícies porosas, sendo que com a deposição do HDL no biocarvão modificado, as formas se tornaram mais indefinidas.

A composição química estimada dos materiais adsorventes é apresentada na Figura 7. Os mapas químicos para os elementos presentes em maior quantidade identificados nos adsorventes são apresentados na Figura 8.

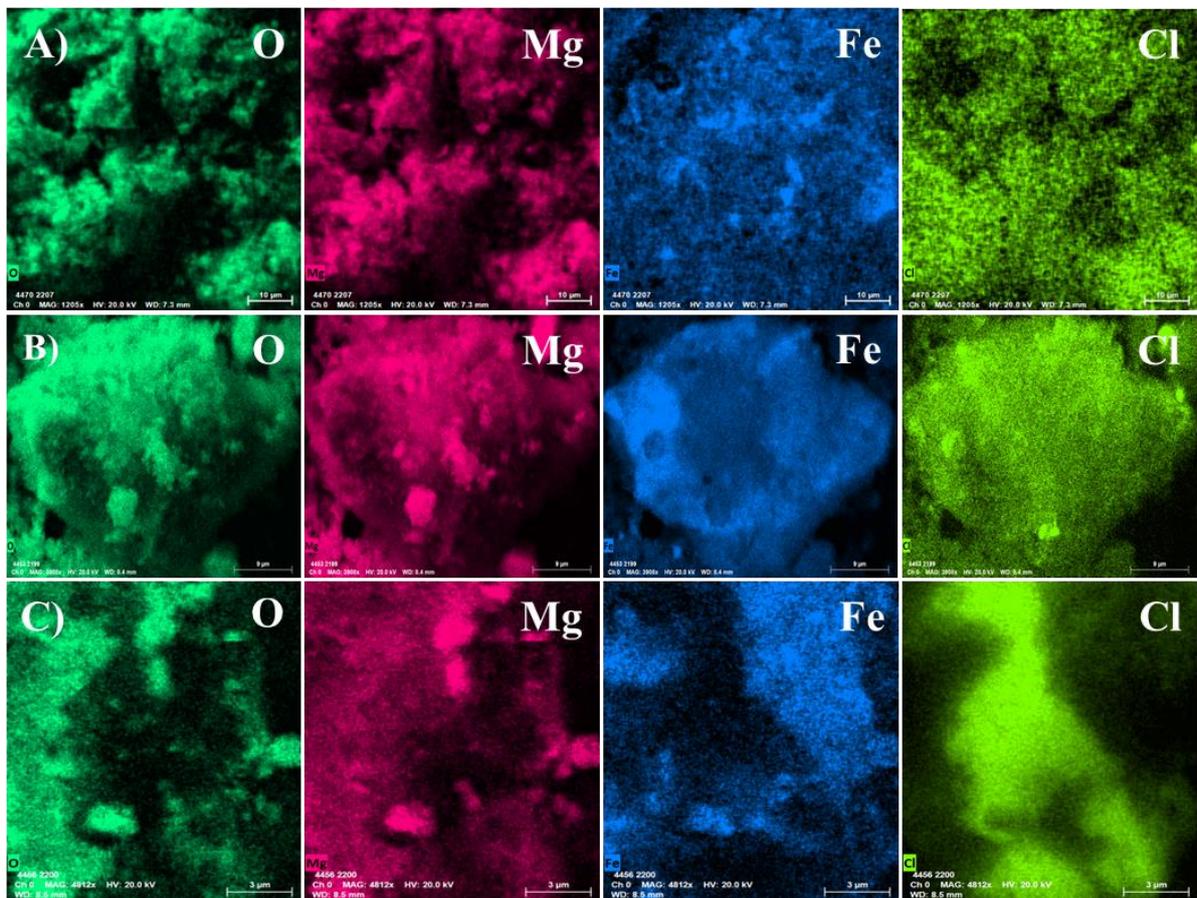
Figura 7 - Composição química dos materiais adsorventes obtidas por análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). (A) biocarvão (BC); (B) biocarvão modificado com magnésio e ferro BC-Mg/Fe, e (C) mistura de compostos de magnésio e ferro (M-Mg/Fe).





Fonte: Do autor (2022)

Figura 8 - Mapas elementares do oxigênio (O), magnésio (Mg), ferro (Fe) e cloro (Cl) para BC (A), BC/Mg-Fe (B) e M-Mg/Fe (C).



Fonte: Do autor (2022)

O espectro EDS obtido para BC (Figura 7A) aponta, além do oxigênio, a presença de magnésio e ferro como importantes elementos constituintes deste material. Apesar desses metais não terem sido introduzidos no processo de produção do BC, a casca de café, matéria precursora deste adsorvente, contém vários elementos metálicos em sua constituição, como K, Ca, Fe e Mg, sendo este último um dos três principais metais constituintes da casca de café (ZINLA *et al.*, 2021). Além disso, vale salientar que o fósforo também é um constituinte da casca de café (ASFAW *et al.*, 2019; ZINLA *et al.*, 2021). Por isso, embora em uma parcela muito pequena, foi sinalizada a sua presença no BC.

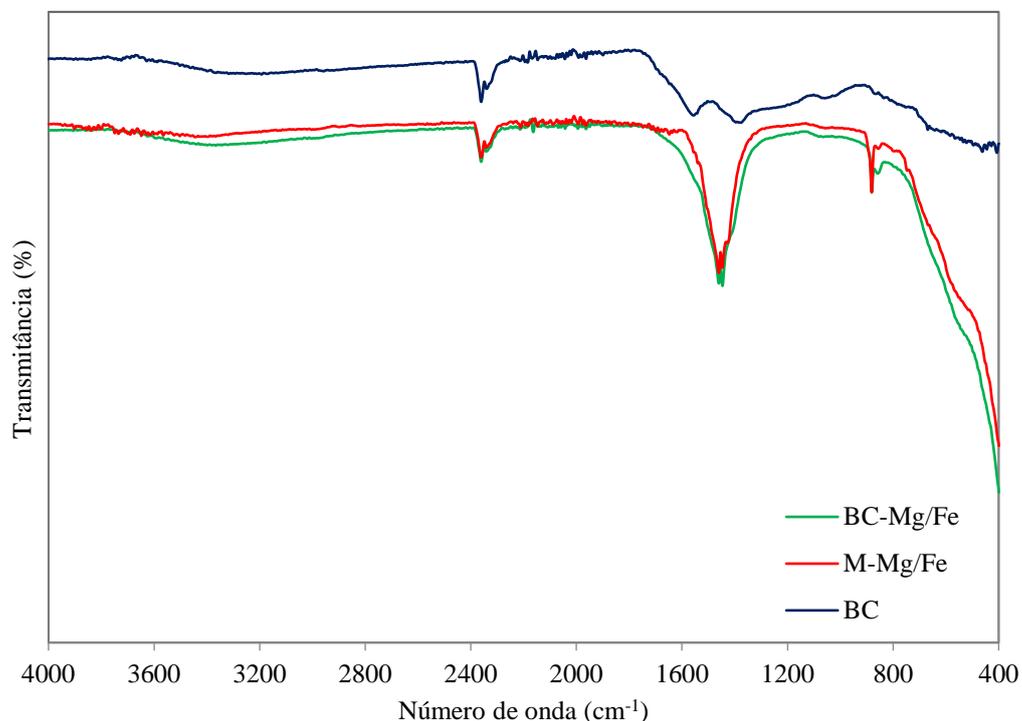
Para o BC-Mg/Fe e M-Mg/Fe (Figura 7B e 7C, respectivamente), a análise de EDS também indicou que os principais elementos presentes nesses materiais são o magnésio (Mg), ferro (Fe) e oxigênio (O), sugerindo a possível formação de grupos funcionais de superfície metal-oxigênio, metal-oxigênio-metal (ZHANG *et al.*, 2021; ELMOUBARKI *et al.*, 2017). Para o BC-MgFe, os mapas elementares mostraram uma distribuição uniforme em que as posições dos elementos Fe, Mg e O na superfície coincidiram, o que pode ser indício da formação dos hidróxidos duplos com esses metais na superfície do biocarvão (RAHMAN *et al.*, 2021). Para a M-Mg/Fe, embora também seja observada essa coincidência na posição entre aqueles elementos, a sobreposição das cores entre O e Mg foi mais intensa do que aquela para Fe e O.

Adicionalmente, para o compósito a posição do cloro nas regiões de maior concentração coincide com aquela das regiões de maior teor superficial dos demais elementos majoritários, o que não acontece para a M-Mg/Fe, o que sugere a possibilidade de diferentes estruturas inorgânicas presentes nos dois adsorventes (WAN *et al.*, 2017).

5.2.4 Análise de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR permitiu caracterizar os adsorventes produzidos quanto aos grupos funcionais de superfície. Os espectros obtidos para os três adsorventes podem ser visualizados na Figura 9.

Figura 9 - Análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier para o biocarvão não modificado (BC), biocarvão modificado (BC-Mg/Fe) e mistura compostos de magnésio e ferro (M-Mg/Fe).



Fonte: Do autor (2022)

O BC apresentou uma banda larga e pouco intensa entre 3368 e 2958 cm^{-1} que foi atribuída ao estiramento do grupo O-H. A banda em 1671 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento do grupo carbonila (C=O) e em 1556 cm^{-1} , às vibrações de ligações C=C ou COO⁻; a presença de ligações C=C é um indicativo de grafitação durante o processo de pirólise, o que também foi corroborado pela banda em 667 cm^{-1} , atribuída à ligação C-H de anel aromático (KIZITO *et al.*, 2015). A presença da banda em 2958 cm^{-1} , atribuída ao estiramento simétrico de C-H de grupos metílicos, bem como o aparecimento da banda em 1376 cm^{-1} , atribuído à deformação de C-H daqueles mesmos grupos, indicam que o BC reteve estruturas carbônicas alifáticas, o que pode ser atribuído a temperatura de pirólise utilizada em sua produção (480°C) que não foi tão elevada para eliminar todos esses grupos (DE CASTRO *et al.*, 2022). A presença de bandas em 862 e 811 cm^{-1} foi atribuída a presença de ligações metal-oxigênio (ALHUIJLY *et al.*, 2020). A banda em 1060 cm^{-1} foi atribuída a presença de grupos C-O-C, provenientes da estrutura de compostos celulósicos da biomassa (WANG *et al.*, 2022).

Para a M-Mg/Fe foi observada uma banda de estiramento O-H entre 3650 e 2900 cm^{-1} muito larga e pouco intensa, com a correspondente vibração de dobramento observada em 1419 cm^{-1} (KANG *et al.*, 2021). Uma banda intensa de estiramento simétrico de COO⁻ em

1446 cm^{-1} foi observada, proveniente do CO_3^- introduzido no processo de produção do material, na etapa de correção do pH. Bandas de baixa frequência (inferiores a 1000 cm^{-1}) estão muitas vezes relacionadas aos modos vibracionais metal-oxigênio e metal-oxigênio-metal (ELMOUBARKI *et al.*, 2017). Nesse sentido, as bandas em 881, 838, 782, 732, 632 e 580 cm^{-1} foram atribuídas à flexão de M–OH e alongamento de M–O (M = Mg ou Fe) (ALHUJAILY *et al.*, 2020).

Para o BC-Mg/Fe as bandas observadas foram similares às encontrados para a M-Mg/Fe e BC, sugerindo que a M-Mg/Fe se incorporou ao BC durante a formação do compósito. Notou-se um leve aumento na intensidade da banda de estiramento O–H entre 3650 e 2900 cm^{-1} e as ligações M-OH e M-O em 879 e 858 cm^{-1} . Além disso, foi observada uma banda em 1079 cm^{-1} , atribuída ao estiramento C–O (DE CASTRO *et al.*, 2022; JABAR; ODUSOTE, 2021). A banda em 1556 cm^{-1} , atribuída às vibrações de ligações C=C do BC, também pode ser observada sobreposta àquela em 1446 cm^{-1} .

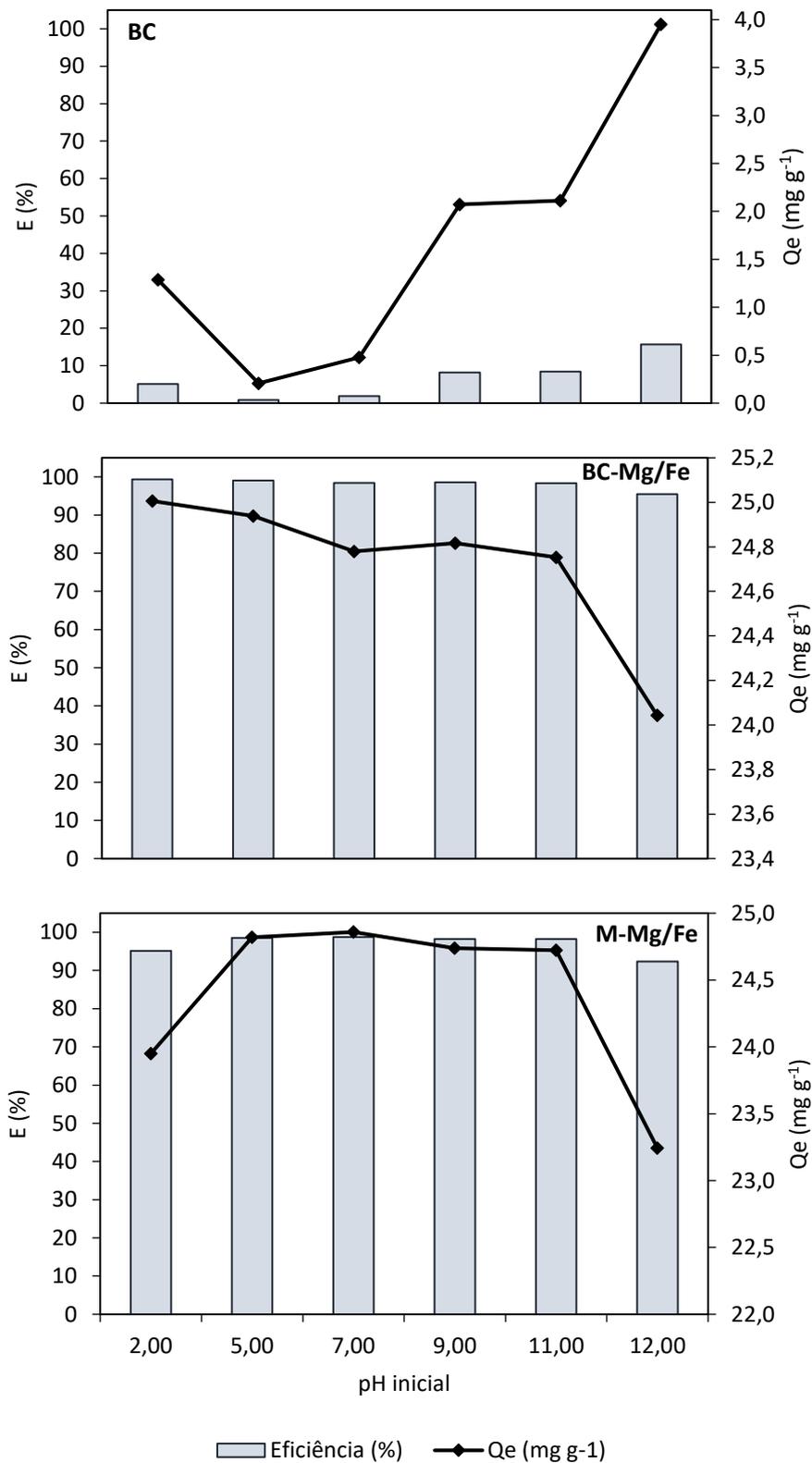
5.3 Ensaio de adsorção em soluções sintéticas

A adsorção de fosfato pelos materiais adsorventes foi investigada em função do efeito do pH do meio, força iônica, tempo de contato e variação da concentração inicial do soluto.

5.3.1 Efeito do pH sobre a adsorção de espécies de P

A eficiência e quantidade adsorvida dos materiais adsorventes em função do pH inicial do meio estão apresentados na Figura 10.

Figura 10 - Efeito do pH inicial sobre a adsorção de fosfato em solução aquosa para os diferentes adsorventes. Dosagem de adsorvente: 4 g L⁻¹; concentração inicial de fosfato: 100 mg L⁻¹; taxa de agitação: 70 rpm.



Fonte: Do autor (2022).

Os resultados evidenciaram que o BC tem baixa capacidade de adsorção de espécies de fósforo em toda faixa de pH avaliada, sendo que os maiores valores de quantidade adsorvida e eficiência de remoção foram obtidos em pH 12, sendo, respectivamente, iguais a 3,95 mg g⁻¹ e 15,7%. Como neste pH o meio encontra-se acima do pHP_{CZ} do material ao mesmo tempo em que o fósforo se encontra completamente na forma de fosfato, e, portanto, adsorvato e adsorvente possuem cargas negativas, outros mecanismos que não a atração eletrostática devem estar envolvidos na adsorção de fosfato pelo BC (QIU *et al.*, 2019) como, por exemplo a precipitação química com Ca²⁺ e Mg²⁺ presentes no próprio biocarvão (ZINLA *et al.*, 2021).

O desempenho de adsorção de espécies de fósforo por biocarvões também está relacionado à matéria-prima utilizada em sua produção. De acordo com Zhang *et al.* (2020), biocarvões não ativados podem remover espécies de fósforo em uma faixa entre 1,37 e 193 mg g⁻¹, com valor médio de 28,90 mg g⁻¹. No entanto, nem todos os biocarvões removem fósforo em águas residuárias. Em geral, uma baixa capacidade de adsorção de fosfato tem sido relatada para biocarvões sem modificação (ALHUJAILY *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2021).

Para o BC-Mg/Fe foram obtidas maiores remoções de fosfato que o BC numa ampla faixa de pH, que variou de 99,3% em pH 2,0 a 95,5% em pH 12, evidenciando que a adsorção de espécies de fósforo por esse material sofre pouca influência do pH inicial do meio. As pequenas variações observadas em função do pH, na adsorção de espécies de fósforo por BC-Mg/Fe, podem estar relacionadas à espécie do fósforo em solução e a carga superficial do biocarvão dominante em cada pH. Em meio ácido (pH menor que 2,1) há predomínio da espécie H₃PO₄; entre pH 2,1 e 7,2 a espécie H₂PO₄⁻ é predominante. Nessa faixa de pH entre 7,2 e 12,4 predomina no meio a espécie HPO₄²⁻ e acima de 12,4, o fosfato é a espécie majoritária.

Vale destacar que o valor de pH do sobrenadante, analisado após ensaio de adsorção das espécies de fósforo aumentou em relação aos valores de pH previamente ajustados, sendo observado, ao final do ensaio um pH final médio de 10,8 para BC/Mg-Fe e M-Mg/Fe. Para todos os demais ensaios de adsorção realizados foram observados resultados semelhantes, com aumento de pH do sobrenadante ao final do ensaio (valores médios de pH entre 10,0 e 11,0). Esse resultado indicou uma alta capacidade de tamponamento pelo composto e pela M-Mg/Fe e assim, possível predomínio da espécie HPO₄²⁻ no meio. Nesse sentido, a interação de troca de ligantes entre os grupos hidroxila da superfície dos adsorventes (M-OH) e espécies aniônicas de fosfato também pode ser proposta como processo de remoção de fosfato por esses materiais (ASHEKUZZAMAN; JIANG, 2017).

A competição com íons hidroxila (OH^-) pode justificar a diminuição observada na adsorção das espécies de fósforo para os maiores valores de pH, sendo que as soluções com pH inicial 12,00 apresentaram pH final do sobrenadante em torno de 11,00, para o compósito e M-Mg/Fe, os maiores valores observados dentre os demais pHs avaliados, o que indica uma maior concentração e competição de íons OH^- (GHODSZAD *et al.*, 2021). A menor capacidade de adsorção de BC-Mg/Fe observada em pH 12 ($24,04 \text{ mg g}^{-1}$) pode ser associada às cargas negativas resultantes em sua superfície, uma vez que o pH do meio é superior ao pH_{PCZ} deste material (10,8).

Alhujaily *et al.* (2020) também avaliaram a adsorção de fosfato em diferentes faixas de pH (2 a 10) para biocarvão de cogumelo modificado com Mg-Fe e verificaram que a eficiência de remoção reduziu com aumento do pH da solução, com maior remoção de fosfato (79%) em pH 3,0. O pH_{PCZ} do biocarvão do estudo foi de 8,5, e em pH abaixo desse valor a superfície estava carregada positivamente, favorecendo a atração eletrostática.

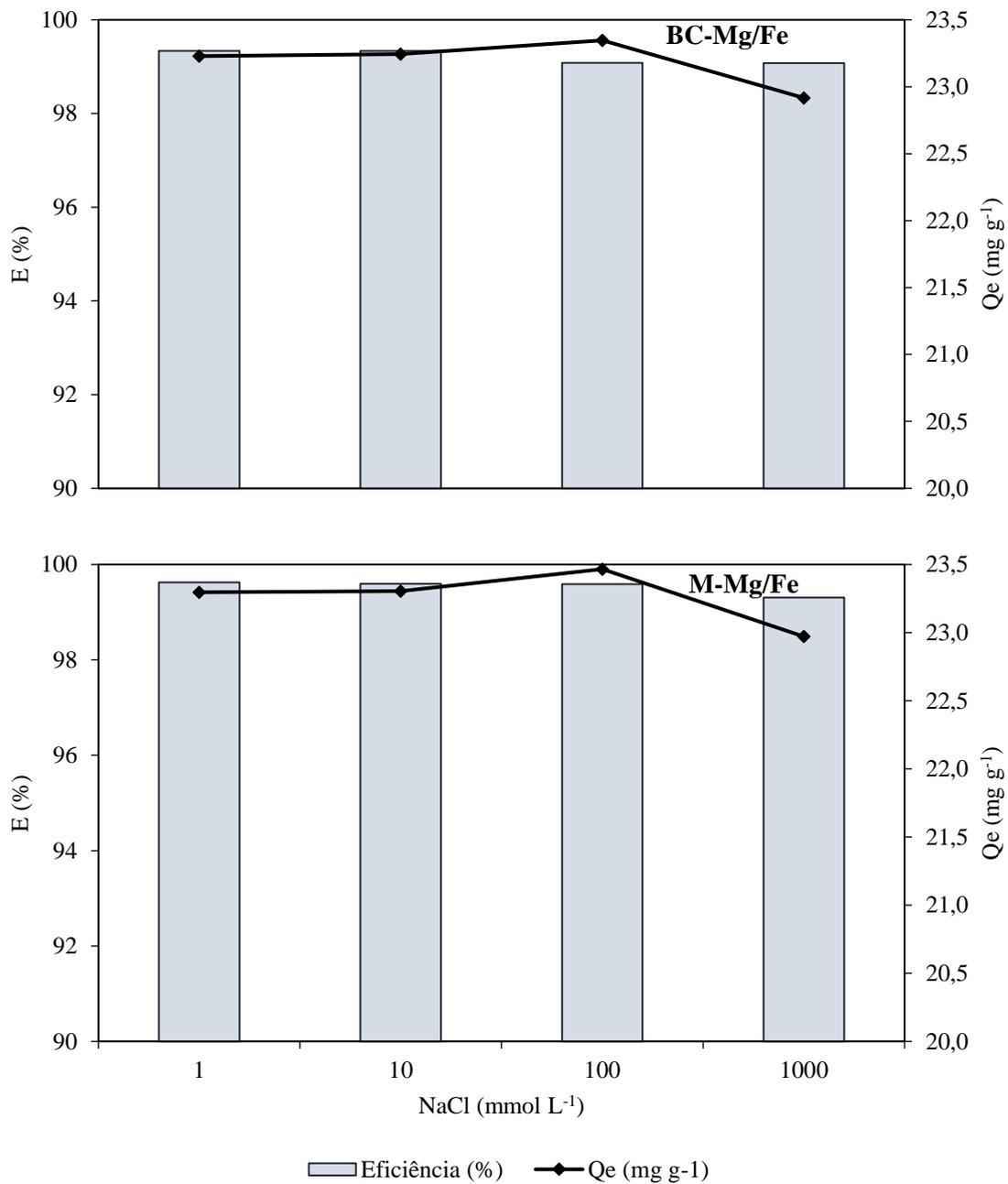
Para a M-Mg/Fe foram observados resultados semelhantes ao do compósito em relação ao bom desempenho na remoção de fosfato, variando de 95,1 a 92,3%, em pH 2 e 12, respectivamente. A maior eficiência de remoção foi observada em pH 7, de 98,7% ($Q_e = 24,86 \text{ mg g}^{-1}$). A quantidade adsorvida foi quase constante para uma ampla faixa de pH, entre pH 5 e 11 ($24,82$ a $24,72 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente). Resultado similar foi verificado por Xu *et al.* (2020), com bom desempenho de HDL de Mg-Fe na remoção de fosfato, com pequenas variações entre pH 4 e 10. A menor capacidade de adsorção observada em pH 12 ($23,24 \text{ mg g}^{-1}$) pode ser associada a desprotonação da superfície da M-Mg/Fe (pH_{PCZ} igual a 10,7), que favoreceu a repulsão eletrostática da superfície deste material com os íons de fosfato.

Devido à baixa capacidade de adsorção de fosfato verificada para BC, os demais testes (efeito de força iônica, estudos de cinética e obtenção de isoterma de adsorção) foram realizados apenas com BC-Mg/Fe e M-Mg/Fe, no pH 7,00.

5.3.2 Efeito da força iônica do meio sobre a adsorção de espécies de P

Os resultados de efeito de força iônica, em pH 7,00, sobre a adsorção dos materiais estão apresentados na Figura 11.

Figura 11 - Resultado do teste de força iônica para BC-Mg/Fe e M-Mg/Fe. Dosagem de adsorvente: 4 g L⁻¹; concentração inicial de fosfato: 100 mg L⁻¹; pH: 7,00; taxa de agitação: 70 rpm.



Fonte: Do autor (2022)

Como pode ser observado, a adsorção de espécies de fósforo, tanto pela M-Mg/Fe quanto pelo BC-Mg/Fe, não sofreu interferência da presença de íons cloretos (Cl⁻) em meio aquoso. Em todas as concentrações de NaCl avaliadas, desde 1 até 1000 mmol L⁻¹, a eficiência de remoção se manteve acima de 99% para ambos os materiais, com capacidade de adsorção variando entre 22,92 e 23,47 mg g⁻¹. Assim, mesmo em altas concentrações de Cl⁻,

os adsorventes mostraram seletividade para o fosfato, o que pode ser muito importante para adsorção em meios aquosos mais complexos, como efluentes, em que a grande variedade de componentes pode levar a uma maior competição pelos sítios ativos destes materiais.

Em outros estudos, a coexistência de Cl^- em solução (assim como de outros ânions, como SO_4^{2-} , F^- , NO_3^- , CO_3^{2-} e NO_2^-) teve maior influência na adsorção de fosfato do que a observada no presente estudo, com diminuição acentuada na remoção de espécies de fósforo por HDL e compósitos biocarvão-HDL, fato associado a competição pelos sítios ativos nos adsorventes (XU *et al.*, 2020; YANG *et al.*, 2019).

Qiu *et al.* (2019) verificaram a influência do pH no processo de adsorção de fósforo com a coexistência de diferentes ânions em biocarvão de folhas de amoreira (*Broussonetia papyrifera*). Quando em pH maior ou igual a 4, os íons Cl^- , Ca^{2+} e Na^+ promoveram o processo de adsorção. Quando em pH menor do que 4, Ca^{2+} promoveu a adsorção, enquanto Mg^{2+} e Na^+ não tiveram efeitos promotores ou inibitórios de adsorção. Os autores fizeram uma comparação das soluções de ácido fosfórico com diferentes concentrações de NaCl, e verificaram que diferentes concentrações de NaCl podem promover adsorção quando $\text{pH} \geq 4$, o que poderia ter ocorrido também no presente trabalho, mas não foi observado pois mesmo na ausência do sal a eficiência de remoção já é muito elevada ($> 99\%$).

5.3.2 Cinética de adsorção

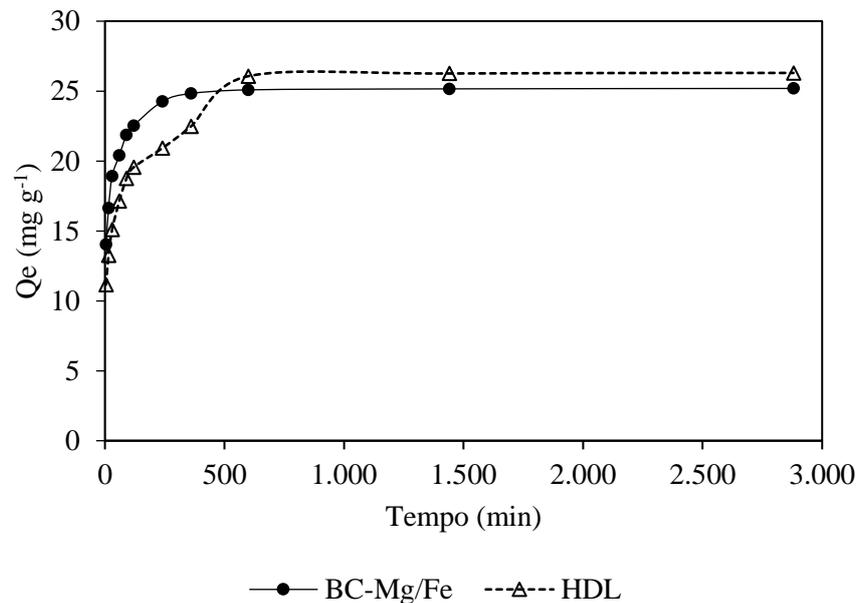
Os resultados das concentrações remanescentes de fosfato, eficiência de adsorção e capacidade de adsorção de fosfato para BC-Mg/Fe e M-Mg/Fe, em função do tempo de contato no ensaio cinético, estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Concentração de fosfato (Ct), eficiência de remoção e capacidade de adsorção de fosfato (Qt) em função do tempo de contato, para ensaio cinético com soluções aquosas de fósforo e biocarvão modificado (BC-Mg/Fe) e mistura de compostos de magnésio e ferro (M-Mg/Fe). Dosagem de adsorvente: 4 g L⁻¹; concentração inicial: 100 mg L⁻¹; pH: 7,00; taxa de agitação: 70 rpm.

| Adsorvente | Tempo (min) | Ct (mg L ⁻¹) | Eficiência (%) | Qt (mg g ⁻¹) |
|------------|-------------|--------------------------|----------------|--------------------------|
| BC-Mg/Fe | 5 | 45,16 | 55,43 | 14,04 |
| | 15 | 34,80 | 65,65 | 16,63 |
| | 30 | 25,69 | 74,65 | 18,91 |
| | 60 | 19,74 | 80,52 | 20,40 |
| | 90 | 13,90 | 86,28 | 21,86 |
| | 120 | 11,22 | 88,93 | 22,53 |
| | 240 | 4,28 | 95,77 | 24,26 |
| | 360 | 2,03 | 98,00 | 24,83 |
| | 600 | 0,98 | 99,03 | 25,09 |
| | 1440 | 0,69 | 99,31 | 25,16 |
| | 2880 | 0,56 | 99,45 | 25,19 |
| HDL | 5 | 60,77 | 42,36 | 11,16 |
| | 15 | 52,42 | 50,27 | 13,25 |
| | 30 | 45,01 | 57,30 | 15,10 |
| | 60 | 36,91 | 64,99 | 17,13 |
| | 90 | 30,42 | 71,14 | 18,75 |
| | 120 | 27,21 | 74,19 | 19,55 |
| | 240 | 21,73 | 79,39 | 20,92 |
| | 360 | 15,49 | 85,30 | 22,48 |
| | 600 | 1,14 | 98,92 | 26,07 |
| | 1440 | 0,40 | 99,62 | 26,26 |
| | 2880 | 0,21 | 99,80 | 26,30 |

Fonte: Do autor (2022).

Figura 12 - Cinética de adsorção de fosfato em solução aquosa por biocarvão modificado (BC-Mg/Fe) e mistura de compostos de magnésio e ferro (M-Mg/Fe).



Fonte: Do autor (2022).

Como pode ser verificado pela Figura 12, o tempo de equilíbrio, ou seja, o tempo de contato necessário entre o adsorvato e o adsorvente para que fosse alcançado o equilíbrio de adsorção para BC-Mg/Fe foi de 360 minutos (6 h), enquanto a M-Mg/Fe atingiu o equilíbrio em 600 minutos (10 h), não ocorrendo remoções significativas após esses tempos. Em relação à eficiência de remoção e capacidade de adsorção de fosfato, o biocarvão modificado e a M-Mg/Fe apresentaram resultados muito semelhantes, alcançando ao final do ensaio cinético, respectivamente, 99,4% (25,19 mg g⁻¹) e 99,8% (26,30 mg g⁻¹). Vale destacar a rápida taxa inicial de adsorção de fosfato observada, com remoção superior a 65% para BC-Mg/Fe e 50% para M-Mg/Fe, com apenas 15 min de tempo de contato.

Liu *et al.* (2021) verificaram também uma rápida adsorção de espécies de fósforo por biocarvão modificado com Mg-Fe, com mais de 70% de adsorção completada nas primeiras 4 horas de contato. A taxa de recuperação final foi de 95,7% em 24 horas. Semelhante ao presente trabalho, Zhang *et al.* (2022a) alcançaram o equilíbrio de adsorção de fósforo em solução aquosa com o compósito biocarvão proveniente de taboa e HDL (Mg-Fe) em 8 h, e uma quantidade adsorvida entre 30 e 35 mg g⁻¹ em solução sintética de fosfato, com concentração inicial de 1 g L⁻¹ e pH próximo a 7,00.

Bolbol, Fekri e Hejazi-Mehrizi (2019) compararam o biocarvão de pinha sem ativação química e o compósito biocarvão/HDL a base de Mg-Fe, e verificaram que sem a presença

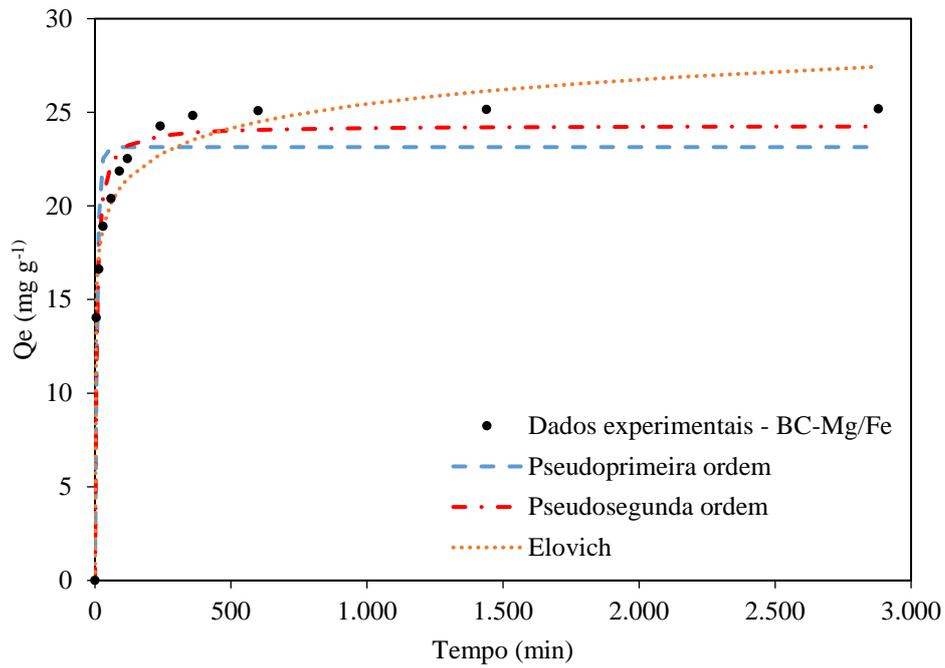
dos sais foram precisos 480 minutos para remover 6% dos 100 mg L⁻¹ iniciais de fósforo, enquanto o biocarvão/HDL removeu 82% em 60 minutos. A partir dos resultados, os autores sugeriram que o P é amplamente sorvido pelas partículas de Mg-Fe/HDL depositadas na matriz de biocarvão. À medida que o tempo de reação aumenta, as superfícies dos adsorventes ficam saturadas e a taxa de adsorção torna-se mais lenta e atinge o equilíbrio (LALLEY et al., 2016).

No presente trabalho, apesar de o BC-Mg/Fe e a M-Mg/Fe terem alcançado valores de eficiências de remoção semelhantes, o tempo de remoção torna-se importante, principalmente quando da aplicação do adsorvente em sistemas de tratamento de efluentes. Maiores tempos de contato implicam em maiores custos construtivos e operacionais, mostrando a vantagem no uso do compósito.

A adsorção de fosfato pelo BC-Mg/Fe e a M-Mg/Fe em função do tempo mostrou que a adsorção aumentou com o tempo de contato até que os sítios de adsorção fossem gradativamente ocupados e se aproximassem do equilíbrio aparente. Nota-se na Figura 12, regiões iniciais nítidas e de adsorção rápida são obtidas devido à abundância de sítios de ligação e fosfato no meio aquoso. Nesse caso, a adsorção de fosfato pode prosseguir por meio de adsorção na superfície externa (ou seja, difusão em filme) ou rápida difusão na camada limite na superfície externa (ou seja, adsorção instantânea). Posteriormente, as regiões de menor taxa de adsorção podem retratar a difusão das moléculas de fosfato na estrutura porosa dos adsorventes - BC-Mg/Fe (YANG et al., 2019).

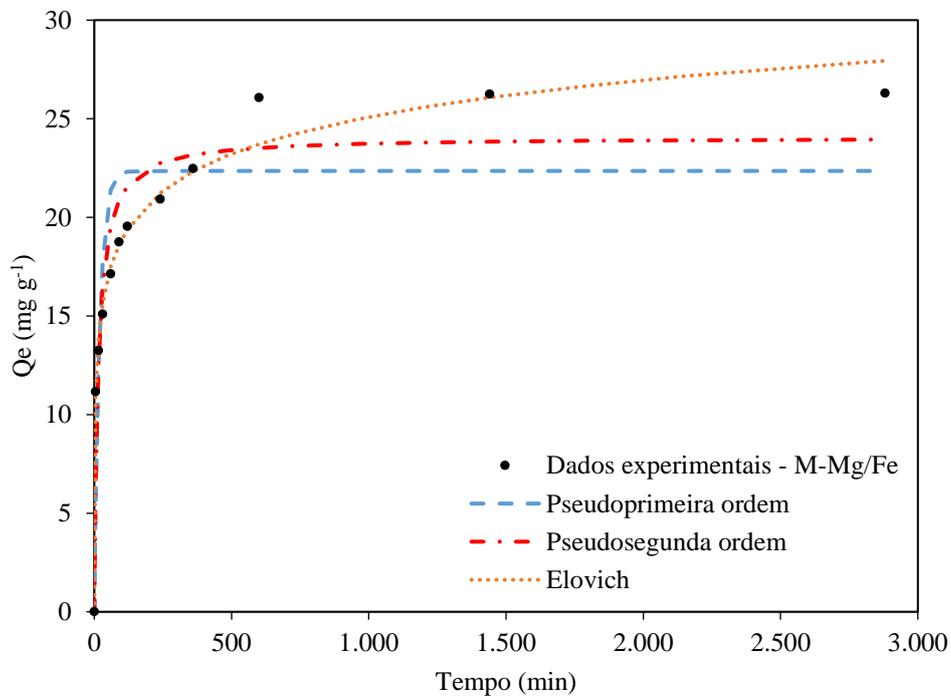
Para ajudar na compreensão dos mecanismos de adsorção pelos adsorventes, os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e Difusão intrapartícula foram ajustados aos dados experimentais. Os gráficos com os ajustes de cada modelo são apresentados nas Figuras 13-15, e os parâmetros obtidos para cada modelo cinético são apresentados na Tabela 4.

Figura 13 - Cinética de adsorção e ajuste aos modelos de pseudoprimeira ordem, segunda ordem e Elovich para BC-Mg/Fe.



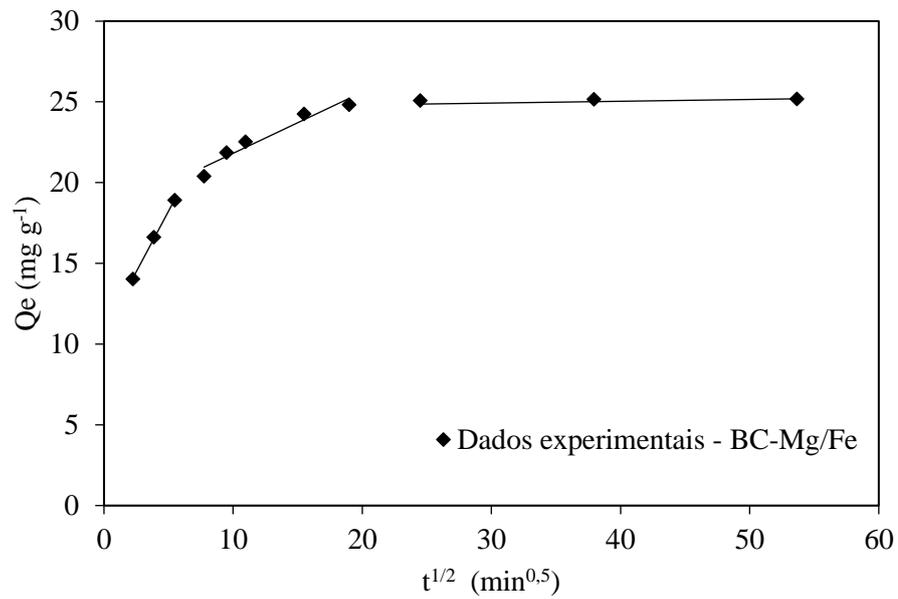
Fonte: Do autor (2022).

Figura 14 - Cinética de adsorção e ajuste aos modelos de pseudoprimeira ordem, segunda ordem e Elovich para M-Mg/Fe.



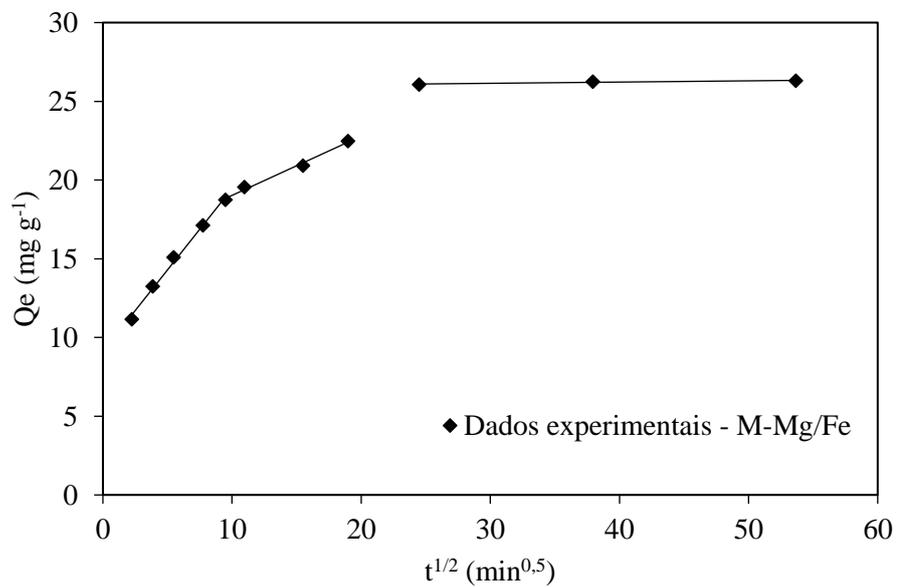
Fonte: Do autor (2022).

Figura 15 - Ajuste do modelo de difusão intrapartícula aos dados experimentais de BC-Mg/Fe.



Fonte: Do autor (2022).

Figura 16 - Ajuste do modelo de difusão intrapartícula aos dados experimentais de M-Mg/Fe.



Fonte: Do autor (2022).

Tabela 4 - Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem (PPO), pseudo-segunda ordem (PSO), Elovich e difusão intrapartícula ajustados aos dados experimentais de adsorção por BC-Mg/Fe e M-Mg/Fe.

| Adsorvente | Modelo | Parâmetro 1 | Parâmetro 2 | R ² | ERRSQ |
|------------|------------------------|--------------------------|-------------------------|----------------|----------|
| BC-Mg/Fe | PPO | K ₁ = 0,120 | Se = 23,14 | 0,9011 | 58,73 |
| | PSO | K ₂ = 0,0070 | Se = 24,29 | 0,9676 | 18,97 |
| | Elovich | α = 1460,1 | β = 0,53 | 0,9736 | 15,28 |
| | Difusão intrapartícula | K ₁ = 1,50 | C ₁ = 10,72 | 0,9990 | 0,0114 |
| | | K ₂ = 0,3788 | C ₂ = 18,03 | 0,9398 | 0,7805 |
| | | K ₃ = 0,0036 | C ₃ = 25,009 | 0,9390 | 0,000366 |
| M-Mg/Fe | PPO | K ₁ = 0,052 | Se = 22,35 | 0,8152 | 128,19 |
| | PSO | K ₂ = 0,00299 | Se = 24,06 | 0,9089 | 61,36 |
| | Elovich | α = 29,38 | β = 0,37 | 0,9854 | 9,2736 |
| | Difusão intrapartícula | K ₁ = 1,0326 | C ₁ = 9,127 | 0,9939 | 0,2214 |
| | | K ₂ = 0,3622 | C ₂ = 15,502 | 0,9913 | 0,090 |
| | | K ₃ = 0,0078 | C ₃ = 25,907 | 0,8641 | 0,0590 |

α (mg g⁻¹ min⁻¹); β (mg g⁻¹); Se (mg g⁻¹); K₁(min⁻¹); K₂ (mg g⁻¹ min⁻¹); C (mg g⁻¹); K₃ (mg g⁻¹min^{-0,5}).

Fonte: Do autor (2022).

Em geral, os modelos cinéticos avaliados se ajustaram bem aos dados experimentais, com todos os coeficientes de determinação (R²) superiores a 0,90, com exceção do modelo de pseudoprimeira ordem para a M-Mg/Fe (R² = 0,81).

Para BC-Mg/Fe o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de Elovich, tal como verificado por Yang *et al.* (2019), com maior coeficiente de determinação (R² = 0,974) e menor soma quadrada do erro (ERRSQ = 15,28), os valores podem ser consultados na Tabela 4. Este resultado tem sido relatado na literatura como indicativo de que a quimiossorção é um importante mecanismo de adsorção de fosfato pelo BC-Mg/Fe, sugerindo que há formação de ligações químicas entre o adsorvente e o adsorvato (SAMPRANPIBOON; FENG, 2016).

O elevado valor obtido para o parâmetro da taxa inicial de adsorção (α = 1460,13 mg g⁻¹ min⁻¹) indica que houve uma rápida adsorção de fosfato nos primeiros minutos de contato adsorvente/adsorvato, o que está de acordo com o observado pelos dados experimentais. Em contraste ao valor do parâmetro α, relacionado à adsorção, para a constante de dessorção β, o

baixo valor observado ($\beta = 0,53 \text{ mg g}^{-1}$) sugere que há baixa dessorção, como pressuposto pelo modelo (SILVA *et al.*, 2018).

O modelo de pseudo-segunda ordem também mostrou bom ajuste aos dados experimentais de BC-Mg/Fe, com $R^2 = 0,968$ e ERRSQ = 18,97, este modelo tem sido frequentemente relatado com boa capacidade preditiva da cinética de adsorção de fosfato em biocarvões (PEI *et al.*, 2021; WAN *et al.*, 2017; YIN; ZHANG; WANG; ZHAO, 2018).

O modelo de difusão intrapartícula mostrou três estágios bem definidos de adsorção e com equações bem ajustadas aos dados experimentais ($R^2 > 0,93$ e ERRSQ $\leq 0,78$) para o biocarvão modificado, tal como evidenciado por Wang *et al.* (2023) que analisaram a adsorção de espécies de fósforo em biocarvão de palha de trigo modificado com Mg-Fe. No primeiro estágio, houve uma rápida difusão superficial das espécies de fósforo no biocarvão, com maior valor de K_d ($K_1 = 1,50 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$). No segundo estágio, as espécies de fósforo se difundiram gradativamente para o poro interno do biocarvão devido à ocupação gradual dos sítios ativos na superfície do BC-Mg/Fe, sendo o valor de K_d nesta etapa ($K_2 = 0,3788 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$) inferior ao da primeira, indicando que a difusão intrapartícula foi fator limitante da taxa de adsorção no processo. No terceiro estágio, o valor de K_d ($K_3 = 0,0036 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$) bem próximo de zero, indicou que o patamar de adsorção foi alcançado. No terceiro estágio, o equilíbrio final da adsorção ocorre devido à difusão do P para os pequenos poros, à diminuição da concentração de fosfato na solução e à alta repulsão eletrostática entre as superfícies do sorvente e os íons fosfato (BOLBOL; FEKRI; HEJAZI-MEHRIZI, 2019). Assim, o bom ajuste ao modelo de difusão intrapartícula mostrou que a adsorção de fosfato por BC-Mg/Fe foi um processo complexo de controle multifatorial (ZHANG *et al.*, 2021).

Para a M-Mg/Fe, o modelo de Elovich também foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, com maior coeficiente de determinação e menor erro ($R^2 = 0,985$ e ERRSQ = 9,27). Vale destacar que o parâmetro da taxa inicial de adsorção obtido para a M-Mg/Fe ($\alpha = 29,38 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) foi consideravelmente menor do que o de BC-Mg/Fe, indicando que a adsorção de fosfato pela M-Mg/Fe, nos estágios iniciais, foi mais lenta que para o biocarvão modificado. O mesmo foi corroborado pelo modelo de difusão intrapartícula, que apresentou três estágios bem definidos e um ótimo ajuste aos dados experimentais da M-Mg/Fe ($R^2 \geq 0,991$ e ERRSQ $\leq 0,221$).

No primeiro estágio, a adsorção das espécies de fósforo é mais rápida do que nos demais ($K_1 = 1,0326 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$), mas como já observado, a uma taxa um pouco mais lenta do que para BC-Mg/Fe ($K_1 = 1,50 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$). No segundo estágio, há uma redução da taxa de adsorção ($K_2 = 0,3622 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$) pela ocupação gradual dos sítios ativos da M-

Mg/Fe. O valor de K_2 para a M-Mg/Fe inferior ao K_2 para o BC-Mg/Fe pode estar atrelado ao fato da M-Mg/Fe possuir porosidade reduzida ou presença de poros maiores que o BC-Mg/Fe, reduzindo a difusão intrapartícula (WAN *et al.*, 2017). O patamar de adsorção é atingido no terceiro estágio ($K_3 = 0,0078 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$).

Valores de constante C diferentes de 0 e multilinearidade das curvas de cinética de adsorção, tanto para o BC-Mg/Fe quanto para a M-Mg/Fe indicaram a difusão intrapartícula não foi o único mecanismo que controlou o processo e a taxa de adsorção de fosfato (WEBER JR.; MORRIS, 1963). Esses resultados gráficos indicam a presença simultânea dos mecanismos de difusão de filme e difusão intrapartícula controlando a cinética de adsorção de espécies de fósforo (BOLBOL; FEKRI; HEJAZI-MEHRIZI, 2019).

5.3.3 Isoterma de adsorção

Na Tabela 5 estão apresentados os resultados da eficiência e capacidade de adsorção de fosfato em solução, em diferentes concentrações iniciais (C_i), bem como as concentrações de equilíbrio (C_e). O ensaio foi realizado em temperatura ambiente, com a temperatura inicial e final do líquido, respectivamente, de $24,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ e $22,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Tabela 5 - Concentração inicial (Ci) e remanescente de fosfato (Ce), eficiência de remoção e capacidade de adsorção de fosfato (Qe), para isoterma de adsorção de fosfato em biocarvão modificado (BC-Mg/Fe) e mistura de compostos de magnésio e ferro (M-Mg/Fe). Dosagem de adsorvente: 4 g L⁻¹; pH: 7,00; taxa de agitação: 70 rpm.

| Adsorvente | Ci (mg L ⁻¹) | Ce (mg L ⁻¹) | Eficiência (%) | Qe (mg g ⁻¹) |
|------------|--------------------------|--------------------------|----------------|--------------------------|
| BC-Mg/Fe | 25 | 0,05 | 99,8 | 6,15 |
| | 75 | 0,40 | 99,5 | 18,18 |
| | 100 | 0,72 | 99,3 | 25,35 |
| | 250 | 9,56 | 96,3 | 61,51 |
| | 500 | 29,76 | 94,1 | 118,94 |
| | 750 | 80,42 | 89,4 | 169,47 |
| | 1000 | 279,49 | 72,3 | 182,59 |
| | 1500 | 767,23 | 51,0 | 199,91 |
| | 2000 | 1217,59 | 40,4 | 206,79 |
| M-Mg/Fe | 25 | 0,08 | 99,7 | 6,14 |
| | 75 | 0,40 | 99,4 | 18,18 |
| | 100 | 1,01 | 99,0 | 25,27 |
| | 250 | 12,69 | 95,0 | 60,73 |
| | 500 | 35,32 | 93,0 | 117,55 |
| | 750 | 224,26 | 70,4 | 133,51 |
| | 1000 | 464,82 | 53,5 | 133,52 |
| | 1500 | 1117,74 | 28,7 | 112,28 |
| | 2000 | 1544,72 | 24,4 | 125,01 |

Fonte: Do autor (2022)

Como pode ser observado pela Tabela 5, foi verificada remoção de fosfato nas concentrações iniciais (20 a 500 mg L⁻¹), superior a 93,0% para o BC-Mg/Fe e M-Mg/Fe. Para todas as concentrações iniciais utilizadas no ensaio, o biocarvão modificado apresentou maiores eficiências de remoção, sendo a máxima de 99,8% na concentração de 25 mg L⁻¹; enquanto a M-Mg/Fe obteve máxima eficiência de 99,7%, nessa mesma concentração. A capacidade máxima de adsorção de fosfato observada foi 206,79 mg g⁻¹ para o BC-Mg e 133,52 mg g⁻¹ para a M-Mg/Fe.

Vale destacar que a maior capacidade de adsorção obtida para o BC-Mg/Fe em comparação à M-Mg/Fe mostra que houve um sinergismo positivo entre a casca de café e os compostos de magnésio e ferro, uma vez que, o biocarvão não modificado (sem os metais) apresentou uma capacidade de adsorção muito baixa, ao passo que a M-Mg/Fe apresentou boa capacidade de adsorção, mas consideravelmente inferior a do biocarvão modificado. Wan *et al.* (2017) também observaram um efeito sinérgico entre o biocarvão e HDL, com melhora na capacidade de adsorção de fosfato observada para o compósito em comparação ao HDL e o

biocarvão sem modificação. Isso evidencia o grande potencial deste material na adsorção do fosfato em meios aquosos, inclusive para elevadas concentrações deste poluente.

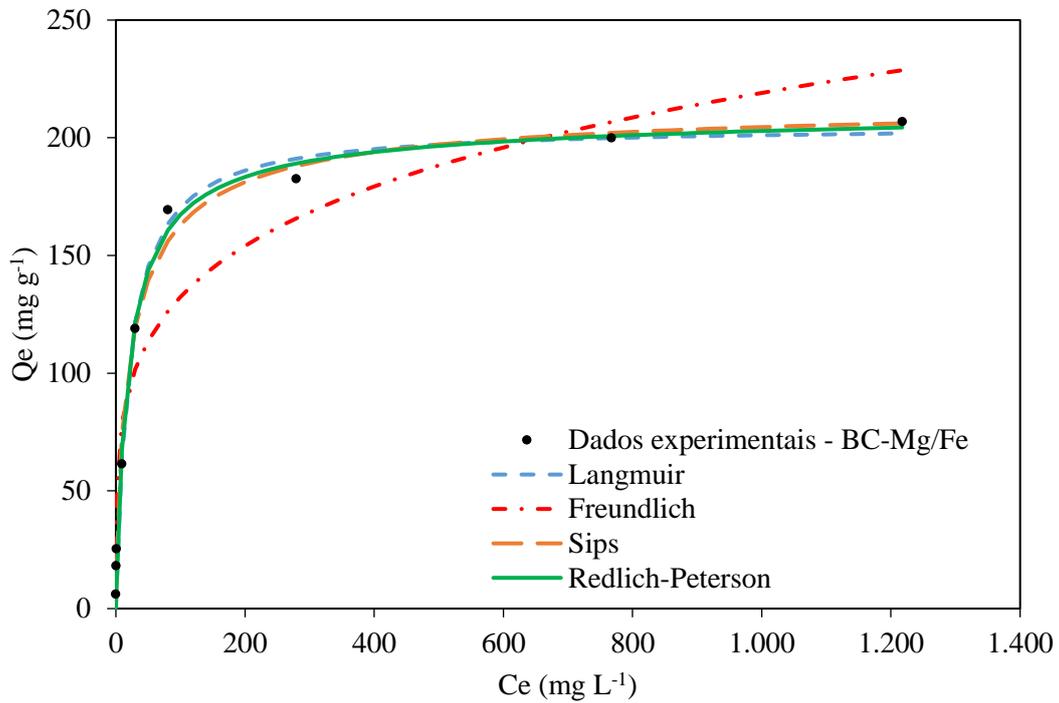
O mesmo foi observado por Rahman *et al.* (2021) que relataram capacidade de adsorção muito superior do compósito biocarvão/ HDL de Mg-Fe (117 a 1.588,9 mg g⁻¹) na remoção de fosfato, em comparação ao HDL (154 a 240,5 mg g⁻¹). No entanto, é válido pontuar, que essa capacidade de adsorção tão elevada observada por esses autores deve-se provavelmente ao biocarvão comercial que foi empregado, que era um tipo de carvão ativado de elevada área superficial (695 m² g⁻¹), visto que, valores tão elevados não são normalmente relatados na literatura.

É possível verificar que a eficiência de remoção de espécies de fósforo reduziu com o aumento da sua concentração inicial. Isso porque à medida que o fosfato foi sendo adsorvido, os sítios ativos dos adsorventes foram sendo ocupados, diminuindo os sítios disponíveis para adsorção. Por outro lado, a capacidade de adsorção dos materiais foi aumentando gradativamente, se aproximando da saturação dos sítios ativos e atingindo um platô, indicativo da saturação da superfície do material (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020, FOO; HAMEED, 2010).

No entanto, vale salientar que para a M-Mg/Fe, nas duas últimas concentrações do ensaio (1500 e 2000 mg L⁻¹), foi observada leve diminuição na capacidade de adsorção, indicando uma possível dessorção neste material em elevadas concentrações de equilíbrio. Esse processo pode ser atribuído a ocorrência de mecanismos de fisissorção, resultado de interações eletrostáticas fracas, incluindo forças de London, forças dipolo-dipolo e interações de Van der Waals (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020).

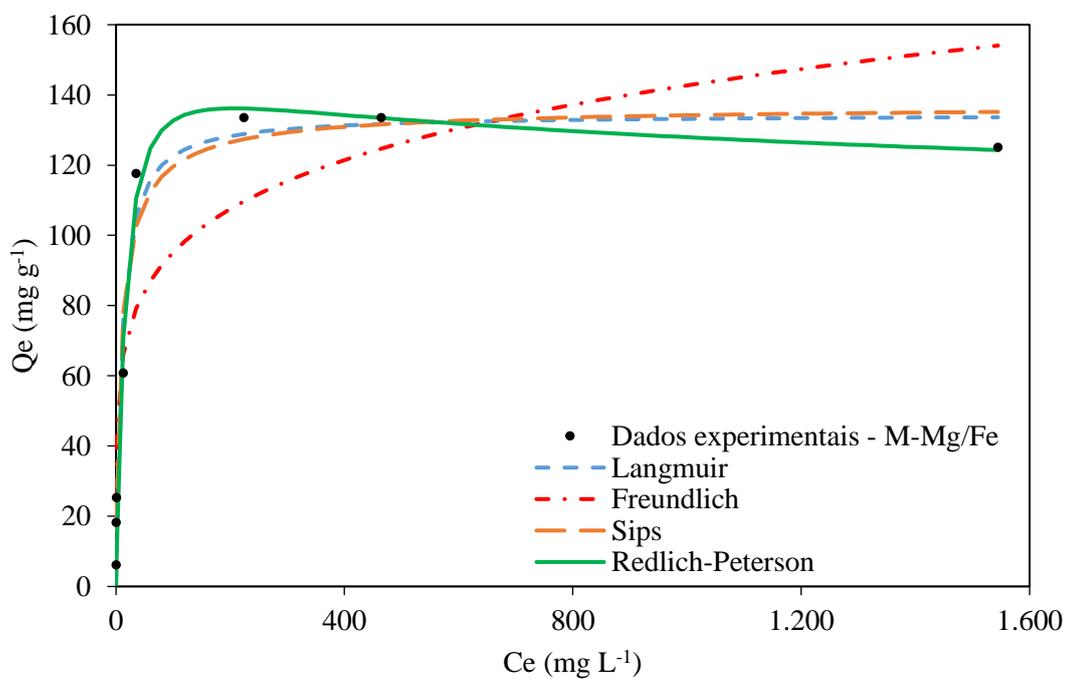
Levando em consideração os dados de equilíbrio e as propriedades de adsorção do adsorvente e do adsorvato, os modelos de isoterma de adsorção podem descrever os mecanismos de interação entre o adsorvente e o adsorvato. Deste modo, os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson foram ajustados aos dados experimentais do ensaio de isoterma de adsorção. Os ajustes dos modelos aos dados experimentais são apresentados nas Figuras 17 e 18.

Figura 17 - Isotherma de adsorção e ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson aos dados obtidos para a remoção de fosfato pelo biocarvão modificado (BC-Mg/Fe).



Fonte: Do autor (2022).

Figura 18 - Isotherma de adsorção e ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson aos dados obtidos para a remoção de fosfato pela mistura de compostos de magnésio e ferro (M-Mg/Fe).



Fonte: Do autor (2022).

A partir do ajuste aos modelos de isoterma (Figuras 17 e 18), foi possível realizar a classificação de Giles *et al.* (1960), na qual, a partir do formato exibido pela curvatura da isoterma, é possível fazer inferências sobre as interações entre adsorvato-adsorvente. A classificação é feita em quatro grupos principais, de acordo com a natureza inicial que descreve a isoterma [Sigmoidal (S), Langmuir (L), Alta Afinidade (H) e Partição Constante (C)] e cinco subgrupos (1, 2, 3, 4 e mx).

De acordo com essa classificação, as isotermas obtidas para BC-Mg/Fe e M-Mg/Fe podem ser aproximadas ao grupo H (alta afinidade) e subgrupo 2. A isoterma de tipo H é um caso especial da isoterma de tipo L, em que o adsorvente possui uma alta afinidade pelo soluto adsorvido. Neste grupo, a adsorção aumenta intensamente com o aumento da concentração em equilíbrio do soluto na fase líquida até atingir um platô, em que o soluto não responde pelo aumento da concentração, ou seja, atinge a saturação dos sítios ativos (LIMOUSIN *et al.*, 2007). O subgrupo 2 caracteriza-se por apresentar um único platô, em que o patamar de adsorção é alcançado.

Os parâmetros de ajuste dos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros das isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson ajustadas aos dados experimentais obtidos para a remoção de fosfato pelos adsorventes BC-Mg/Fe e M-Mg/Fe.

| Adsorvente | Modelo | Parâmetro 1 | Parâmetro 2 | Parâmetro 3 | R ² | ERRSQ |
|------------|------------------|----------------|----------------|----------------------------|----------------|----------|
| BC-Mg/Fe | Langmuir | $K_L = 0,0487$ | $b = 205,23$ | - | 0,9932 | 727,65 |
| | Freundlich | $K_F = 48,35$ | $n = 4,57$ | - | 0,9245 | 4.484,73 |
| | Sips | $K_S = 0,096$ | $n_s = 1,33$ | $q_{m\acute{a}x} = 216,47$ | 0,9911 | 565,25 |
| | Redlich-Peterson | $K_R = 11,049$ | $a_R = 0,0616$ | $g = 0,9795$ | 0,9929 | 704,82 |
| M-Mg/Fe | Langmuir | $K_L = 0,103$ | $b = 134,48$ | - | 0,9716 | 833,04 |
| | Freundlich | $K_F = 42,29$ | $n = 5,68$ | - | 0,8242 | 4.027,31 |
| | Sips | $K_S = 0,179$ | $n_s = 1,27$ | $q_{m\acute{a}x} = 137,52$ | 0,9672 | 748,44 |
| | Redlich-Peterson | $K_R = 9,115$ | $a_R = 0,0409$ | $g = 1,0781$ | 0,9845 | 668,89 |

Fonte: Do autor (2022).

Pode ser verificado que, em geral, os modelos de isoterma avaliados mostraram um bom ajuste aos dados experimentais, para ambos os adsorventes (biocarvão modificado e M-

Mg/Fe), com exceção do modelo de Freundlich, que obteve elevado erro ($ERRSQ > 4.000$) na capacidade preditiva das isotermas, como pode ser visualizado pelas Figuras 15 e 16, embora tenha apresentado um bom coeficiente de determinação para o biocarvão modificado ($R^2 = 0,924$).

Para BC-Mg/Fe, os modelos de Sips e Redlich-Peterson foram os que melhor se ajustaram aos dados experimentais, com coeficientes de determinação próximos ($R^2 = 0,9911$ e $0,9929$, nesta ordem), embora o modelo de Sips não tenha apresentado exatamente o maior de coeficiente de determinação, foi o modelo que obteve o menor erro se comparado aos demais ($ERRSQ = 565,25$), o que assinala sua melhor capacidade preditiva, associada ao coeficiente R^2 . A capacidade máxima de adsorção prevista pelo modelo de Sips para BC-Mg/Fe foi de $216,47 \text{ mg g}^{-1}$, pouco superior à observada experimentalmente, de $206,79 \text{ mg g}^{-1}$.

O modelo de Sips é uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich. Em baixas concentrações de adsorvato, a isoterma de Sips se reduz efetivamente à isoterma de Freundlich e, portanto, não segue a Lei de Henry. Para altas concentrações de adsorvato, este modelo prevê uma capacidade de adsorção em monocamada característica da isoterma de Langmuir. A constante n_s é muitas vezes considerada como o fator de heterogeneidade do sistema, que pode derivar tanto do adsorvente quanto do adsorvato ou ser uma combinação destes. O parâmetro n_s é geralmente menor que a unidade e, portanto, quanto menor for esse parâmetro, mais heterogêneo é o sistema, enquanto valores próximos a (ou exatamente) 1 indicam um adsorvente com sítios de ligação relativamente homogêneos (SAADI *et al.*, 2015). Se $n_s=1$, este modelo se reduz à equação de Langmuir. Assim, o parâmetro $n_s = 1,33$, obtido no ajuste ao modelo de Sips, relativamente próximo à unidade, faz com que esse modelo se aproxime mais à isoterma de Langmuir do que de Freundlich (WAN; GUO, 2020).

Vale destacar que o modelo de Redlich-Peterson também é uma isoterma híbrida, que incorpora ambas as isotermas de Langmuir e Freundlich, sendo que a dependência linear da concentração no numerador e uma função exponencial no denominador o tornam capaz de representar o equilíbrio de adsorção em uma ampla faixa de concentração do adsorvato, que pode ser aplicado tanto a sistemas homogêneos quanto a sistemas heterogêneos (FOO; HAMEED, 2010; SAADI *et al.*, 2015).

O parâmetro “g” previsto no modelo de Redlich-Peterson se relaciona à heterogeneidade do sistema, sendo que para altas concentrações do adsorvato, “g” tende à zero e a isoterma de Redlich-Peterson se aproxima à de Freundlich, e o sistema se caracteriza como mais heterogêneo; enquanto para baixas concentrações “g” é igual a 1, e o modelo se

reduz à equação de Langmuir, caracterizando-se como um sistema homogêneo (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; WANG; GUO, 2020).

De maneira análoga a interpretação feita para Sips, considerando que o valor do parâmetro “g” obtido para BC-Mg/Fe é próximo à unidade ($g = 0,979$), há um indicativo de que o modelo de Redlich-Peterson se aproxima ao de Langmuir, o que também explica o bom ajuste obtido para o modelo de Langmuir e o seu maior coeficiente de determinação ($R^2 = 0,993$ e $ERRSQ = 727,7$).

Essas observações podem ser visualizadas pela Figura 17, em que a curva dos modelos de Langmuir, Redlich-Peterson e Sips praticamente se sobrepõem, mostrando ajustes bem próximos desses modelos, o que permite assumir que alguns pressupostos do modelo de Langmuir podem ajudar a descrever o processo de adsorção de fosfato por BC-Mg/Fe.

Assim, pode-se inferir que os sítios de ligação de BC-Mg/Fe apresentam relativa homogeneidade e a adsorção de fosfato pode ter ocorrido, preferencialmente, em monocamadas, o que é coerente com um possível mecanismo de quimissorção, em que há a formação de uma monocamada de adsorvato sobre o adsorvente (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020). Embora, possivelmente, o biocarvão modificado não apresente exatamente a superfície ideal descrita por Langmuir (SAADI et al., 2015), já que este modelo considera a adsorção em monocamadas, em locais de superfície idênticos e equivalentes, com igual energia de ativação de adsorção de cada molécula, resultando em adsorção homogênea e sem transmigração ou interação entre as espécies adsorvidas no plano da superfície (GHOSAL; GUPTA, 2017).

Yang *et al.* (2019) obtiveram bons ajustes dos modelos de Langmuir, Redlich-Peterson e Freundlich para compósitos de biocarvão e HDL de Zn/Al (B-Zn/Al), Mg/Al (B-Mg/Al) e Ni/Fe (B-Ni/Fe) na adsorção de fósforo, que, de acordo com os autores, pode ser controlada por múltiplos processos. As capacidades máximas de adsorção estimadas pelo modelo de Langmuir para B-Zn/Al, B-Mg/Al e B-Ni/Fe foram, respectivamente, 64,9; 152,1 e 78,3 mg g^{-1} a 25°C. Wang *et al.* (2020) observaram que os modelos de Freundlich e Langmuir reproduziram razoavelmente bem os dados de isoterma para o compósito biocarvão/ HDL de Mg-Al, com coeficiente de determinação superiores a 0,9, sendo prevista pelo modelo de Langmuir uma capacidade máxima de adsorção para o compósito de 172 mg g^{-1} .

Para a M-Mg/Fe, o modelo de Redlich-Peterson foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais ($R^2 = 0,985$ e $ERRSQ = 668,9$), seguido pelo de Langmuir ($R^2 = 0,972$ e $ERRSQ = 833,0$) e Sips ($R^2 = 0,967$ e $ERRSQ = 748,4$). Deve-se destacar, que da mesma forma que para BC-Mg/Fe, os parâmetros “g” de Redlich-Peterson e “n_s” do modelo de Sips apresentaram valores próximos à unidade ($g = 1,0781$ e $n_s = 1,27$), o que os aproxima ao

modelo de Langmuir. Desta forma, a remoção do fosfato pela M-Mg/Fe também se deu, preferencialmente, em monocamadas, em uma superfície relativamente homogênea e com distribuição uniforme de energia entre os sítios ativos. A capacidade máxima de adsorção estimada pelo modelo de Langmuir para a M-Mg/Fe foi de 134,48 mg g⁻¹, bem próxima à obtida experimentalmente, de 133,52 mg g⁻¹, evidenciando uma boa capacidade preditiva deste modelo.

O valor do coeficiente de energia de ligação do modelo de Langmuir para o BC-Mg/Fe ($K_L = 0,0487$) foi menor que para a M-Mg/Fe ($K_L = 0,103$), sugerindo que a dessorção do fosfato adsorvido pela M-Mg/Fe é energeticamente dificultada (SOLIEMANZADEH *et al.*, 2016; BOLBOL; FEKRI; HEJAZI-MEHRIZI, 2019). Tal informação torna-se importante, pois, apesar de muitas semelhanças entre o BC-Mg/Fe e a M-Mg/Fe, a possibilidade de utilização do fosfato adsorvido como fertilizante torna-se mais fácil quando da utilização do BC-Mg/Fe para remoção de fosfato de águas residuárias.

Em estudo de Ashekuzzaman e Jiang (2017), os autores verificaram que as isotermas de Langmuir e Freundlich se ajustaram bem aos dados de adsorção de fosfato por HDL de Mg-Fe-Cl, com melhor ajuste observado para a isoterma de Langmuir, que previu a capacidade máxima de adsorção de fosfato para este adsorvente de 14,89 mg g⁻¹. Rahman *et al.* (2021) também obtiveram um bom ajuste dos modelos de Freundlich e Langmuir na adsorção de fosfato pelo HDL de Mg-Fe, sendo previstas pelo modelo de Langmuir altas capacidades máximas de adsorção de fosfato (154 a 241 mg g⁻¹).

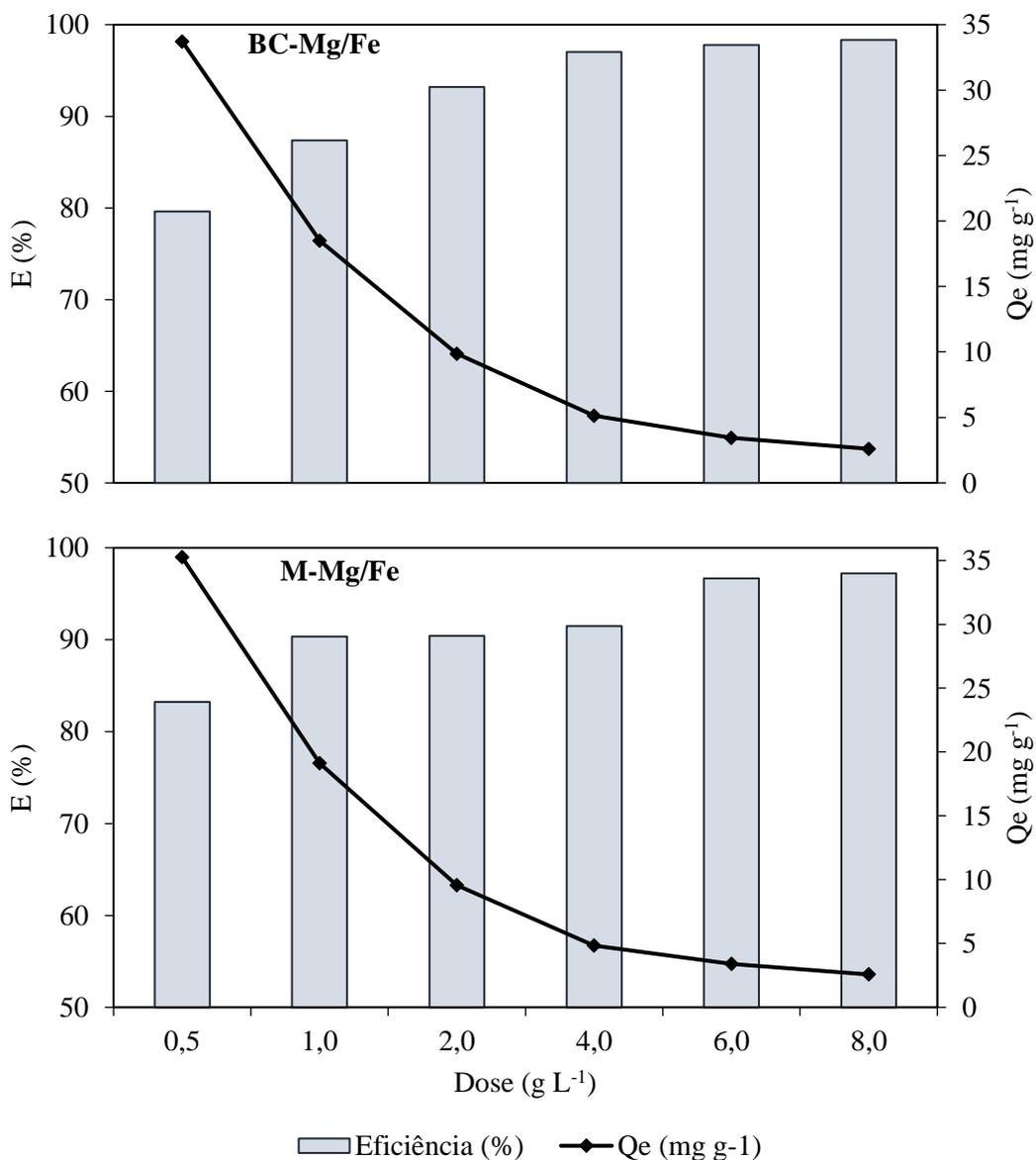
5.4 Ensaios de adsorção com efluente de abatedouro de suínos

Para avaliar a aplicação dos adsorventes produzidos e desempenho destes materiais na remoção de fosfato em água residuária, foram realizados o teste de dosagem dos adsorventes e o ensaio de cinética de adsorção com efluente de abatedouro de suínos. O efluente para o ensaio de adsorção foi coletado na saída da estação de tratamento para avaliar sua aplicação como tratamento terciário. Uma vez que, como pôde ser observado pelas características do efluente pré-tratado e tratado (Tabela 1), não houve basicamente nenhuma remoção de fósforo ao longo do sistema de tratamento de efluentes empregado no abatedouro, o que justifica a adoção de um pós-tratamento para remoção deste poluente.

5.4.1 Teste de dose dos adsorventes

A dosagem do adsorvente é um importante fator que afeta a eficiência de adsorção e deve ser avaliada, especialmente, quando se destina ao tratamento de efluentes, uma vez que uma dosagem insuficiente leva a uma remoção incompleta, enquanto uma dosagem excessiva resulta em aumento no custo do processo (OU *et al.*, 2023). Deste modo, foi realizado o teste de dose com o efluente para o BC-Mg/Fe e M-Mg/Fe. Os resultados de quantidade adsorvida e eficiência de remoção em função da dose de adsorvente estão apresentados na Figura 19.

Figura 19 - Capacidade de adsorção (Q_e) e eficiência de remoção de fosfato, em função da dose de BC-Mg/Fe e M-Mg/Fe.



Fonte: Do autor (2022).

Como pode ser observado na Figura 19, a eficiência de remoção das espécies de fósforo aumentou gradativamente com o aumento da dosagem do adsorvente, tanto para o BC-Mg/Fe quanto para a M-Mg/Fe, uma vez que o aumento da dosagem fornece maior área superficial e mais sítios de adsorção (ZHANG *et al.*, 2021). Foram obtidas máximas eficiências de 98,3 e 97,2%, respectivamente, para BC-Mg/Fe e M-Mg/Fe, na maior dosagem avaliada, de 8 g L⁻¹. No entanto, para doses inferiores foi possível observar remoções satisfatórias. Com dose de 4 g L⁻¹ para o biocarvão modificado foi alcançada remoção de 97,0% de fosfato, enquanto com uma dose de 6 g L⁻¹ da M-Mg/Fe 96,7% do fosfato inicial foi removido.

Ashekuzzaman e Jiang (2017) obtiveram resultados semelhantes ao do presente estudo, tratando também efluentes secundários, provenientes de estação de tratamento de esgoto doméstico, em que as remoções de fosfato aumentaram com as doses de HDL de Mg-Fe-Cl, sendo alcançada eficiência de remoção acima de 98% a partir da dose de 4 g L⁻¹.

Por outro lado, enquanto a eficiência aumentou com o aumento da dosagem, a capacidade de adsorção diminuiu gradativamente, passando de 33,72 mg g⁻¹ para 2,60 mg g⁻¹ e de 35,25 mg g⁻¹ para 2,57 mg g⁻¹, respectivamente, para BC-Mg/Fe e M-Mg/Fe à medida que a dose aumentou de 0,5 para 8 g L⁻¹. O mesmo foi observado por Zhang *et al.* (2021), com redução 40,5 para 16,7 mg g⁻¹ na capacidade de adsorção de fosfato por biocarvão modificado com óxidos bimetálicos de Mg-Fe. De acordo com os autores, com o aumento da dosagem, os sítios de adsorção permanecem insaturados na dosagem mais alta, de modo que a unidade de massa do adsorvente por quantidade de fósforo diminui.

5.5.2 Cinética de adsorção

Com o intuito de avaliar se o tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção do fosfato em efluente foi afetado pela complexidade da matriz componente do efluente avaliado, foi realizado ensaio cinético. Os resultados das concentrações remanescentes de fosfato, eficiência de adsorção e capacidade de adsorção de fosfato para o BC-Mg/Fe e M-Mg/Fe, em função do tempo de contato, estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Concentração de fosfato (Ct), eficiência de remoção e quantidade adsorvida de fósforo (Qt) em função do tempo de contato, para ensaio cinético em efluente de abatedouro de suínos com BC-Mg/Fe e M-Mg/Fe. Dosagem de adsorvente: 4 g L⁻¹; concentração inicial de fosfato: 21,18 mg L⁻¹; pH natural: 7,74; taxa de agitação: 70 rpm.

| Adsorvente | Tempo (min) | Ct (mg L ⁻¹) | Eficiência (%) | Qt (mg g ⁻¹) |
|------------|-------------|--------------------------|----------------|--------------------------|
| BC-Mg/Fe | 5 | 3,05 | 85,6 | 4,53 |
| | 15 | 2,68 | 87,4 | 4,62 |
| | 30 | 2,01 | 90,5 | 4,79 |
| | 60 | 1,66 | 92,2 | 4,88 |
| | 90 | 1,22 | 94,2 | 4,99 |
| | 120 | 1,22 | 94,2 | 4,99 |
| | 240 | 0,89 | 95,8 | 5,07 |
| | 360 | 0,84 | 96,0 | 5,08 |
| | 600 | 0,43 | 97,9 | 5,19 |
| | 1440 | 0,30 | 98,6 | 5,22 |
| 2880 | 0,29 | 98,6 | 5,22 | |
| M-Mg/Fe | 5 | 4,34 | 79,5 | 4,21 |
| | 15 | 3,51 | 83,4 | 4,42 |
| | 30 | 3,21 | 84,8 | 4,49 |
| | 60 | 2,62 | 87,6 | 4,64 |
| | 90 | 2,25 | 89,4 | 4,73 |
| | 120 | 1,97 | 90,7 | 4,80 |
| | 240 | 1,55 | 92,7 | 4,91 |
| | 360 | 1,33 | 93,7 | 4,96 |
| | 600 | 0,84 | 96,0 | 5,08 |
| | 1440 | 0,58 | 97,3 | 5,15 |
| 2880 | 0,53 | 97,5 | 5,16 | |

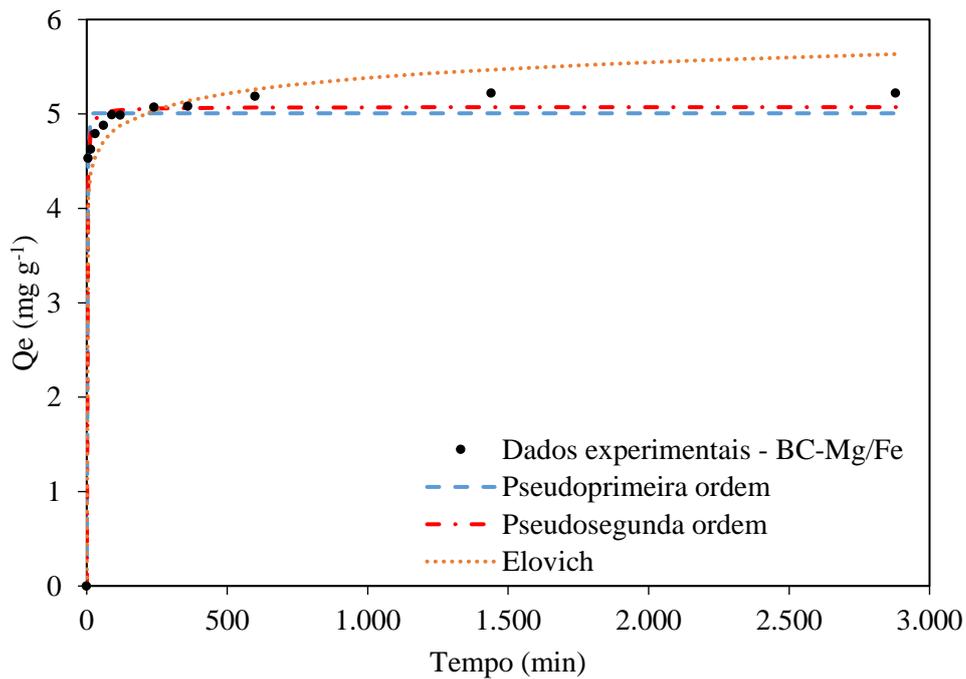
Fonte: Do autor (2022).

Foi observada uma rápida adsorção das espécies de fósforo no efluente, sendo que com apenas 30 minutos, mais de 90% do fosfato inicial já havia sido removido por BC-Mg/Fe e 84% pela M-Mg/Fe. O equilíbrio de adsorção, por outro lado, foi atingido com 240 minutos para o BC-Mg/Fe e 600 minutos para a M-Mg/Fe. Apesar da variedade na composição química do efluente e diversos componentes coexistentes competirem por sítios ativos nos

adsorventes, uma seletividade para o fosfato é observada, alcançando uma alta eficiência na remoção deste poluente, de 98,6% ($5,22 \text{ mg g}^{-1}$) para BC-Mg/Fe e 97,5% ($5,16 \text{ mg g}^{-1}$) para a M-Mg/Fe. A adsorção mais rápida do fósforo no efluente, em comparação à solução sintética de fósforo, pode ser atribuída a menor concentração inicial do fosfato ($21,18 \text{ mg g}^{-1}$) em relação à solução de fósforo (100 mg L^{-1}), considerando a alta capacidade de adsorção dos materiais.

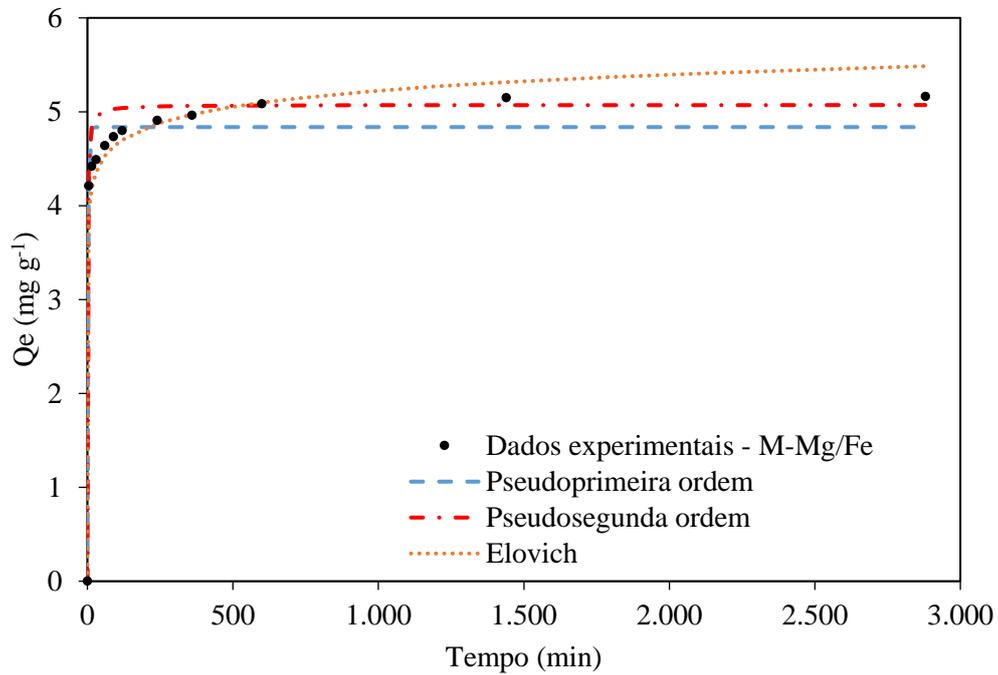
Para auxiliar no entendimento dos mecanismos de adsorção de fosfato pelos adsorventes, em efluentes, os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula. O gráfico com o ajuste dos modelos é apresentado nas Figuras 20-22 e os parâmetros dos modelos cinéticos são apresentados na Tabela 8.

Figura 20 - Cinética de adsorção de fósforo em efluente de abatedouro de suínos e ajuste dos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich para BC-Mg/Fe.



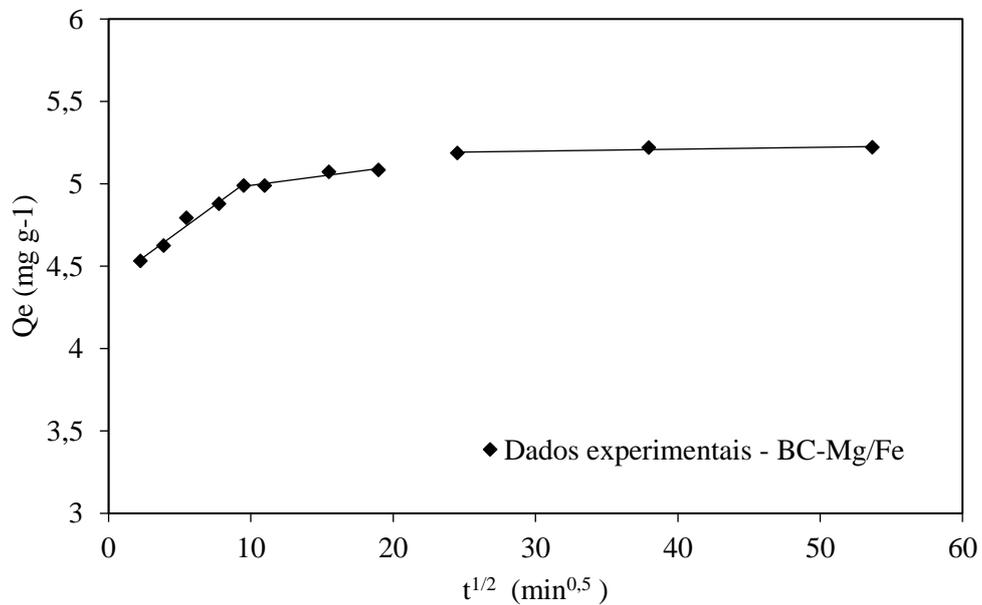
Fonte: Do autor (2022).

Figura 21 - Cinética de adsorção de fósforo em efluente de abatedouro de suínos e ajuste dos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich para M-Mg/Fe.



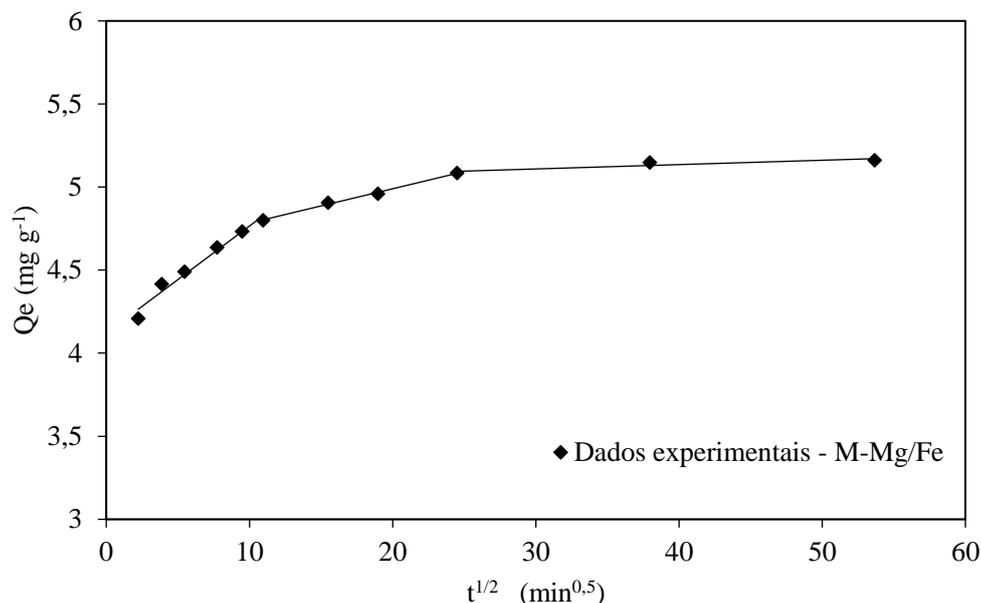
Fonte: Do autor (2022).

Figura 22 - Ajuste do modelo de difusão intrapartícula aos dados experimentais de adsorção de fosfato de efluente de abatedouro de suínos para BC-Mg/Fe.



Fonte: Do autor (2022).

Figura 23 - Ajuste do modelo de difusão intrapartícula aos dados experimentais de adsorção de fosfato de efluente de abatedouro de suínos para M-Mg/Fe.



Fonte: Do autor (2022).

Tabela 8 – Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem (PPO), pseudo-segunda ordem (PSO), Elovich e difusão intrapartícula ajustados aos dados experimentais de adsorção de fosfato de efluente de abatedouro de suínos por BC-Mg/Fe e M-Mg/Fe.

| Adsorvente | Modelo | Parâmetro 1 | Parâmetro 2 | R ² | ERRSQ |
|-------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------|---------|
| BC-Mg/Fe | PPO | K ₁ = 0,467 | Se = 5,01 | 0,9853 | 0,3387 |
| | PSO | K ₂ = 0,2579 | Se = 5,07 | 0,9929 | 0,163 |
| | Elovich | α = 1.606.037 | β = 4,205 | 0,9765 | 0,5999 |
| | Difusão intrapartícula | K ₁ = 0,0631 | C ₁ = 4,3997 | 0,9795 | 0,0028 |
| | | K ₂ = 0,0114 | C ₂ = 4,8767 | 0,9182 | 0,00065 |
| K ₃ = 0,0012 | | C ₃ = 5,1637 | 0,7214 | 0,00023 | |
| M-Mg/Fe | PPO | K ₁ = 0,401 | Se = 4,84 | 0,9715 | 0,6235 |
| | PSO | K ₂ = 0,185 | Se = 4,926 | 0,9849 | 0,3303 |
| | Elovich | α = 376.061 | β = 4,047 | 0,9868 | 0,3228 |
| | Difusão intrapartícula | K ₁ = 0,0645 | C ₁ = 4,1203 | 0,9227 | 0,0065 |
| | | K ₂ = 0,0157 | C ₂ = 4,6628 | 0,9962 | 0,00256 |
| K ₃ = 0,0026 | | C ₃ = 5,0306 | 0,8388 | 0,00056 | |

α (mg g⁻¹ min⁻¹); β (mg g⁻¹); Se (mg g⁻¹); K₁(min⁻¹); K₂ (mg g⁻¹ min⁻¹); C (mg g⁻¹); K₃ (mg g⁻¹ min^{-0,5}).

Fonte: Do autor (2022).

Em geral, todos os modelos avaliados obtiveram uma boa capacidade preditiva para adsorção de fosfato no efluente, com bons coeficientes de determinação e baixos valores para a soma do quadrado dos erros (ERRSQ), inclusive, menores ERRSQ que os obtidos para os ajustes cinéticos com as soluções sintéticas de fósforo, tanto para o biocarvão modificado quanto para a M-Mg/Fe ($R^2 \geq 0,971$ e $ERRSQ \leq 0,623$). O bom ajuste a vários modelos indica que múltiplos mecanismos podem estar envolvidos na adsorção de fosfato por estes materiais (ZHANG *et al.*, 2022b).

O modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais para o BC-Mg/Fe foi o de pseudo-segunda ordem ($R^2 = 0,993$ e $ERRSQ = 0,163$), o que a literatura tem indicado ser a quimiossorção o principal fator de controle da adsorção, com formação de novas ligações covalentes e a ligação de grupos funcionais de superfície do biocarvão modificado com o fosfato (LIU *et al.*, 2021). O bom ajuste ao modelo de pseudoprimeira ($R^2 = 0,985$ e $ERRSQ = 0,338$) sugeriu que mecanismos de fisissorção também podem estar envolvidos no processo de adsorção do fosfato (FAHEEM *et al.*, 2020; ALMANASSRA *et al.*, 2021). Tais mecanismos, entretanto, precisam ser corroborados com análises complementares (seção 5.5).

Da mesma forma, o modelo de Elovich também obteve uma boa capacidade preditiva da adsorção de fosfato ($R^2 = 0,976$ e $ERRSQ = 0,623$), em que o elevado valor da taxa inicial de adsorção ($\alpha = 1.606.037 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) relaciona-se à rápida adsorção de fosfato verificada nos estágios iniciais.

O bom ajuste ao modelo de difusão intrapartícula mostra que a adsorção ocorreu em três estágios bem delineados, com uma rápida difusão intraporo no primeiro estágio ($K_1 = 0,0631 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$), enquanto no segundo estágio a difusão intrapartícula foi o principal fator limitante da taxa de adsorção, com parâmetro K_d ($K_2 = 0,0114 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$) bem menor do que no primeiro estágio.

Para a M-Mg/Fe, o modelo cinético de Elovich foi o que apresentou maior coeficiente de determinação ($R^2 = 0,987$) e menor erro ($ERRSQ = 0,323$), com elevada taxa de adsorção inicial ($\alpha = 376.061 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$), o mesmo foi verificado por Ou *et al.* (2023), com melhor ajuste do modelo de Elovich na adsorção de fosfato em efluentes industriais por compósito biocarvão e HDL Fe-Ca.

O modelo de pseudo-segunda ordem também mostrou bom ajuste aos dados experimentais da M-Mg/Fe, inclusive com valores de coeficiente de determinação e de função erro bem próximos aos valores de ajuste obtidos para o modelo de Elovich ($R^2 = 0,985$ e

ERRSQ = 0,330). Além disso, os mecanismos físicos podem ser considerados relevantes, dado o bom ajuste ao modelo de pseudoprimeira ordem ($R^2 = 0,9715$ e ERRSQ = 0,6235).

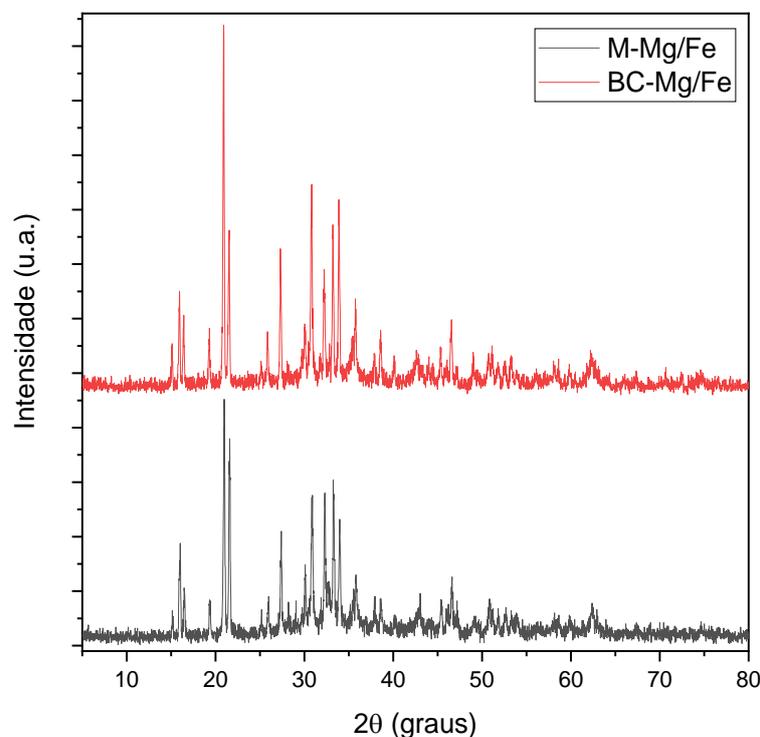
Para óxidos metálicos e adsorventes à base de HDL, o comportamento de adsorção é explicado pela adsorção rápida nos estágios iniciais que resulta de interações eletrostáticas entre as superfícies de óxido de metal carregadas positivamente e os íons de fosfato carregados negativamente (VIKRANT *et al.*, 2018), fato que corrobora com os resultados obtidos para os ensaios com efluente e soluções de fósforo.

5.5 Avaliação dos mecanismos de adsorção de fosfato

Os mecanismos envolvidos na adsorção de fosfato foram investigados, com base nas análises complementares dos adsorventes carregados com fosfato, por meio do DRX, MEV, EDS e FTIR.

A análise de DRX foi realizada após a adsorção de fosfato para o compósito BC-Mg/Fe e M-Mg/Fe, com intuito de obter informações sobre a cristalinidade destes materiais e os compostos que podem ter sido formados com o fosfato adsorvido. O resultado pode ser visualizado pelo difratograma na Figura 24.

Figura 24 - Análise de difratometria de raios X para o biocarvão modificado (BC-Mg/Fe) e M-Mg/Fe após adsorção de fosfato em solução sintética.



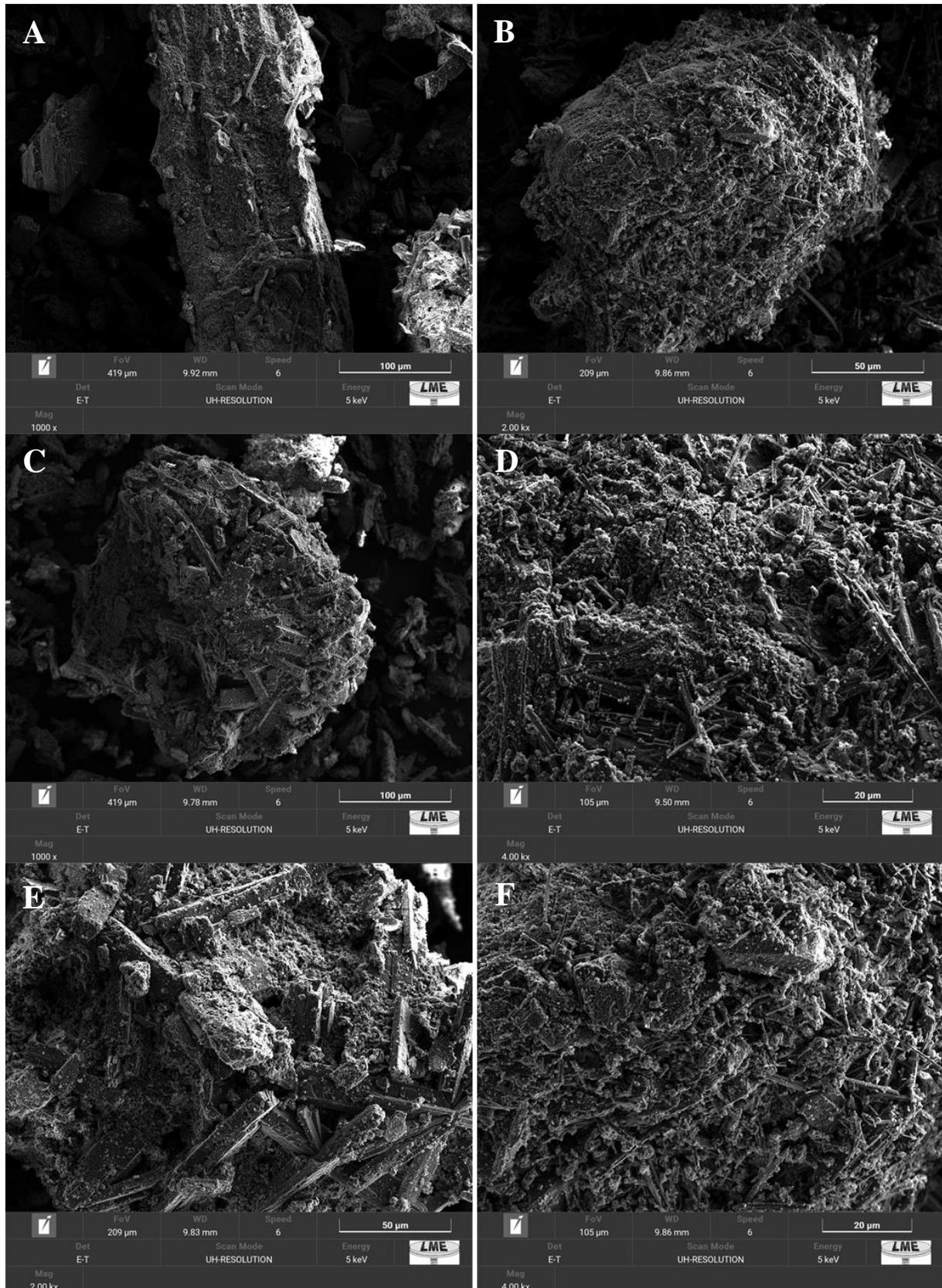
Fonte: Do autor (2023).

O BC-Mg/Fe e a M-Mg/Fe carregados com fosfato exibiram novos picos não observados nos materiais antes da adsorção, devido à formação de compostos estequiométricos específicos do tipo fosfato de ferro/magnésio gerados durante a adsorção do adsorvato (RAHMAN *et al.*, 2021).

Após a adsorção, foram observadas para o BC-Mg/Fe picos em 40,1° e 49,0° atribuídos a $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e FePO_4 , respectivamente (RAHMAN *et al.*, 2021). Além disso, cristais de $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ foram identificados pelos picos em 16,42°, 20,90° e 21,54°; e cristais de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ pelos picos em 30,82° e 38,58°. Já a M-Mg/Fe apresentou as fases cristalinas de $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, indicada pelos picos em 16,46°, 20,98° e 21,60°, além de cristais de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, pelos picos em 30,84° e 38,54°. Estes resultados indicaram que a formação de cristais envolvendo as espécies de fósforo contribuem para a remoção do contaminante do meio.

A morfologia e composição química do BC-Mg/Fe e M-Mg/Fe também foram investigadas após ensaio de adsorção e estão apresentadas na Figura 25.

Figura 25 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura do BC-Mg/Fe (A, C e E) e M-Mg/Fe (B, D e F) após ensaio de adsorção de fósforo em solução de fósforo sintética.



Fonte: Do autor (2022).

Como pode ser visualizado pelas micrografias (Figuras 6 e 25), foi verificada uma mudança na morfologia dos materiais (BC-Mg/Fe e M-Mg/Fe) após processo de adsorção, em que os depósitos superficiais amorfos, anteriormente identificados, não foram mais evidentes, dando lugar a estruturas em forma de agulhas e a uma superfície bem irregular.

Liu *et al.* (2021) observaram após ensaio de adsorção com fosfato a formação de grandes cristais na superfície do biocarvão modificado, aumento da rugosidade em que a estrutura dos poros não era mais visível. Os autores sugeriram que houve formação de cristais de fosfato durante a adsorção, já que a precipitação foi indicada como um dos mecanismos que explicava a complexação de óxidos ferrosos hidratados com fosfato.

Os espectros de EDS obtidos para o BC-Mg/Fe e M-Mg/Fe após os ensaios de adsorção mostram bandas de fósforo bem evidentes para ensaio em solução sintética (Figura 26A e 26B) e bandas pouco menos pronunciadas com o efluente (Figura 26 e 26), possivelmente pela menor concentração de fosfato no efluente; estes resultados indicaram uma adsorção bem-sucedida de fósforo pelos materiais. Os mapas elementares (Figura 27) mostraram uma distribuição homogênea do fósforo sobre as superfícies do BC-Mg/Fe M-Mg/Fe e confirmam a coexistência deste elemento com o Mg, Fe e O em posições similares na superfície dos materiais (ALHUJAILY *et al.*, 2020; RAHMAN *et al.*, 2021).

Deve-se destacar que, com a adsorção de fosfato, houve a diminuição das razões atômicas de Mg, Fe e O, mas os mesmos se mantiveram, juntamente com o P, como os principais elementos de superfície. O mesmo fato foi observado por Zhang *et al.* (2021) após adsorção de fosfato por biocarvão de lodo ativado modificado com Mg e Fe.

Vale salientar, ainda, que o cloro presente no espectro inicial de EDS para M-Mg/Fe e BC-Mg/Fe não foi quantificado nas amostras após a adsorção de fosfato em soluções sintéticas (Figura 26A e 26B), e para o ensaio com efluente este mesmo fato é observado apenas pra o BC-Mg/Fe (Figura 23C), enquanto para M-Mg/Fe o cloro foi quantificado, mas em quantidade bem inferior a observada para este mesmo material bruto (Figura 5C). Estas observações podem indicar que ocorreu troca iônica entre os ânions de Cl⁻ e fosfato, mecanismo também relatado em outros estudos (ASHEKUZZAMAN; JIANG, 2017; RAHMAN *et al.*, 2021).

Figura 26 - Composição química dos materiais adsorventes obtidas por análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) após adsorção de fosfato em solução sintética para (A) BC-Mg/Fe e (B) M-Mg/Fe; e após adsorção de fosfato em efluente para (C) BC-Mg/Fe e (D) M-Mg/Fe.

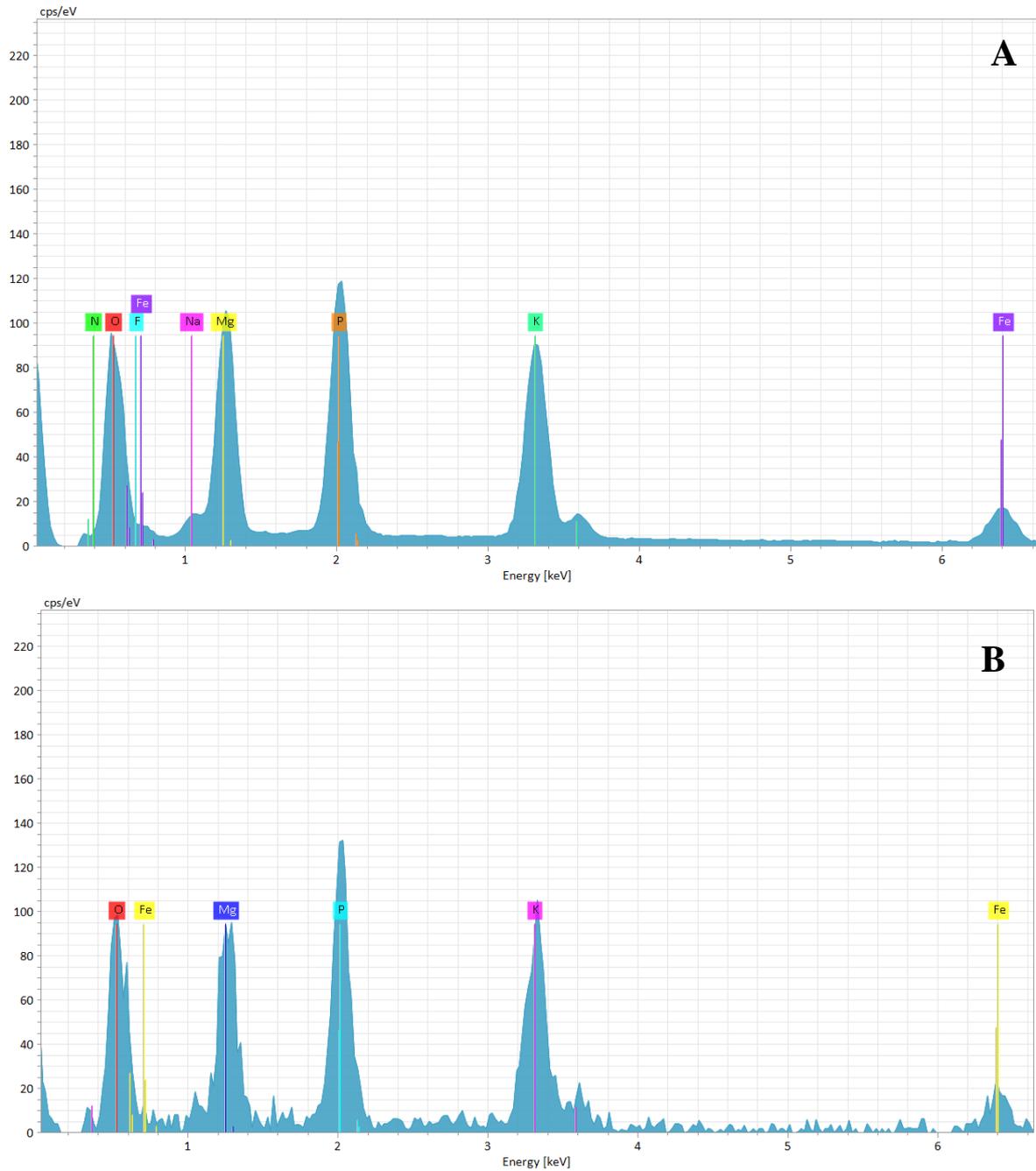
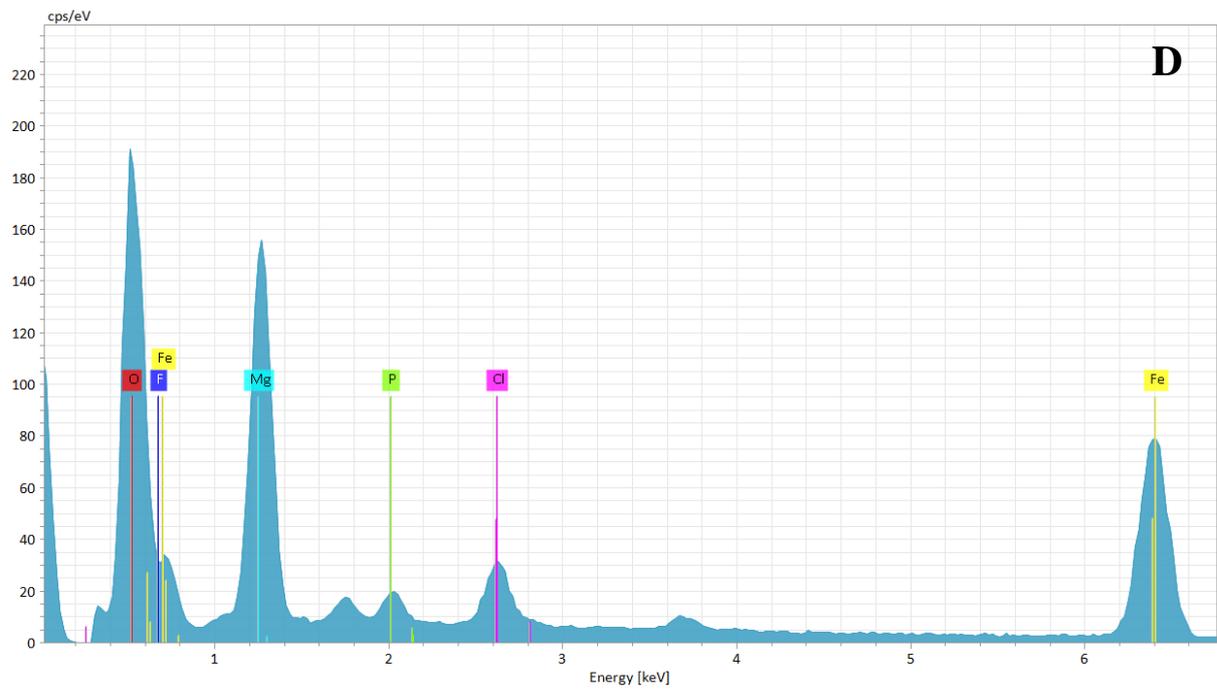
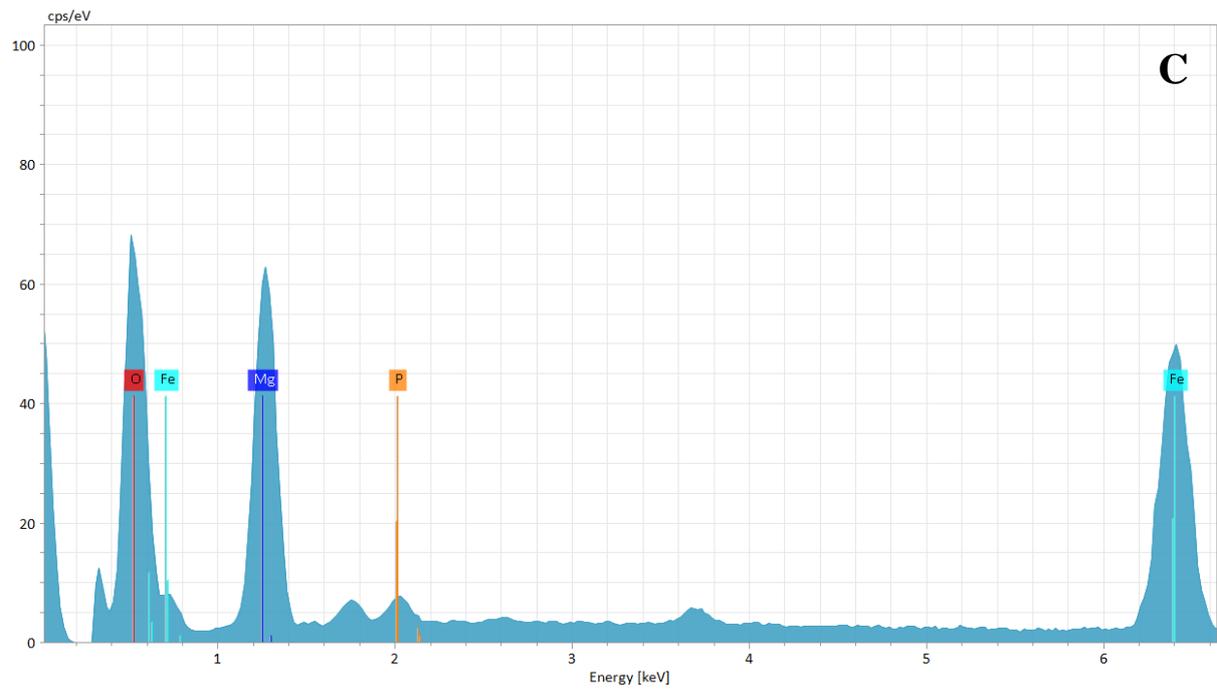
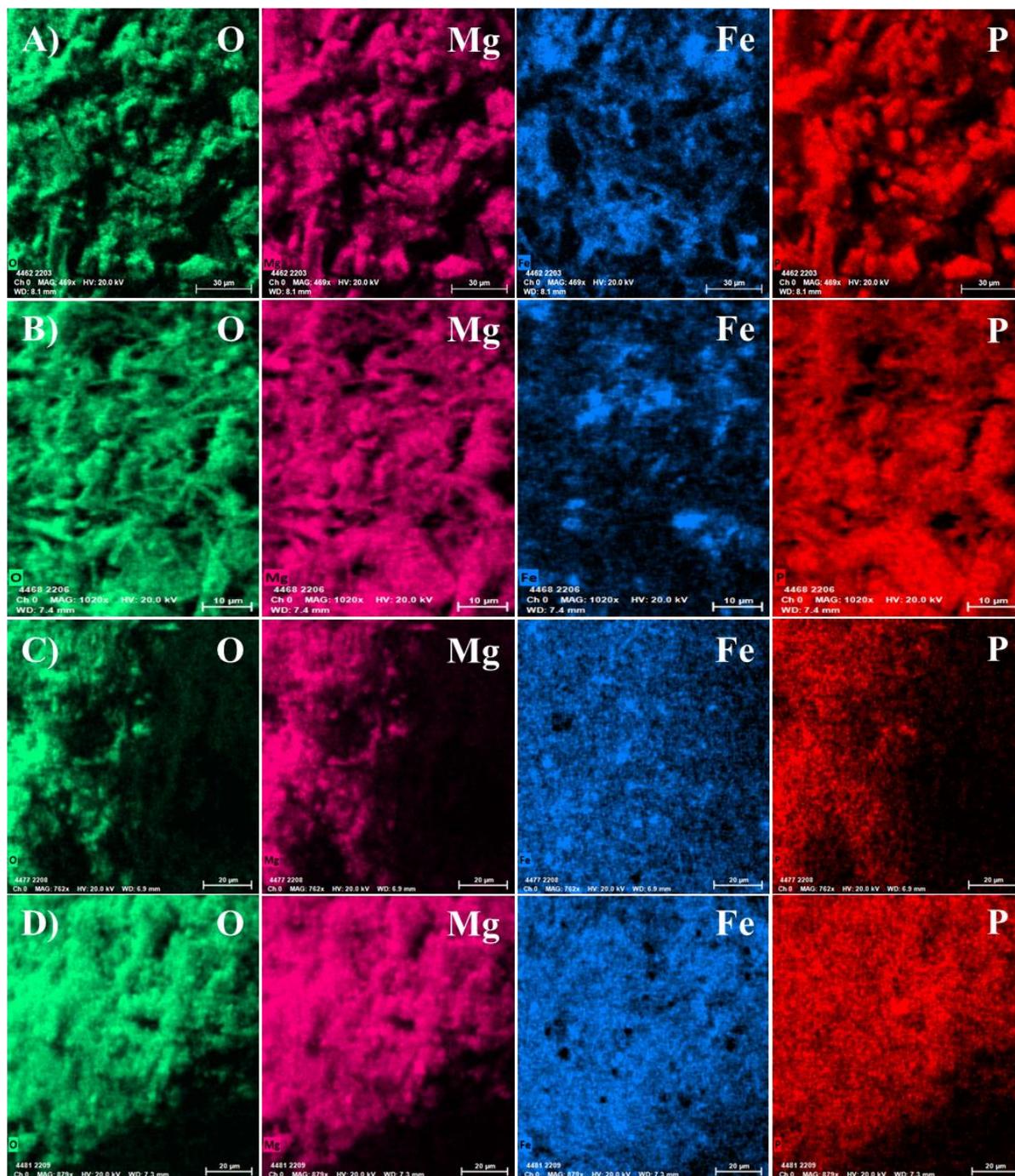


Figura 26 – Continuação...



Fonte: Do autor (2022)

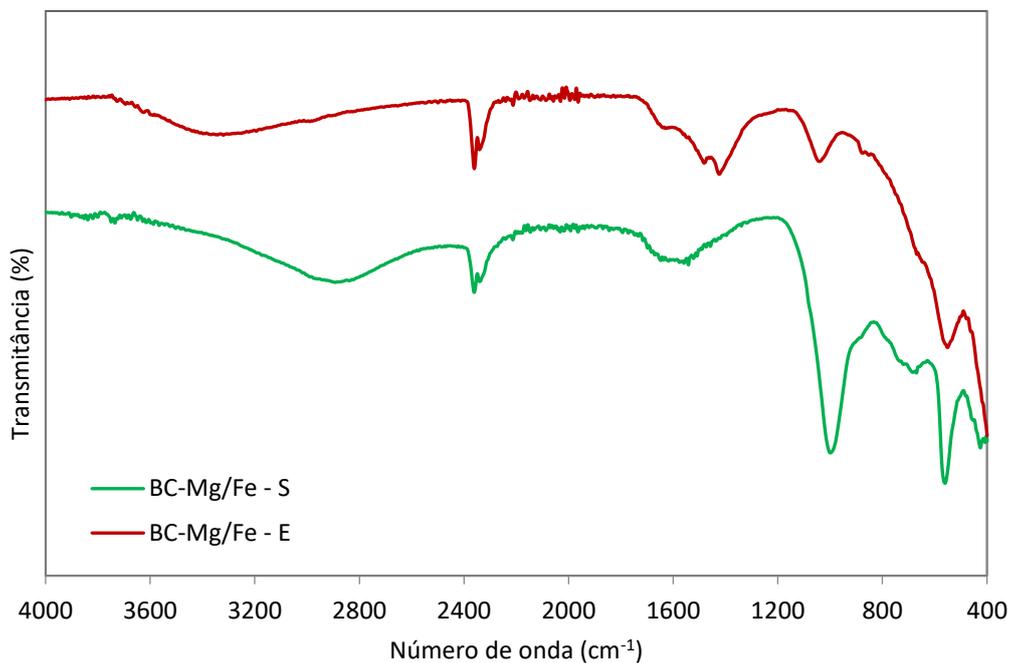
Figura 27 - Mapas elementares do oxigênio (O), magnésio (Mg), ferro (Fe) e fósforo (P) para BC/Mg-Fe (A) e M-Mg/Fe (B) após adsorção de fosfato em solução sintética e para BC/Mg-Fe (C) e M-Mg/Fe (D) após adsorção de fosfato em efluente.



Fonte: Do autor (2022)

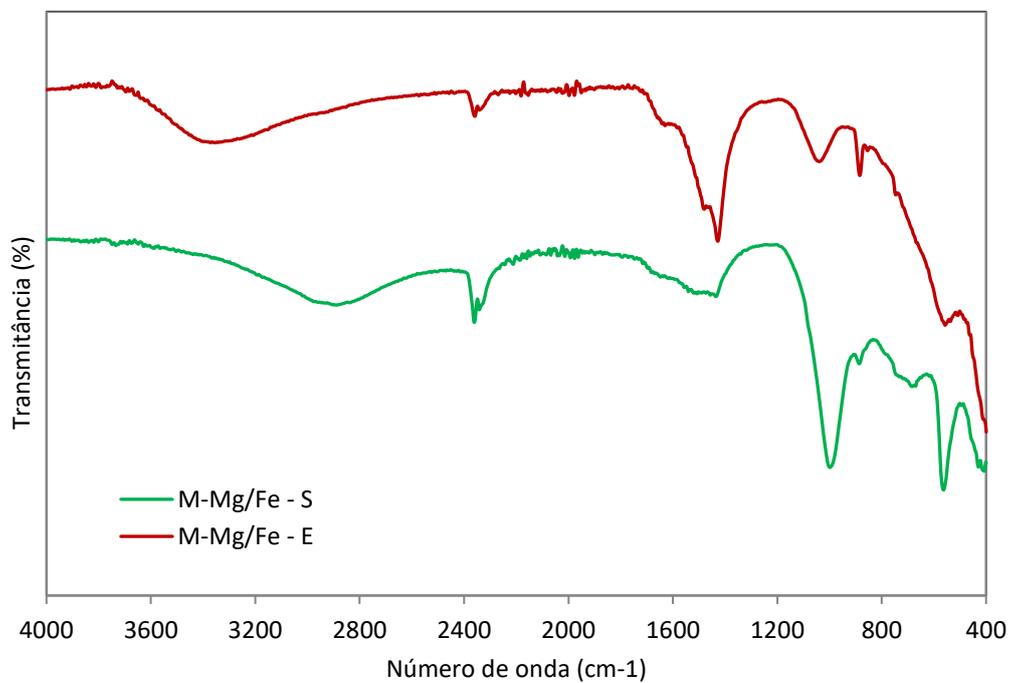
Para elucidar o mecanismo de remoção de fosfato, espectros de FTIR dos materiais foram obtidos após a adsorção do fosfato sobre a superfície do BC-Mg/Fe e M-Mg/Fe e estão apresentados nas Figuras 28 e 29.

Figura 28 - Análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier para biocarvão modificado (BC/Mg-Fe) após adsorção de fosfato em solução sintética (BC-Mg/Fe - S) e em efluente (BC-Mg/Fe - E).



Fonte: Do autor (2022)

Figura 29 - Análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier para a mistura de compostos de magnésio e ferro (M-Mg/Fe) após adsorção de fosfato em solução sintética (M-Mg/Fe - S) e em efluente (M-Mg/Fe - E).



Fonte: Do autor (2022)

Após adsorção de fosfato utilizando solução sintética (Figura 29), a banda atribuída ao estiramento O–H observada para M-Mg/Fe ficou mais intensa e alargada e teve seu máximo deslocado de 3368 para 2890 cm^{-1} , sugerindo que o grupo O–H do fosfato, bem como moléculas de água adsorvidas no material, estão envolvidas em ligações de hidrogênio (LIU *et al.*, 2021; QUYEN *et al.*, 2021). Para os ensaios de adsorção com efluente, o resultado foi semelhante, com a banda de estiramento O-H mais alargada e mais intensa, no entanto, pouco deslocada, respectivamente, para 3330 cm^{-1} . As bandas em 1670, 1540 e 1434 cm^{-1} foram associadas à presença da ligação P-OH, bem como as bandas em 998, 883, 732, 669 e 563 cm^{-1} podem ser atribuídas ao alongamento das ligações de P–O em HPO_4^{2-} e HPO_4^- (CHITRAKAR *et al.*, 2010; LIU *et al.*, 2021).

A banda atribuída ao grupo COO^- de CO_3^- em 1446 cm^{-1} desapareceu completamente. Considerando o aparecimento das bandas de vibração específicas da ligação P–OH após o processo de adsorção, o resultado sugere que houve a troca iônica entre ânions CO_3^- da M-Mg/Fe pelo íon fosfato, elucidando a troca iônica como um dos mecanismos envolvidos na remoção de fosfato pelo adsorvente produzido, como verificado também no espectro EDS e observado em outros estudos (JIANG *et al.*, 2021; NOBAHARAN *et al.*, 2021). Rahman *et al.* (2021), aplicando biocarvão modificado com hidróxidos duplos de Mg-Fe na remoção de fosfato de soluções aquosas, verificaram que a troca iônica foi o mecanismo primário na adsorção de fosfato; os autores ainda destacaram os mecanismos de quimissorção e precipitação.

O espectro obtido para o BC-Mg/Fe após adsorção de fosfato (Figura 28) em solução aquosa foi similar àquele da M-Mg/Fe. Houve deslocamento do pico de estiramento O–H de 3367 para 2892 cm^{-1} , desaparecimento da ligação COO^- em 1446 cm^{-1} e aparecimento da banda atribuída à ligação P–OH em 1617 cm^{-1} . Assim como para a M-Mg/Fe, foram observadas bandas em 998, 684 e 561 cm^{-1} atribuídas às ligações P–O. Para os ensaios de adsorção com o efluente, as vibrações de estiramento e dobramento O–H foram pouco deslocadas, respectivamente, para 3320 e 1423 cm^{-1} . As bandas em 1629 e 1481 cm^{-1} foram atribuídas às ligações P-OH, enquanto os picos em 1041, 875, 852 e 551 foram decorrentes das ligações P-O.

6 CONCLUSÃO

O compósito BC-Mg/Fe e a M-Mg/Fe produzidos neste trabalho mostraram um grande potencial na adsorção de fosfato em meios aquosos, com maior destaque ao compósito. Em contraste a uma baixa capacidade de adsorção de fosfato observada para o biocarvão não modificado ($3,95 \text{ mg g}^{-1}$). O que sinaliza, que os metais utilizados (Mg e Fe) na produção de BC-Mg/Fe apresentaram um efeito sinérgico positivo com as cascas de café, conferindo a este adsorvente uma alta capacidade de adsorção de fosfato, estimada pelo modelo de Langmuir em $216,47 \text{ mg g}^{-1}$, superior a estimada, por esse mesmo modelo, para M-Mg/Fe, de $134,48 \text{ mg g}^{-1}$. Além disso, um bom desempenho por esses adsorventes foi observado para uma ampla faixa de pH do meio (2 a 12), com eficiências mínimas de 92,0% na remoção de fosfato, o mesmo foi observado, inclusive, para altas concentrações de íons cloreto coexistentes no meio (remoções $\geq 99,0\%$).

Uma elevada afinidade entre o soluto e o solvente foi observada, com uma rápida adsorção inicial de fosfato em soluções sintéticas, em que, com apenas 15 minutos de tempo de contato, foram observadas remoções superiores a 65,0% para BC-Mg/Fe e 50% para M-Mg/Fe, sendo o equilíbrio de adsorção alcançado em 360 e 600 minutos, respectivamente.

A quimissorção foi um dos principais mecanismos envolvidos na adsorção de fosfato pelos adsorventes, com formação de monocamada, como previsto pelo modelo de Langmuir, que mostrou bom ajuste aos dados experimentais. O estudo dos mecanismos de adsorção sugeriu um processo multifatorial, em que vários mecanismos estiveram envolvidos na adsorção do fosfato, como troca iônica, atração eletrostática, difusão intrapartícula e troca de ligantes.

O fosfato foi removido de maneira eficiente do efluente de abatedouro, com eficiências de 98,6% ($5,22 \text{ mg g}^{-1}$) para o BC-Mg/Fe e 97,5% ($5,16 \text{ mg g}^{-1}$) para a M-Mg/Fe. Uma rápida adsorção inicial também foi verificada nos ensaios cinéticos com o efluente, com remoção superior a 90,0% observada para o compósito e 84,0% para a M-Mg/Fe, nos primeiros 30 minutos de contato, sendo alcançado o equilíbrio em 240 e 600 minutos, respectivamente. Os mecanismos químicos também se mostraram predominantes na adsorção de fosfato em efluentes.

O biocarvão modificado, obtido neste estudo, se mostrou muito promissor para o pós-tratamento de efluentes, em virtude da sua alta capacidade de adsorção de fosfato, o que não requer a aplicação de doses elevadas para uma remoção satisfatória, como observado nos ensaios, além da seletividade na adsorção deste poluente, menor custo pelo reaproveitamento

de resíduos agrícolas (casca de café) como matriz de carbono para o biocarvão e, ainda, a possibilidade de aplicação deste adsorvente como biofertilizante no solo.

7 REFERÊNCIAS

AHMED, M. B.; ZHOU, J. L.; NGO, H. H.; GUO, W.; CHEN, M. Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater. **Bioresource Technology**, n. 214, p. 836–851, 2016.

ALMANASSRA, I.W.; MCKAY, G.; KOCHKODAN, V.; ATIEH, M. A.; AL-ANSARI, T. A state of the art review on phosphate removal from water by biochars. **Chemical Engineering Journal**, v.409, 128211, 2021.

ALHUJAILY, A.; MAO, Y.; ZHANG, J.; IFTHIKAR, J.; ZHANG, X.; MA, F. Facile fabrication of Mg-Fe-biochar adsorbent derived from spent mushroom waste for phosphate removal. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 117, p. 75-85, 2020.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 3838-80** - Standard Test Method for pH of Activated Carbon. ASTM, 199.

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AWWA - AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WEF - Water Environment Federation. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21th ed. Washington, 2005.

ASFAW, E.; NEBIYU, A.; BEKELE, E.; AHMED, M.; ASTATKIE, T. Coffee-husk biochar application increased AMF root colonization, P accumulation, N₂ fixation, and yield of soybean grown in a tropical Nitisol, southwest Ethiopia. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 182, n. 3, p. 419-428, 2019.

ASERE, T. G.; STEVENS, C. V.; LAING, G.D. Use of (modified) natural adsorbents for arsenic remediation: A review. **Science of the Total Environment**, v. 676, p. 706-720, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 12073:1991**. Carvão ativado pulverizado- Determinação do número de iodo. Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 13812:1997**. Água - Determinação de cálcio e magnésio - Método da espectrometria absorção atômica por chama. Rio de Janeiro, 1997.

ASHEKUZZAMAN, S. M.; JIANG, J-Q. Strategic phosphate removal/recovery by a reusable Mg–Fe–Cl layered double hydroxide. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 107, p. 454-462, 2017.

BANIK, C.; LAWRENENKO, M.; BAKSHI, S.; LAIR, D. A. Impact of pyrolysis temperature and feedstock on surface charge and functional group chemistry of biochars. **Journal of environmental quality**, v. 47, n. 3, p. 452-461, 2018.

BENÍCIO, L. P. F.; SILVA, R. A.; LOPES, J. A.; EULÁLIO, D.; SANTOS, R. M. M. D.; AQUINO, L. A. D.; VERGÜTZ, L.; NOVAIS, R. F.; COSTA, L. M. C.; PINTO, F. G.; TRONTO, J. Layered Double Hydroxides: Nanomaterials For Applications In Agriculture. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 39:1-13, 2015.

BOLBOL, H.; FEKRI, M.; HEJAZI-MEHRIZI, M.. Layered double hydroxide-loaded biochar as a sorbent for the removal of aquatic phosphorus: behavior and mechanism insights. **Arabian Journal of Geosciences**, v. 12, n. 16, p. 1-11, 2019.

CIESLIK, B., KONIECZKA, P. A review of phosphorus recovery methods at various steps of wastewater treatment and sewage sludge management. The concept of “no solid waste generation” and analytical methods. **Journal of cleaner production**, v. 142, p. 1728-1740, 2017.

CHITRAKAR, R.; TEZUKA, S.; HOSOKAWA, J.; SONODA, A.; OOI, K.; HIROTSU, T. Uptake properties of phosphate on a novel Zr-modified MgFe-LDH (CO₃). **Journal of colloid and interface science**, v. 349, n. 1, p. 314-320, 2010.

CHRISTIANSEN, N. H. *et al.* Characterizing phosphorus availability in waste products by chemical extractions and plant uptake. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 183, n. 4, p. 416-428, 2020.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. **Indicadores da Agropecuária: Observatório Agrícola**. Ano XXIX, n.1, p.88. 2020.

DAI, Y.; WANG, W.; LU, L.; YAN, L.; YU, D. Utilization of biochar for the removal of nitrogen and phosphorus. **Journal of Cleaner Production**, v. 257, p. 120573, 2020.

DE CASTRO, A. E; MARTINHO, F. S.; BARBOSA, M. L.; FRANCA, J. R.; RIBEIRO-SOARES, J.; FERREIRA, G. M. D.; FERREIRA, G. M. D. Influence of Methyl Groups in Triphenylmethane Dyes on Their Adsorption on Biochars from Coffee Husks. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 233, n. 6, p. 1-21, 2022.

DING, W.; DONG, X.; IME, I. M.; GAO, B.; MA, L. Q. Pyrolytic temperatures impact lead sorption mechanisms by bagasse biochars. **Chemosphere**, v. 105, p. 68-74, 2014.

ELOVICH, S. Y.; ZAHBROVA, G. M. Mechanism of the catalytic hydrogenation of ethylene on nickel. I. Kinetics of the process. **Journal of Physical Chemistry**, v. 13, p. 1761-1764, 1939.

EMBRAPA. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. Embrapa solos, Brasília, 3ª ed., 2017. 573 p.

ELMOUBARKI, R.; MAHJOUBI, F. Z.; ELHALIL, A.; TOUNSADI, H.; ABDENNOURI, M.; SADIQ, M.; QOURZAL, S.; ZOUHRI, A.; BARKA, N. Ni/Fe and Mg/Fe layered double hydroxides and their calcined derivatives: preparation, characterization and application on textile dyes removal. **Journal of materials research and technology**, v. 6, n. 3, p. 271-283, 2017.

ENAIME, G.; BAÇAOUI, A.; YAACOUBI, A.; LÜBKEN, M. Biochar for Wastewater Treatment - Conversion Technologies and Applications. **Applied Sciences**, v. 10, p. 3492, 2020.

FAHEEM, J.; DU, J.; BAO, J.; HASSAN, M. A.; IRSHAD, S.; TALIB, M. A.; ZHENG, H. Efficient capture of phosphate and cadmium using biochar with multifunctional amino and carboxylic moieties: kinetics and mechanism. **Water Air Soil Pollut**, v.231, 25, 2020.

FANG, C.; ZHANG, T.; LI, P.; JIANG, R.; WANG, Y. Application of Magnesium Modified Corn Biochar for Phosphorus Removal and Recovery from Swine Wastewater. **International Journal of Environmental Research and Public Health**. v. 11, p. 9217-9237, 2014.

FARIAS, M. S. **Sorção e eficiência de remoção de fósforo em solução aquosa por biocarvão de lodo de esgoto modificado**. 2020. 82 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos), Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2020.

FREUNDLICH, H. M. Over the adsorption in solution. **Journal of Physical Chemistry**, v. 57, n. 385471, p. 1100-1107, 1906.

GHODSZAD, L.; REYHANITABAR, A.; MAGHSOODI, M. R.; LAJAYER, B. A.; CHANG, S. X. Biochar affects the fate of phosphorus in soil and water: A critical review. **Chemosphere**, v. 283, p. 131176, 2021.

GUAN, X.; YUAN, X.; ZHAO, Y.; BAI, J.; LI, Y.; CAO, Y.; CHEN, Y.; XIONG, T. Adsorption behaviors and mechanisms of Fe/Mg layered double hydroxide loaded on bentonite on Cd (II) and Pb (II) removal. **Journal of colloid and interface science**, v. 612, p. 572-583, 2022.

GUILHEN, S. N.; ROVANI, S.; PITOL FILHO, L.; FUNGARO, D. A. Kinetic study of uranium removal from aqueous solutions by macaúba biochar. **Chemical Engineering Communications**, v. 206, n. 11, p. 1354-1366, 2019.

GUILHEN, S. N. **Síntese e caracterização de biocarvão obtido a partir de resíduo de coco de macaúba para remoção de urânio de soluções aquosas**. 2018. 324 p. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2018.

GUTIERRES, P. G. **Remoção de nitrogênio e fósforo de efluentes de suinocultura e abatedouro por meio da precipitação de estruvita**. 2019. 73 p. (Dissertação em Recursos Hídricos e Sistemas Agrícolas), Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2019.

HO, Y. S.; McKAY, G. Sorption of copper (II) from aqueous solution by peat. **Water Air and Soil Pollution**, v.158, n.1, p.77-97, 2004.

HO, Y. S., Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, v. 59, n. 1, p. 171 - 177, 2004. YANG, X.; ALDURI, B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.287, n.1, p.25-34, 2005.

HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 36, p. 681–689, 2006.

HU, P. *et al.* Biochar/struvite composite as a novel potential material for slow release of N and P. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 17, p. 17152-17162, 2019.

JABAR, J. M.; ODUSOTE, Y. A. Utilization of prepared activated biochar from water lily (*Nymphaea lotus*) stem for adsorption of malachite green dye from aqueous solution. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1-12, 2021.

JIANG, X.; ZHANG, M.; YAN, B.; HU, J.; CHEN, J. Roles of Mg-Al layered double hydroxides and solution chemistry on P transport in soil. **Chemical Engineering Journal**, v. 373, p. 1111-1119, 2019.

JIANG, X.; ZHOU, D.; YAN, B.; LI, W.; GUAN, Y. Experimental and numerical investigations of phosphorus release under carbonate and variable flow in soil with Mg-Al layered double hydroxides. **Chemical Engineering Journal**, v. 406, p. 126735, 2021.

KANG, J.; SEO, E.; LEE, C.; PARK, S. Fe-loaded biochar obtained from food waste for enhanced phosphate adsorption and its adsorption mechanism study via spectroscopic and experimental approach. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105751, 2021.

KIZITO, S.; WU, S.; KIRUI, W. K.; LEI, M.; LU, Q.; BAH, H.; DONG, R.. Evaluation of slow pyrolyzed wood and rice husks biochar for adsorption of ammonium nitrogen from piggy manure anaerobic digestate slurry. **Science of the Total Environment**, v. 505, p. 102-112, 2015.

KOPECKÝ, M. *et al.* Modified Biochar - A Tool for Wastewater Treatment. **Energies**, v. 13, n. 20, p. 5270, 2020.

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

LANGMUIR, I. The adsorption of the gases on plane surface of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, p. 1361-1403, 1918.

LEE, Y.; PARK, J.; RYU, C.; GANG, K. S.; YANG, W.; PARK, Y-K.; JUNG, J.; HYUNG, A. Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500 °C. **Bioresource technology**, v. 148, p. 196-201, 2013.

LEE, J.; BAEK, K.; KIM, H. Semi-continuous operation and fouling characteristics of submerged membrane photobioreactor (SMPBR) for tertiary treatment of livestock wastewater. **Journal of Cleaner Production**, v. 180, p. 244-251, 2018.

LI, R.; WANG, J. J.; ZHOU, B.; ZHANG, Z.; LIU, S.; LEI, S.; XIAO, R. Simultaneous capture removal of phosphate, ammonium and organic substances by MgO impregnated biochar and its potential use in swine wastewater treatment. **Journal of Cleaner Production**, v. 147, p. 96-107, 2017.

LI, B.; JING, F.; HU, Z.; LIU, Y.; BO, X.; GUO, D. Simultaneous recovery of nitrogen and phosphorus from biogas slurry by Fe-modified biochar. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 25, n. 4, p. 101213, 2021.

LIU, H.; SHAN, J.; CHEN, Z.; LICHTFOUSE, E. Efficient recovery of phosphate from simulated urine by Mg/Fe bimetallic oxide modified biochar as a potential resource. **Science of the Total Environment**, v. 784, p. 147546, 2021.

MA, R.; YAN, X.; MI, X.; WU, Y.; QIAN, J.; ZHANG, Q.; CHEN, G-H. Enhanced catalytic degradation of aqueous doxycycline (DOX) in Mg-Fe-LDH@ biochar composite-activated peroxymonosulfate system: Performances, degradation pathways, mechanisms and environmental implications. **Chemical Engineering Journal**, v. 425, p. 131457, 2021.

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento: AGROSTAT - Estatísticas de Comércio Exterior do Agronegócio Brasileiro, 2021. Disponível em <<http://indicadores.agricultura.gov.br/agrostat/index.htm>> Acesso em: 08 jan. 2023.

MATIOLO, E.; COUTO, H. J. B.; LIMA, N.; SILVA, K.; FREITAS, A. S. Improving recovery of iron using column flotation of iron ore slimes. **Minerals Engineering**, v. 158, p. 106608, 2020.

MATOS, A. T. **Qualidade do meio físico ambiental: práticas de laboratório**. Viçosa: Editora UFV, 150 p., 2012.

MEDYNSKA-JURASZEK, A.; RIVIER, P.; RASSE, D.; JONER, E. J. Biochar Affects Heavy Metal Uptake in Plants through Interactions in the Rhizosphere. **Applied Sciences**, v. 10, p. 5105, 2020.

MENG, F.; WANG, D. Effects of vacuum freeze drying pretreatment on biomass and biochar properties. **Renewable Energy**, v. 155, p. 1-9, 2020.

MIN, L.; ZHONGSHENG, Z.; ZHE, L.; HAITAO, W. Removal of nitrogen and phosphorus pollutants from water by FeCl₃-impregnated biochar. **Ecological Engineering**, v. 149, p. 105792, 2020.

MCLENNON, E.; SOLOMON, J. K. Q.; NEUPANE, D.; DAVISON, J. Biochar and nitrogen application rates effect on phosphorus removal from a mixed grass sward irrigated with reclaimed wastewater. **Science of the Total Environment**, v. 715, p. 137012, 2020.

MOSA, A.; EL-GHAMRY, A.; TOLBA, M. Functionalized biochar derived from heavy metal rich feedstock: Phosphate recovery and reusing the exhausted biochar as an enriched soil amendment. **Chemosphere**, v.198, p.351-363, 2018.

MAROUŠEK, J. *et al.* Modified biochars present an economic challenge to phosphate management in wastewater treatment plants. **Journal of Cleaner Production**, v. 272, p. 123015, 2020.

NOBAHARAN, K.; NOVAIR, S. B.; LAJAYER, B. A.; HULLEBUSCH, E. D. Phosphorus Removal from Wastewater: The Potential Use of Biochar and the Key Controlling Factors. **Water**, v. 13, p. 517, 2021.

NUNES, C. A.; GUERREIRO, M. C. Estimation of Surface Area and Pore Volume of Activated Carbons by Methylene Blue and Iodine Numbers. **Química Nova**, v. 34, n. 3, pp. 472-476, 2011.

OLIVEIRA, T. M. B.; SOUZA, L. D.; CASTRO, S. S. L. Dinâmica da série nitrogenada nas águas da bacia hidrográfica Apodi/Mossoró - RN – Brasil. **Eclética Química**, v. 34, n. 3, p. 17 – 36, 2009.

OU, W.; LAN, X.; GUO, J.; CAI, A.; LIU, P.; LIU, N.; LIU, Y. Preparation of iron/calcium-modified biochar for phosphate removal from industrial wastewater. **Journal of Cleaner Production**, v. 383, p. 135468, 2023.

PACHECO, J. W.; YAMANAKA, H. T. **Guia Técnico Ambiental de Abate (Bovino e Suíno) - Série P+L**. São Paulo: CETESB, 2008.

PAETHANOM, A.; YOSHIKAWA, K. Influence of pyrolysis temperature on rice husk char characteristics and its tar adsorption capability. **Energies**, v. 5, n. 12, p. 4941-4951, 2012.

PEI, L.; YANG, F.; XU, X.; NAN, H.; GUI, X.; ZHAO, L.; CAO, X. Further reuse of phosphorus-laden biochar for lead sorption from aqueous solution: Isotherm, kinetics, and mechanism. **Science of the Total Environment**, v. 792, p. 148550, 2021.

QIU, G.; ZHAO, Y.; WANG, H.; TAN, X.; CHEN, F.; HU, X. Biochar synthesized via pyrolysis of *Broussonetia papyrifera* leaves: mechanisms and potential applications for phosphate removal. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 7, p. 6565-6575, 2019.

RAHMAN, S.; NAVARATHNA, C. M.; DAS, N. K.; ALCHOURON, J.; RENEAU, P.; STOKES, S.; THIRUMALAI, R. V.K.G.; PEREZ, F.; HASSAN, E. B.; MOHAN, D.; JR. PITTMAN, C. U.; MLSNA, T. High capacity aqueous phosphate reclamation using Fe/Mg-layered double hydroxide (LDH) dispersed on biochar. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 597, p. 182-195, 2021.

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

REDLICH, O. J. D. L.; PETERSON, D. L. A useful adsorption isotherm. **Journal of physical chemistry**, v. 63, n. 6, p. 1024-1024, 1959.

RODRIGUES, F. N. **Identificação de desreguladores endócrinos em águas superficiais do município de Lavras-MG e desenvolvimento de adsorvedores a partir de resíduos orgânicos**. 2019. 170 p. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos em Sistemas Agrícolas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2019.

SASAI, R.; NORIMATSU, W.; MATSUMOTO, Y. Nitrate-ion-selective exchange ability of layered double hydroxide consisting of MgII and FeIII. **Journal of hazardous materials**, v. 215, p. 311-314, 2012.

SAMPRANPIBOON, P.; FENG, X. Kinetic models on chromium (VI) adsorption onto carbonized oil palm kernel with potassium hydroxide activation. **International journal of advances in chemical engineering and biological sciences**, v.3, p.66-71, 2016.

SHIMIZU, S.; MATUBAYASI, N. Sorption: a statistical thermodynamic fluctuation theory. **Langmuir**, v. 37, n. 24, p. 7380-7391, 2021

SIDERIS, P. J.; NIELSEN, U. G.; GAN, Z.; GRAY, C. P. Mg/Al ordering in layered double hydroxides revealed by multinuclear NMR spectroscopy. **Science**, v. 321, n. 5885, p. 113-117, 2008.

SIIPOLA, V.; PFLUGMACHER, S.; ROMAR, H.; WENDLING, L.; KOUKKARI, P. Low-Cost Biochar Adsorbents for Water Purification Including Microplastics Removal. **Applied Sciences**, v. 10, p. 788, 2020.

SILVA, M. R.F. *et al.* Impacto da porcentagem e granulometria do biocarvão de cana-de-açúcar no comportamento de sorção do clomazone em Latossolo Vermelho. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v.90, n.4, 2018.

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

SHI, X.; WANG, C.; ZHANG, J.; GUO, L.; LIN, J.; PAN, D.; ZHOU, J.; FAN, J.; DING, T.; GUO, Z. Zwitterionic glycine modified Fe/Mg-layered double hydroxides for highly selective and efficient removal of oxyanions from polluted water. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 51, p. 8-15, 2020.

SOLIEMANZADEH, A.; FEKRI, M.; BAKHTIARY, S.; MEHRIZI, M.H. Biosynthesis of iron nanoparticles and their application in removing phosphorus from aqueous solutions. **Chemistry and Ecology**, v.32, n.3, p.286–300, 2016.

SUN, E. ZHANG, Y. Y.; XIAO, Q.; LI, H.; QU, P.; YONG, C.; WANG, B.; FENG, Y.; HUANG, H.; YANG, L.; HUNTER, C. Formable porous biochar loaded with La-Fe (hydr) oxides/montmorillonite for efficient removal of phosphorus in wastewater: process and mechanisms. **Biochar**, v. 4, n. 1, p. 1-19, 2022.

TOMCZYK, A.; SOKOŁOWSKA, Z.; BOGUTA, P. Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 19, n. 1, p. 191-215, 2020.

VIKRANT, K.; KIM, K.; OK, Y. S.; TSANG, D. C.W.; TSANG, Y. F.; GIRI, B. S.; SINGH, R. S. Engineered/designer biochar for the removal of phosphate in water and wastewater. **Science of The Total Environment**, v. 616–617, p. 1242-1260, 2018.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento dos esgotos**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 2005 (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, vol. 1, 3 ed.).

WAN, S.; WANG, S.; LI, Y.; GAO, B. Functionalizing biochar with Mg–Al and Mg–Fe layered double hydroxides for removal of phosphate from aqueous solutions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 47, p. 246-253, 2017.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. **Chemosphere**, v. 258, p. 127279, 2020.

WANG, J.; WANG, Y.; WANG, J.; DU, G.; KHAN, K. Y.; SONG, Y.; CUI, X.; CHENG, Z.; YAN, B.; CHEN, G. Comparison of cadmium adsorption by hydrochar and pyrochar derived from Napier grass. **Chemosphere**, v. 308, p. 136389, 2022.

WEBER JR., W. J.; MORRIS, J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v.89, n.2, p.31-39, 1963.

XU, Y.; LIU, T.; HUANG, Y.; ZHU, J.; ZHU, R. Role of phosphate concentration in control for phosphate removal and recovery by layered double hydroxides. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 14, p. 16612-16623, 2020.

XUE, L.; GAO, B.; WAN, Y.; FANG, J.; WANG, S.; LI, Y.; MUÑOZ-CARPENA, R.; YANG, L. High efficiency and selectivity of MgFe-LDH modified wheat-straw biochar in the removal of nitrate from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 63, p. 312-317, 2016.

YANG, J.E.; SKOGLEY, E.O.; SCHAFF, B.E.; KIM, J.J. A Simple spectrophotometric determination of nitrate in water, resin, and soil extracts. **Soil Science Society of America Journal**, v62, n.4, p. 1108-1115, 1998.

YANG, F.; ZHANG, S.; SUN, Y.; TSANG, D. C. W.; CHENG, K.; OK, Y. S. Assembling biochar with various layered double hydroxides for enhancement of phosphorus recovery. **Journal of hazardous materials**, v. 365, p. 665-673, 2019.

YAO, Y.; GAO, B.; CHEN, J.; ZHANG, M.; INYANG, M.; LI, Y.; ALVA, A.; YANG, L. Engineered carbon (biochar) prepared by direct pyrolysis of Mg-accumulated tomato tissues: Characterization and phosphate removal potential. **Bioresource Technology**, n. 138, p. 8–13, 2013.

YIN, Q.; ZHANG, B.; WANG, R.; ZHAO, Z. Biochar as an adsorbent for inorganic nitrogen and phosphorus removal from water: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 34, p. 26297-26309, 2017.

ZINLA, D.; GBAHA, P.; KOFFI, P. M. E.; KOUA, B. K. Characterization of rice, coffee and cocoa crops residues as fuel of thermal power plant in Côte d'Ivoire. **Fuel**, v. 283, p. 119250, 2021.

ZHANG, X.; WU, Y.; GU, B. Urban rivers as hotspots of regional nitrogen pollution. **Environmental Pollution**, v. 205, p. 139-144, 2015.

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

ZHANG, M.; SONG, G.; GELARDI, D. L.; HUANG, L.; KHAN, E.; MAŠEK, O.; PARIKH, S. J.; OK, Y. S. Evaluating biochar and its modifications for the removal of ammonium, nitrate, and phosphate in water. **Water Research**, v. 186, p. 116303, 2020.

ZHANG, M.; YANG, J.; WANG, H.; LV, Q.; XUE, J. Enhanced removal of phosphate from aqueous solution using Mg/Fe modified biochar derived from excess activated sludge: removal mechanism and environmental risk. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 13, p. 16282-16297, 2021.

ZHANG, J.; HUANG, W.; YANG, D.; XIANG, J.; CHEN, Y. Removal and recovery of phosphorus from secondary effluent using layered double hydroxide-biochar composites. **Science of The Total Environment**, v. 844, p. 156802, 2022a.

ZHANG, X. *et al.* Adsorption and removal of phosphate from wastewater using lignin-based adsorbent modified with lanthanide: characterization, performance, and mechanisms. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.61, n.49, p.18069-18079, 2022b.

ZIN, M. M. T.; KIM, D-J. Simultaneous recovery of phosphorus and nitrogen from sewage sludge ash and food wastewater as struvite by Mg-biochar. **Journal of Hazardous Materials**, v. 403, p. 123704, 2021.