



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA**

**AVALIAÇÃO DO USO DO PECÍOLO DO EUCALIPTO COMO
BIOADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM ÁGUAS
NATURAIS**

Jamile Gonsalves de Oliveira Santos

**SALVADOR
2022**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA**

Jamile Gonsalves de Oliveira Santos

Trabalho apresentado como requisito para a aprovação na Disciplina de Seminários do Mestrado em Meio Ambiente, Águas e Saneamento da Universidade Federal da Bahia - UFBA.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a. Adriana Costa Ferreira

**SALVADOR
2022**

S237 Santos, Jamile Gonsalves de Oliveira

Avaliação do uso do pecíolo do eucalipto como bioadsorvente para remoção de contaminantes em águas naturais. / Jamile Gonsalves de Oliveira Santos. – Salvador, 2022.

143 f.: il. color.

Orientador: Profa. Dra. Adriana Costa Ferreira.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal da Bahia. Escola Politécnica, 2022.

1. Bioadsorvente. 2. Contaminantes (água). 3. Pecíolo do eucalipto. 4. Águas naturais. I. Ferreira, Adriana Costa. II. Universidade Federal da Bahia. III. Título.



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA

JAMILE GONSALVES DE OLIVEIRA SANTOS

**AVALIAÇÃO DO USO DO PECÍOLO DO EUCALIPTO COMO
BIOADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM ÁGUAS
NATURAIS**

Banca Examinadora:

Profa. Dra . Adriana Costa Ferreira _____
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Terencio Rebello de Aguiar Junior _____
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Walter Nei Lopes dos Santos _____
Universidade do Estado da Bahia

Salvador
21 de Janeiro de 2022

Ao meus maravilhosos Pais, com todo o meu amor!

AGRADECIMENTOS

Sou grata a Deus pelo dom da vida, discernimento e sabedoria que me trouxeram até aqui. Aos meus pais Manoelito Eduardo e Everalda que são meu alicerce, combustível e fonte de inspiração para ser sempre a minha melhor versão.

A meu irmão Jamerson, cunhada Susan e sobrinhos que me acolheram e apoiaram neste período turbulento do mestrado de todas as formas possíveis me trazendo refúgio e leveza.

Aos meus irmãos Deise, Evelin e Gabriel que sempre me apoiaram, ajudaram e incentivaram ao longo de minha vida.

Aos meus sobrinhos Helamã, Mosiah, Morôni, Lunna e meu afilhado Eduardo por me fazerem acreditar em um futuro melhor.

Aos meus amigos/irmãos de estrada acadêmica Ranielle e Ricardo, que compartilharam momentos de frustração, agonia e incertezas que este mundo acadêmico traz, mas também muitos momentos de superação, alegrias e vitórias.

Agradeço em especial a minha querida orientadora Prof.^a Dr.^a Adriana Costa Ferreira, que foi maravilhosa ao longo desta jornada, para além do acadêmico. Palavras não são o suficiente para externar minha gratidão por todo apoio, confiança, companheirismo, empatia e sensibilidade durante todo esse período.

Agradeço imensamente a Ednilze, técnica do LABDEA que me apoiou de forma imensurável ao longo dessa jornada experimental no laboratório e se tornou uma grande amiga para além do acadêmico.

Ao Prof.^o Dr.^o Ícaro Moreira pelo apoio prestado ao longo da pesquisa e ao laboratório LEPETRO por ceder instalações e equipamentos indispensáveis para a execução dos experimentos.

A Prof.^a Dr.^a Iara Brandão pela ajuda na interpretação dos dados e pelos conselhos valiosos, e ao Prof.^o Dr.^o Luciano Queiroz pelo apoio prestado na reta final deste trabalho. Ao Prof.^o Dr.^o Sandro Lemos e aos técnicos do laboratório GEOAMB/UFBA que disponibilizaram as instalações, equipamentos e por todo auxílio e companheirismo na reta final dos experimentos.

A Bárbara Magalhães pela ajuda nas análises estatísticas desse trabalho e incentivo.

A minha banca examinadora, Prof.^o Dr.^o Terêncio Aguiar e Prof.^o Dr.^o Valter Santos pelas valiosas contribuições em todas as etapas deste trabalho.

A Rodrigo, Crislane, Jaqueline, Reginaldo e demais colegas do MAASA pelo apoio e bons momentos compartilhados.

A todos os professores do MAASA que contribuíram para o meu crescimento acadêmico e profissional.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia – FAPESB pela concessão da bolsa de mestrado.

“Suba o primeiro degrau com fé. Não é necessário que você veja toda a escada. Apenas dê o primeiro passo”.

Martin Luther King

AUTORIZAÇÃO

Autorizo a reprodução e/ou divulgação total ou parcial da presente obra, por qualquer meio convencional ou eletrônico, desde que citada a fonte.

Nome do Autor: Jamile Gonsalves de Oliveira Santos

Assinatura do autor: Jamile Gonsalves de Oliveira Santos

Instituição: Universidade Federal da Bahia. Local: Salvador, BA

Endereço: Rua Aristides Novis, 02 – 4º Andar, Federação – Salvador- BA

CEP. 40230-630

E-mail: jamile.gonsalves@ufba.br

RESUMO

Neste presente estudo a adsorção utilizando o pecíolo do eucalipto para a remoção dos contaminantes: nitrato, nitrito, fósforo e fluoretos de amostras de água foi avaliada. O pecíolo do eucalipto (biomassa) foi utilizado *in natura*, modificado quimicamente com HCl e NaOH e na forma de biochar pré-tratado com MgCl₂. Para a avaliação da biomassa foram utilizadas metodologias de otimização multivariada por meio da aplicação de um planejamento fatorial completo (2³) com ponto central em triplicata, superfície de resposta, matriz de Doehlert e isotermas de adsorção. Para a caracterização física do biomaterial foram realizados estudos de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do pecíolo *in natura* e modificado quimicamente. A biomassa apresentou percentuais de remoção significativos na forma de biochar para os analitos fósforo e fluoreto para os quais as condições foram otimizadas. Os maiores percentuais de remoção foram obtidos para a dosagem de 2,5 g de bioadsorvente, tempo de contato de 179 minutos, pH 6,5, velocidade de agitação de 125 rpm e temperatura de 25°C. Nos estudos das isotermas de adsorção, os dados experimentais se ajustaram bem aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. Os bioadsorventes nas condições *in natura* e modificados quimicamente não apresentaram eficiências de remoção expressivas para os analitos em estudo. Os dados obtidos neste estudo mostraram que o biochar produzido a partir do pecíolo do eucalipto apresentou potencial para a remoção do fósforo e fluoreto presentes nas amostras de água com percentuais de 63% e 93%, respectivamente.

Palavras-chaves: Bioadsorvente, contaminantes, pecíolo do eucalipto, águas naturais.

ABSTRACT

In this present study the adsorption using eucalyptus petiole for the removal of the contaminants: nitrate, nitrite, phosphorus and fluoride from water samples was evaluated. The eucalyptus petiole (biomass) was used in natura, chemically modified with HCl and NaOH and in the form of biochar pretreated with $MgCl_2$. For the evaluation of the biomass, multivariate optimization methodologies were used through the application of a complete factorial design (2^3) with central point in triplicate, response surface, Doehlert matrix and adsorption isotherms. For the physical characterization of the biomaterial, Scanning Electron Microscopy (SEM) studies of the raw and chemically modified petiole were performed. The biomass showed significant removal percentages in the form of biochar for the analytes phosphorus and fluoride for which the conditions were optimized. The highest removal percentages were obtained for the dosage of 2.5 g of bioadsorbent, contact time of 179 minutes, pH 6.5, stirring speed of 125 rpm and temperature of 25°C. In the adsorption isotherm studies, the experimental data fitted well to pseudo-first-order and pseudo-second-order models. The bioadsorbents in the fresh and chemically modified conditions did not show significant removal efficiencies for the analytes under study. The data obtained in this study showed that the biochar produced from the petiole of eucalyptus presented potential for the removal of phosphorus and fluoride present in water samples with percentages of 63% and 93%, respectively.

Keywords: Bioadsorbent, contaminants, eucalyptus petiole, natural waters.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema do ciclo do nitrogênio	30
Figura 2: Esquema da transferência do nitrato para ambientes aquáticos.....	31
Figura 3: Esquema simplificado do ciclo do fósforo no ecossistema	32
Figura 4: Formas possíveis de isoterma. (Mecanismos).....	39
Figura 5: Conversão termoquímica da biomassa.....	47
Figura 6: Biomassas utilizadas na produção de biochars	48
Figura 7: Quimiometria.....	50
Figura 8: Perfis de resposta de superfície gerados a partir de um modelo quadrático na otimização de duas variáveis. (a) máximo, (b) platô, (c) máximo fora da região experimental, (d) mínimo, e (e) superfícies de sela.....	55
Figura 9: Projeto Doehlert para a otimização de duas variáveis e algumas possibilidades	56
Figura 10: Fluxograma geral do procedimento	60
Figura 11: Preparação da biomassa	61
Figura 12: Microscópio eletrônico de Varredura marca JEOL modelo JSM 6610LV.....	63
Figura 13: Preparação das amostras de pecíolo para metalização.	63
Figura 14 : Análise EDX do pecíolo a) natural, b) modificado com HCl c) modificado com NaOH antes da adsorção.....	66
Figura 15: a) Microscopia do pecíolo do eucalipto <i>in natura</i> ; b) Imagem da figura a) ampliada 1000x.....	68
Figura 16: a) Microscopia do pecíolo do eucalipto modificado com HCl; b) Imagem da figura a) ampliada 1000x.....	68
Figura 17: a) Microscopia do pecíolo do eucalipto modificado com NaOH; b) Imagem da figura a) ampliada 1000x.....	69
Figura 18: a) Imagem de MEV da folha de goiabeira <i>in natura</i> ; b) Imagem MEV da folha de goiabeira modificada com NaOH	70
Figura 19: Mesa agitadora tipo shaker marca Marconi, modelo LE4S	75
Figura 20: Gráfico de Pareto de efeitos para nitrato após sorção utilizando o pecíolo <i>in natura</i>	77
Figura 21: Gráfico de Pareto de efeitos para nitrito do pecíolo <i>in natura</i>	78
Figura 22: Gráfico de Pareto de efeitos para fósforo do pecíolo <i>in natura</i>	78
Figura 23: Gráfico de Pareto de efeitos para fluoreto do pecíolo <i>in natura</i>	79
Figura 24: Gráfico de Pareto de efeitos para Nitrato utilizando pecíolo tratado com HCl.	92
Figura 25: Gráfico de Pareto de efeitos para Nitrito com pecíolo tratado com HCl	93
Figura 26: Gráfico de Pareto de efeitos para Fósforo com pecíolo tratado com HCl.	93
Figura 27: Gráfico de Pareto de efeitos para Fluoreto com pecíolo tratado com HCl.	94
Figura 28: Gráfico de Pareto de efeitos de Nitrato para pecíolo tratado com NaOH.....	98
Figura 29: Gráfico de Pareto de efeitos para Nitrito para pecíolo tratado com NaOH	99
Figura 30: Gráfico de Pareto de efeitos para Fósforo para pecíolo tratado com NaOH.....	99
Figura 31: Gráfico de Pareto de efeitos para Fluoreto para pecíolo tratado com NaOH... ..	100
Figura 32: Gráfico de Pareto de efeitos da MR do biocarvão pré-tratado.....	114
Figura 33: Gráfico de superfície de resposta da MR.....	115
Figura 34: Gráfico 2D da matriz de Doehlert de fósforo e fluoreto	118
Figura 35: Gráfico de contorno da matriz de Doehlert para fósforo e fluoreto.....	120

Figura 36. Gráfico de Pareto de efeitos do biocarvão pré-tratado para MR da Robustez de fósforo e fluoreto	122
Figura 37. Gráfico de isoterma Langmuir de adsorção para fósforo	123
Figura 38. Gráfico de isoterma Langmuir de adsorção para fluoreto.....	124
Figura 39. Gráfico de isoterma Freudlich de adsorção para fósforo.	125
Figura 40. Gráfico de isoterma Freudlich de adsorção para fluoreto	126

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Limites máximos permitidos de alguns nutrientes em água doce, para as classes I, II e III segundo o CONAMA 357/2005, USEPA/2009 e Directivas	24
Tabela 2: Principais diferenças entre adsorção física e química	37
Tabela 3: Capacidade de remoção de cor do efluente.....	44
Tabela 4: Níveis das variáveis no planejamento fatorial 2^3 para pecíolo in natura	73
Tabela 5: Matriz do planejamento fatorial completo 2^3 codificado.....	74
Tabela 6: Percentual de remoção dos analitos nitrato, nitrito, fósforo e fluoreto com o uso do pecíolo in natura	76
Tabela 7: ANOVA do planejamento fatorial 2^3 de Nitrato.....	79
Tabela 8: ANOVA do planejamento fatorial 2^3 de Nitrito	80
Tabela 9: ANOVA do planejamento fatorial 2^3 de Fósforo	80
Tabela 10: ANOVA do planejamento fatorial 2^3 de Fluoreto	81
Tabela 11: Valores resultante da determinação dos analitos nitrato, nitrito, fósforo e fluoreto em mg L^{-1}	82
Tabela 12: Percentual de remoção dos analitos nitrato, nitrito, fósforo e fluoreto com o uso do pecíolo in natura	83
Tabela 13: Resultados das amostras controle com água deionizada.....	84
Tabela 14: Níveis das variáveis no planejamento fatorial 2^3 para pecíolo modificado com HCl	90
Tabela 15: Planejamento fatorial 2^3 para pecíolo tratado com HCl.....	90
Tabela 16: Percentuais de remoção dos analitos aplicando o planejamento fatorial 2^3 para pecíolo tratado com HCl.....	91
Tabela 17: ANOVA do nitrato para pecíolo tratado com HCl	94
Tabela 18: ANOVA do nitrito para pecíolo tratado com HCl.....	95
Tabela 19: ANOVA do fósforo para pecíolo tratado com HCl.....	95
Tabela 20: ANOVA do fluoreto para pecíolo tratado com HCl.....	96
Tabela 21: Planejamento fatorial 2^3 para pecíolo tratado com NaOH.....	97
Tabela 22: Níveis das variáveis no planejamento fatorial 2^3 para pecíolo tratado com NaOH.....	97
Tabela 23: Percentuais de remoção dos analitos aplicando o planejamento fatorial 2^3 para pecíolo tratado com NaOH.	98
Tabela 24: ANOVA do Nitrato para pecíolo tratado com NaOH.....	100
Tabela 25: ANOVA do Nitrito para pecíolo tratado com NaOH	101
Tabela 26: ANOVA do Fósforo para pecíolo tratado com NaOH.....	101
Tabela 27: ANOVA do Fluoreto para pecíolo tratado com NaOH	102
Tabela 28: Níveis das variáveis do planejamento fatorial 2^3 para biocarvão pré-modificado	108
Tabela 29: Planejamento fatorial 2^3 para biocarvão pré-modificado com MgCl_2	108
Tabela 30: Planejamento para a matriz de Doehlert	109
Tabela 31: Precisão da medida de 10 replicatas para fósforo e fluoreto.	110
Tabela 32: Níveis das variáveis do planejamento fatorial 2^2 da robustez	111
Tabela 33: Robustez do sistema.....	111
Tabela 34: Concentração de fósforo e fluoretos utilizados nas isotermas de adsorção	112

Tabela 35. Percentuais de remoção dos analitos aplicando o Planejamento fatorial 2^3 para Biocarvão pré-modificado com $MgCl_2$	113
Tabela 36. Tabela de ANOVA da MR do planejamento experimental.	114
Tabela 37. Planejamento para a matriz de Doehlert	116
Tabela 38. Resultados obtidos da matriz de Doehlert para otimização do fósforo e fluoreto	117
Tabela 39. Tabela de Valor Crítico da MR da matriz de Doehlert de fósforo e fluoreto.	118
Tabela 40. Tabela de ANOVA da MR da matriz de Doehlert de fósforo e fluoreto.	119
Tabela 41. Precisão da medida de 10 replicatas para fósforo e fluoreto.	121
Tabela 42. Robustez do sistema.....	122
Tabela 43: Valores dos parâmetros de Langmuir para Fósforo e Fluoreto	124
Tabela 44. Valores dos parâmetros de Freudlich para Fósforo e Fluoreto	126

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Composição percentual dos elementos que compõe o pecíolo do eucalipto *in natura*, modificado com HCl e modificado com NaOH antes da adsorção. 67

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANA	Agência Nacional de Águas
ANOVA	Análise de Variância
CA	Carvão ativado
CONAMA	Conselho Nacional De Meio Ambiente
DNA	Ácido Desoxirribonucleico
EDX	Espectroscopia por energia dispersiva de raios x
EPA	Environmental Protection Agency
EMBRAPA	Empresa Brasileira De Pesquisa Agropecuária
GEOAMB	Laboratório de Geotecnia Ambiental
HCl	Ácido clorídrico
INEMA	Instituto Estadual De Meio Ambiente e Recursos Hídricos
IGEO	Instituto de Geociências
LABDEA	Laboratório do Departamento de Engenharia Ambiental
LEPETRO	Laboratório De Estudos De Petróleo
LAMUME	Laboratório de Microscopia Eletrônica
L	Litro
MEV	Microscopia Eletrônica De Varredura
mg	Miligramas
mL	Mililitros
mol	Grandeza utilizada para expressar a quantidade de átomos e moléculas
NaOH	Hidróxido de sódio
OMS	Organização Mundial da Saúde
P.A	Pro Analyse (sigla em inglês)
pH	Potencial Hidrogeniônico

RNA	Ácido Ribonucleico
RPM	Rotação por minuto
SUS	Sistema Único De Saúde
VMP	Valores Máximo Permitidos
STD	Sólidos Totais Dissolvidos
UFBA	Universidade Federal da Bahia
USEPA	United States Enviromental Protection American.
UV/VIS	Ultravioleta e visível

LISTA DE SÍMBOLOS

±	Mais ou menos
°C	Grau Celsius
n°	Número
%	Percentual
Ce	A concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida (mg. L-1)
g	Gramas
h	Hora
k1	Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem
k2	Constante de velocidade de pseudo-segunda ordem
K _L	Constante de Langmuir
K _F	Constante de Freundlich
L	Litro
Ln	Logaritmo neperiano
p-valor	Probabilidade de significância
q _e	A quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg. g-1)
q _m	Quantidade máxima de soluto adsorvido na monocamada completa (mg. g-1)
R ²	Coefficiente de correlação
US\$	Unidade de moeda correspondente ao dólar

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	OBJETIVO GERAL	22
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
2	REFERENCIAL TEÓRICO	23
2.1	QUALIDADE DA ÁGUA E PRINCIPAIS USOS	23
2.2	PRINCIPAIS ATIVIDADES ANTRÓPICAS QUE IMPACTAM NA QUALIDADE DOS CORPOS HÍDRICOS.....	24
2.2.1	Atividades agrícolas	25
2.2.2	Pecuária	26
2.2.3	Lançamento de Efluentes Industriais	27
2.2.4	Lançamento de Efluentes Domésticos	27
2.3	ELEMENTOS do estudo RELACIONADOS A CONTAMINAÇÃO DE CORPOS HÍDRICOS.....	28
2.3.1	Nitrogênio	29
2.3.2	Fósforo	32
2.3.3	Fluoretos	34
2.4	TRATAMENTOS USUAIS PARA REMOÇÃO DO FÓSFORO, NITRATO NITRITO E FLUORETO EM ÁGUAS E EFLUENTES.....	34
2.4.1	Remoção de Fósforo	34
2.4.2	Remoção de Nitrato e Nitrito	35
2.4.3	Remoção de Fluoretos	36
2.5	ADSORÇÃO	36
2.6	BIOADSORÇÃO.....	40
2.7	BIOADSORVENTES.....	41
2.7.1	Caracterização e Modificações de Biomassas para a produção de bioadsorventes	43
2.7.2	Produção de Biocarvão ou Biochar (Tratamento térmico)	46
2.7.4	Eucalyptus Urophylla	48
2.8	OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA	49

2.8.1	Planejamento Fatorial Completo	52
2.8.2	Método de Superfície de Resposta	54
2.8.3	Matriz de Doehlert.....	55
2.8.4	Escolha Das Variáveis A Serem Utilizadas No Planejamento Fatorial ...	57
3	METODOLOGIA GERAL.....	58
3.1	INSTRUMENTOS MATERIAIS E REAGENTES	59
3.1.1	Instrumentação	59
3.1.2	Materiais.....	59
3.1.3	Reagentes	59
3.2	PROCEDIMENTO GERAL.....	60
3.3	PREPARAÇÃO DO BIOADSORVENTE.....	60
3.4	MODIFICAÇÃO DA BIOMASSA E CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA DE ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	62
3.5	PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO ESTOQUE	64
4	RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E DA ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO PECÍOLO DO EUCALIPTO	66
5	METODOLOGIA DO CAPÍTULO 2.....	73
5.1	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	73
5.1	EXPERIMENTAL DO CAPÍTULO 2	74
5.2	ESTATÍSTICA DO EXPERIMENTO	76
5.2.1	Resultados das Determinações Após o Processo de Biossorção do Pecíolo In Natura.....	81
5.2.2	Resultados Estatísticos do Experimento com o Pecíolo In Natura.....	84
5.3	DISCURSÃO DOS RESULTADOS DO CAPÍTULO 1	85
6	METODOLOGIA DO CAPÍTULO 3.....	89
6.1	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DO PECÍOLO TRATADO COM HCL..	89
7	EXPERIMENTAL	91
7.1	EXPERIMENTAL COM O PECÍOLO TRATADO COM HCL.....	91

7.1.1	Estatística do Experimento com o Pecíolo Tratado com HCl	91
7.2	EXPERIMENTAL do PECÍOLO TRATADOS COM NaOH	96
7.2.1	Estatística do Experimento com o Pecíolo Tratado com NaOH	97
8	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DO CAPÍTULO 3	102
8.1	DISCURSÃO DOS RESULTADOS PARA O PECÍOLO MODIFICADO COM HCL	102
8.2	DISCURSÃO DOS RESULTADOS PARA O PECÍOLO MODIFICADO COM NaOH	104
9	METODOLOGIA DO CAPÍTULO 4.....	107
9.1	METODOLOGIA DA PRODUÇÃO DO BIOCÁRVÃO.....	107
9.2	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL COMPLETO PARA BIOCÁRVÃO DE PECÍOLO DO EUCALIPTO.....	107
9.3	OTIMIZAÇÃO POR PLANEJAMENTO DOEHLERT DE DUAS VARIÁVEIS	109
9.4	PRECISÃO DO PROCEDIMENTO	110
9.5	ROBUSTEZ.....	110
9.6	ESTUDO FÍSICO-QUÍMICO DA ADSORÇÃO	111
9.6.1	Estudo das isotermas	111
10	RESULTADOS DO CAPÍTULO 4	112
10.1.1	Planejamento Experimental	112
10.1.2	Otimização por Planejamento Doehlert de Duas Variáveis	116
10.1.3	Precisão do Procedimento.....	120
10.1.4	Efeitos da Robustez do Sistema	121
10.1.5	Isotermas de Adsorção	123
11	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DO CAPÍTULO 4	127
12	CONSIDERAÇÕES FINAIS	129
13	REFERÊNCIAS.....	133

1 INTRODUÇÃO

A água é um elemento de fundamental importância para o equilíbrio e manutenção dos ecossistemas terrestres (ALI, 2010; LIBÂNIO, 2010), pois a sua importância vai desde a manutenção de processos metabólicos celulares até o fornecimento de insumos para a economia na produção de bens de consumo (ELSER, 2012). A poluição das águas é um desafio global, pois o crescimento geométrico da população, urbanização não planejada, industrialização, uso de fertilizantes químicos e consumo inconsciente dos recursos hídricos, tem contribuído para a deterioração exponencial das águas devido a intensa contaminação por poluentes orgânicos e inorgânicos derivados das atividades antropogênicas (SRINIVASULU, 2019; RODRIGUEZ et al., 2020). Em consequência das atividades humanas, agências reguladoras de água de todo o mundo já relataram a presença de mais de 700 poluentes orgânicos e inorgânicos nas águas (ALI, 2010). Agroquímicos, íons metálicos, fármacos e hidrocarbonetos compõem a lista de contaminantes detectados em mananciais degradando a qualidade das águas (GUIMARÃES et al., 2019)

A escassez de água potável já é uma realidade em regiões áridas e semi-regiões áridas onde a agricultura, e demandas de água industrial competem por esse recurso limitado (SRINIVASULU, 2019). Além quantidade de água insuficiente para o atendimento das demandas, o mau gerenciamento de águas residuais acentua o problema da escassez uma vez que contribuiu para a degradação dos ecossistemas aquáticos disponíveis (RODRIGUEZ et al., 2020). Dentre os danos causados pela poluição aquática, destacam-se o impacto negativo na saúde física e ambiental da população, a contaminação dos ecossistemas acarretando prejuízos a fauna, flora bem como no crescimento econômico (RODRIGUEZ et al., 2020).

A exemplo, a conciliação da produção de alimento em larga escala com a proteção de ecossistemas é um desafio cada vez maior, sobretudo a proteção da qualidade das águas (DAVEY et al., 2020), uma vez que a necessidade do aumento da produção agrícola para o suprimento da demanda populacional motiva os produtores rurais a elevar o uso de fertilizantes e pesticidas em suas lavouras (ONEMA, 2014). O carreamento de nutrientes tem sido um dos principais responsáveis pela degradação das águas causando eutrofização, riscos à saúde humana e a biota, e oneração nos custos do tratamento das águas (DAVEY et al., 2020), pois mesmo com o emprego de tecnologias que aumentam a capacidade produtiva dos campos agrícolas, a lixiviação de nutrientes que chegam aos corpos hídricos afetando a sua qualidade ainda é uma realidade (AGUIAR JÚNIOR, 2014)

O lançamento de esgotos domésticos e dejetos de animais em corpos hídricos sem tratamento prévio adequado, também são fontes de contaminação de nitrogênio e fósforo em grandes concentrações, que causam desequilíbrio aos ecossistemas aquáticos (ONEMA, 2014; SOUZA; DE AGUIAR JUNIOR, 2020) bem como a disposição de resíduos e efluentes industriais (COPPENS, 2016; RODRIGUEZ et al., 2020). Diante deste cenário, a comunidade científica e a sociedade organizada têm voltado à atenção para questões da qualidade da água, observando os ciclos naturais e suas fragilidades, em busca de soluções para esta problemática (LIBÂNIO, 2010).

O constante avanço da ciência tem desenvolvido diversas tecnologias e métodos para o tratamento da água baseando-se em princípios físicos, químicos, elétricos, térmicos e biológicos, tais como: triagem, filtração e centrifugação, micro e ultra filtração, cristalização, sedimentação e separação por gravidade, flotação, precipitação, coagulação, oxidação, extração por solvente, evaporação, destilação, osmose reversa, troca iônica, eletrodialise, eletrólise, adsorção etc., dos quais destacam-se osmose reversa, troca iônica, eletrodialise, eletrólise e adsorção por apresentarem excelentes percentuais de remoção dos contaminantes (ALI, 2010). Porém muitos destes processos possuem elevados custos ao serem aplicados em larga escala, o que tem motivado pesquisadores ao redor do mundo a buscar alternativas mais acessíveis para o tratamento da água e de outras substâncias (BHATNAGAR et al., 2015; ROBLEDO-PERALTA et al., 2022).

Este trabalho tem como objetivo avaliar a capacidade de adsorção do pecíolo do eucalipto para a remoção de contaminantes na água. A principal motivação advém da necessidade do desenvolvimento de estudos visando técnicas que apresentem eficiência e viabilidade financeira para aplicabilidade na remoção do excesso de contaminantes. O uso de resíduos de biomassas na síntese de adsorventes representa um meio de valorização do resíduo ao mesmo tempo que contribui para a remediação de ecossistemas aquáticos afetados pelo aporte de nutrientes e micropoluentes. Para tal, a matéria-prima utilizada no processo é de origem natural, proveniente de resíduos florestais e industriais, que foram utilizados tanto *in natura* como modificados física e quimicamente, aplicados em soluções sintéticas para a remoção dos analitos por meio da técnica de adsorção.

A metodologia utilizada na realização dos testes em laboratório foi a aplicação de um planejamento fatorial completo onde o número de experimentos foi calculado pela expressão n^k , sendo n o número de níveis a serem estudados e k o número de fatores (FERREIRA et al., 2004). O planejamento fatorial completo 2^3 (em triplicata no ponto central) foi aplicado

nas fases de otimização das condições ideais de adsorção. Posteriormente foram realizadas análises multivariadas dos parâmetros para a verificação do nível de significância das variáveis envolvidas no processo. A Matriz de Doehlert e Superfícies de Respostas também foram empregadas visando o alcance dos valores das condições ótimas para a remoção dos contaminantes. Para a validação do modelo, foram realizados os estudos de precisão e robustez do sistema. Optou-se pelo uso de metodologia de otimização multivariada pelo fato desta permitir o estudo das variáveis em quantidades de níveis diferentes, podendo-se admitir a livre escolha dos fatores para um grande ou pequeno número de níveis. Além disso, o fato desta ser uma técnica indicada a estudos que possuem limitações instrumentais ou restrições com custos foi um atrativo, pois promove praticidade, economia de tempo, amostras, reagentes e custos do procedimento em geral (FERREIRA et al., 2018).

Diante do exposto o foco deste trabalho gira em torno do seguinte questionamento: Como promover a remoção dos contaminantes: fósforo, fluoreto, nitrato e nitritos em águas naturais utilizando materiais de origem natural (bioadsorventes)?

1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a capacidade de adsorção do pecíolo do eucalipto como bioadsorvente para a remoção dos contaminantes: fluoreto, fósforo, nitrato e nitrito em águas naturais.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar a morfologia, composição elementar e estrutura do pecíolo do eucalipto (bioadsorvente);
- Modificar o pecíolo do eucalipto quimicamente com HCl e com NaOH
- Produzir biochar do pecíolo do eucalipto
- Avaliar o uso do pecíolo do eucalipto nas suas formas *in natura*, modificado e biochar para remoção dos contaminantes: nitrito, nitrato, fósforo e fluoreto em amostras de água.
- Otimizar as condições de adsorção: massa de adsorvente, tempo de contato, idade do eucalipto para máxima remoção de nitrito, nitrato, fósforo e fluoreto em amostras de águas.
- Realizar teste de precisão e robustez nas condições de adsorção otimizadas
- Realizar estudo físico-químicos das isotermas de adsorção (Langmuir e Freundlich) para o pecíolo do eucalipto na sua forma mais eficiente para remoção dos contaminantes em águas

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 QUALIDADE DA ÁGUA E PRINCIPAIS USOS

A água é um elemento de vital importância, requerida por ecossistemas e seres vivos do planeta terra (OKI e KANE et al., 2006). A importância da água vai desde a manutenção dos processos metabólicos celulares até o fornecimento de insumos para a economia na produção de bens de consumo (ELSER et al., 2012).

A água exerce influência direta no exercício das atividades pelo homem e pela natureza, sendo essencial a finalidades diversas como o abastecimento de água doméstico e industrial, geração de energia, irrigação, pesca, aquicultura, preservação da fauna e da flora, criação de espécies, navegação, harmonia paisagística, dessedentação de animais, diluição e transporte de efluentes domésticos e industriais entre outras (LIBÂNIO, 2010). Em face dos usos múltiplos a demanda de água vem crescendo a níveis geométricos nas últimas décadas, em consequência do aumento exponencial da população e elevação dos padrões de consumo (OKI e KANE et al., 2006).

As águas naturais têm uma composição química bastante complexa, em razão do grande número de íons dissolvidos de substâncias orgânicas resultantes das condições naturais das bacias hidrográficas e de atividades nelas exercidas (MATSUMURA TUNDISI e TUNDISI, 2008). Em termos gerais pode-se dizer que a qualidade de um determinado manancial se dá pela função das condições e do uso e ocupação do solo na bacia hidrográfica, pela interferência dos seres humanos ao realizarem suas atividades, e das condições naturais da bacia onde o escoamento e a infiltração do solo afetam sua qualidade ainda que seja preservada (VON SPERLING, 2006). A poluição da água é definida pela alteração das características naturais da água sejam elas químicas, físicas e bacteriológicas em consequência de atividades humanas tornando-a inadequada para o uso de finalidades estabelecidas (RODRIGUEZ et al., 2020).

O gerenciamento e qualidade da água é um desafio discutido em todo mundo. Portanto, visando o controle de poluentes presentes nas águas, agências de águas e meio ambiente de todo mundo estipularam valores máximos permitidos para concentrações dos elementos na água. A Organização Mundial de Saúde (OMS), a Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos Estados Unidos e a Directivas na União Europeia, possuem legislações e diretrizes que visam o controle de substâncias tóxicas na água. O Brasil também possui legislação própria objetivando o controle de substâncias na água. Em 2005 o enquadramento dos corpos de água foi reformulado segundo suas classes, aspirando o alcance das condições adequadas de

qualidade da água de acordo com finalidades diversas, estabelecidas pelas resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 274 e nº 357 (BRASIL, 2005). A tabela 1 apresenta os limites máximos permitidos para nitrato, nitrito fósforo e fluoreto (analitos objeto de estudo desta pesquisa) para as três classes estabelecidas pelo CONAMA para corpos de água doce, bem como os valores máximos permitidos nas legislações americana e europeia.

Tabela 1: Limites máximos permitidos de alguns nutrientes em água doce, para as classes I, II e III segundo o CONAMA 357/2005, USEPA/2009 e Directiva 2000/60/CE

Parâmetro	Limite CONAMA			Limite USEPA	Directivas 98/83/CE
	Classe I (mg L)	Classe II (mg L)	Classe III (mg L)		
Nitrato	10	10	10	10	50
Nitrito	1	1	1	1	0,5
Fósforo total (ambiente lótico)	-	0,03	0,15	-	-
Fluoreto total	1,4	1,4	1,4	4	1,5

Fonte: Adaptado da Resolução nº 357 CONAMA (BRASIL, 2005); EPA (USA, 2009) E Directiva 2000/60/CE (CE,2000)

O padrão de potabilidade da água para consumo humano após o tratamento no Brasil é determinado pela Portaria GM/MS nº 888, de 04 de maio de 2021, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água. De acordo com o Capítulo II Art.5º a água potável deve estar em conformidade com o padrão de substâncias químicas que representam risco à saúde. Assim sendo, são definidos parâmetros e valores máximos permitidos (VMP) dessas substâncias na água (BRASIL, 2021).

2.2 PRINCIPAIS ATIVIDADES ANTRÓPICAS QUE IMPACTAM NA QUALIDADE DOS CORPOS HÍDRICOS

Os mananciais são afetados como todos os outros ecossistemas terrestres por numerosas atividades humanas que degradam os ecossistemas aquáticos, interferindo na qualidade das águas e nos mecanismos de funcionamento dos rios, bem como alteram fisicamente as estruturas, as várzeas e a capacidade de recuperação desses ambientes (TUNDISI e MATSUMURA TUNDISI et al., 2008).

A pressão exercida pelo homem nos ecossistemas aquáticos, tem ocasionado um processo acelerado de deterioração das características físicas, químicas e biológicas das águas, resultando numa crise mundial na qual grande parte da água doce disponível no planeta apresentam algum tipo de contaminação (SOUZA; DE AGUIAR JUNIOR, 2020). Nos últimos anos, vários produtos químicos e compostos tóxicos como micropoluentes, produtos para cuidados pessoais, compostos fármacos, pesticidas, ânions inorgânicos etc, foram detectados em níveis perigosos nas águas potáveis em muitas partes do mundo indicando risco à saúde humana e animal (BHATNAGAR et al., 2015). Dentre as ações antrópicas constantemente associadas à contaminação das águas estão a agricultura, pecuária, lançamento de esgotos domésticos e industriais que contribuem direta e indiretamente para a degradação da qualidade da água (RODRIGUEZ et al., 2020).

2.2.1 Atividades agrícolas

Responsável pelo consumo de 70 % da água doce em todo o mundo, a agricultura desempenha um papel relevante na poluição das águas (RODRIGUEZ et al., 2020). A necessidade do aumento da produção de alimentos para suprir a crescente demanda por parte da população, faz com que produtores agrícolas ao redor do mundo utilizem fertilizantes orgânicos e minerais em excesso (GOULART et al., 2020). O desejo de se obter um crescimento rápido das cultura e conseqüentemente uma alta produtividade do solo, motivam as aplicações em quantidades muito maiores do que é realmente necessária para o bom desenvolvimento das culturas (ELSER, 2012). Atualmente os fertilizantes inorgânicos são utilizados para a produção de alimentos para quase metade da população mundial. Porém as concentrações de fósforo e nitrogênio oriundos das atividades agrícolas também são associadas ao uso de fertilizantes orgânicos resultantes do processamento de esterco, estrume animal e resíduos da indústria de alimentos (COPPENS, 2016).

Diante deste cenário, as atividades agrícolas estão associadas a um risco ambiental inerente ao seu exercício denominado como risco agrícola. O risco agrícola advém de fontes difusas em áreas onde há prática intensa de atividades agrícolas, e é causado principalmente pelo uso de insumos de maneira excessiva e inadequada (LI et al., 2020). Este risco agrícola pode gerar risco de poluição do solo, da água e risco ecológico (YANG et al., 2014). O risco de poluição do solo advém do uso excessivo de fertilizantes e pesticidas bem como na criação de animais, a degradação da água é relacionada principalmente a aplicação de altas doses de fertilizantes e do reaproveitamento de água de esgoto para a irrigação das plantações. Já o

risco ecológico está associado a diminuição da vegetação e da biodiversidade local (YANG et al., 2014; LI et al, 2020).

O excesso de fertilizantes juntamente com o excesso de água aplicado no solo, contribui diretamente na poluição das águas tanto superficiais quanto subterrâneas por meio do escoamento superficial e lixiviação dos nutrientes para os corpos d'água (BERTONCIN, 2008; AGUIAR JÚNIOR, 2015). Em consequência desse aporte de nutrientes nas águas, ocorrem o crescimento excessivo de algas e cianobactérias em lagos, rios e reservatórios resultando no fenômeno de eutrofização dos sistemas afetados, prejudicando a adequação das águas para uso recreativo bem como a potabilidade para consumo humano exigindo processos de tratamento dispendiosos para a recuperação da qualidade da água, ocorrendo com maior frequência nos países em desenvolvimento (ELSER, 2012). A degradação da vegetação ripária em áreas agrícolas é um fator que contribui significativamente para o aporte de nutrientes nos corpos hídricos oriundos do escoamento destas áreas, uma vez que, a vegetação funciona como um filtro natural atuando na contenção destes nutrientes evitando que cheguem ao corpo hídrico (AGUIAR JÚNIOR, 2015).

A contaminação de ambientes aquáticos em consequência do carreamento sobretudo do fósforo advindo das atividades agrícolas é uma preocupação mundial, e tem estimulado o desenvolvimento de ferramentas para o melhor gerenciamento dos agrossistemas para a redução dos riscos de poluição dos ambientes aquáticos (GOULART et al., 2020).

2.2.2 Pecuária

A agropecuária é um ramo de atividade que se configura em uma importante fonte de poluição das águas (TUNDISI e MATSUMURA TUNDISI, 2008). A presença de animais em zonas ribeirinhas é comum em empreendimentos rurais, e é uma fonte de contaminação que causa impactos negativos aos ecossistemas ribeirinhos degradando a qualidade das águas devido ao pisoteio da vegetação ripária e o lançamento de dejetos *in natura* nos mananciais (MALAN et al., 2018).

Além do lançamento direto de dejetos *in natura* nos rios, estudos realizados por Wallace e Chappell (2020), apontam que nos períodos chuvosos a qualidade das águas de áreas de pastos sofre impactos negativos significativos devido ao escoamento dessas áreas que propicia o carreamento dos dejetos de animais, acarretando o aumento da turbidez e das concentrações de nutrientes nas águas, causando desequilíbrio ao ecossistema aquático.

Além de produzir nitrogênio e fósforo via esterco, as fazendas agropecuárias também os consomem na forma de fertilizante para as culturas, reaproveitando-os para a produção de adubos (ONEMA, 2014).

2.2.3 Lançamento de Efluentes Industriais

As atividades industriais provocam significativos e crescentes impactos sobre a qualidade da água. O aumento do uso industrial de grandes volumes de águas superficiais e subterrâneas juntamente com a poluição resultante dos processos de produção, causam graves alterações no ciclo hidrológico e elevação das concentrações de poluentes orgânicos e inorgânicos, apresentando impactos significativos na biota aquática e nas condições físicas e químicas da água (MATSUMURA TUNDISI & TUNDISI, 2008).

As indústrias são exemplos de fontes pontuais de poluição que contribuem com lançamentos de águas residuais e tendem a ser um potencial fonte de poluição com altos níveis de contaminação (RODRIGUEZ et al., 2020). A descarga de poluentes de origem industrial gera poluição orgânica generalizada, contaminação por meio de elementos tóxicos e eutrofização dos corpos hídricos (WANG: YANG, 2017). As atividades industriais podem contribuir com a poluição por metais traços, substâncias orgânicas e inorgânicas, óleos e hidrocarbonetos entre outros (BHATNAGAR et al., 2015).

Segundo relatório da Agencia Nacional de Águas (ANA), as águas servidas de unidades industriais que fabricam produtos químicos, refinarias de petróleo, fábricas de papel/celulose, de produtos farmacêuticos, semicondutores, unidades de engarrafamento, assim como de processos como perfuração e mineração, contribuem para a baixa qualidade da água em todo o mundo, tanto com o lançamento de substâncias orgânicas e inorgânicas como pelo alteração de temperatura provocadas por descargas de efluentes e água utilizada para resfriamento de sistemas industriais que impactam ecossistemas inteiros, podendo levar a extinção de espécies aquáticas (BRASIL, 2013). Segundo Wang e Yang (2017) problemas de saúde relacionados a poluição das águas são mais graves e recorrentes nos países em desenvolvimento, onde cerca de 2,2 bilhões de 2,3 bilhões de pessoas que sofrem de doenças relacionadas a água consomem.

2.2.4 Lançamento de Efluentes Domésticos

A atividade mais relacionada com problemas difusos inerentes à qualidade da água é o despejo de esgotos domésticos que provocam a contaminação de cursos d'águas em todo o mundo, constituindo-se em uma das maiores fontes de poluição hídrica (VON SPERLING,

2005). A urbanização é um fator que afeta diretamente a qualidade das águas por meio da disposição inadequada de resíduos sólidos e o escoamento e drenagem de áreas urbanas contaminadas que impactam diretamente na disponibilidade e na qualidade das águas (PAIVA et al., 2020).

Em média 75 – 80 % da poluição hídrica é causada pelo lançamento de esgotos domésticos, com ou sem tratamento prévio, em ambientes aquáticos que compromete a qualidade da água com resíduos sólidos, substâncias orgânicas e inorgânicas, e microrganismos patogênicos (SALLA et al., 2020). Dentre os problemas causados pelos esgotos domésticos nos mananciais estão o aumento da turbidez, diminuição de oxigênio dissolvido (OD) no meio e alterações do pH que causam impactos e consequências sobre a manutenção das condições ideais para a sobrevivência dos organismos (PAIVA et al., 2020).

Os danos causados aos ecossistemas e a biota, impactam diretamente a saúde e bem-estar humano refletindo-se no aumento da demanda por serviços de saúde, absenteísmo da força de trabalho, oneração dos custos do tratamento da água, inviabilização do uso do corpo hídrico para o lazer, fins agrícolas e industriais gerando impactos negativos nas esferas econômicas e sociais da região atingida pela contaminação (PHILIPPI JR, 2005).

A contaminação por esgotos domésticos está relacionada desde doenças virais, bacterianas e diarreicas até desenvolvimento de outras patologias mais graves como câncer, problemas respiratórios, doenças vasculares e distúrbios neurológicos que podem ser causadas por elementos tóxicos presentes nestes efluentes (SALLA et al., 2020).

2.3 ELEMENTOS DO ESTUDO RELACIONADOS A CONTAMINAÇÃO DE CORPOS HÍDRICOS

A composição iônica das águas naturais depende, em grande parte, da geoquímica da bacia hidrográfica e dos principais eventos que acontecem nesta, como os tipos de solo, usos e práticas agroindustriais, bem como o uso e ocupação da bacia na qual está inserido o corpo hídrico (MATSUMURA TUNDISI E TUNDISI, 2008). A determinação dos parâmetros químicos e físicos da água são de grande importância, pois os teores dos elementos químicos presentes e o estado em que se encontram no ambiente aquático permitem a classificação do grau da contaminação do corpo hídrico, a identificação da origem ou ainda a natureza dos poluentes bem como os efeitos que estes podem infringir aos ecossistemas (SILVA, 2010).

Sobrecargas de nutrientes em ecossistemas sensíveis são cada vez mais perceptíveis (ONEMA, 2014). Altas concentrações de nitrogênio e fósforo estão presentes em águas

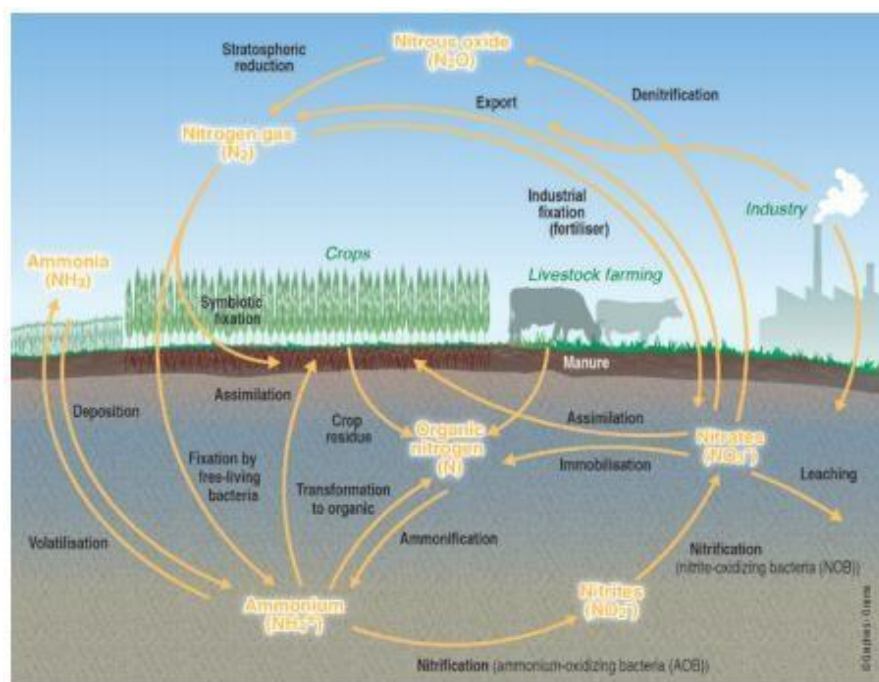
residuais domésticas, industriais e agrícolas que atingem corpos d'água causando desequilíbrio ecológico e a deterioração da qualidade das águas (QIAO et al., 2019). Reservatórios de águas superficiais utilizados para a captação de água destinada ao tratamento e abastecimento das cidades tem sofrido com o excesso de nutrientes aportados principalmente de forma difusa nas bacias hidrográficas, se acumulando nos sistemas e propiciando a floração de algas e cianobactérias levando a eutrofização (GUIMARÃES NETO, 2019).

O flúor tem sido um elemento de considerável preocupação no cenário mundial, uma vez que uma vasta quantidade de indústrias faz o uso deste elemento para a produção de vidros, alumínio, aço, cerâmica, fertilizantes, ácido fosfórico entre outros produtos (GARCÍA-SÁNCHEZ et al. 2018). A junção de fenômenos naturais e das atividades antrópicas tem causado o enriquecimento deste elemento em águas naturais, sobretudo águas subterrâneas, em várias partes do mundo causando prejuízos à saúde humana e onerando custos com o tratamento de água (BHATNAGAR et al., 2011).

2.3.1 Nitrogênio

Um dos elementos mais importantes na natureza, o nitrogênio possui fundamental importância no metabolismo dos ecossistemas aquáticos e dos organismos, sendo essencial no processo de produção primária e na formação de proteínas, um dos componentes básicos da biomassa (ESTEVES, 2011)

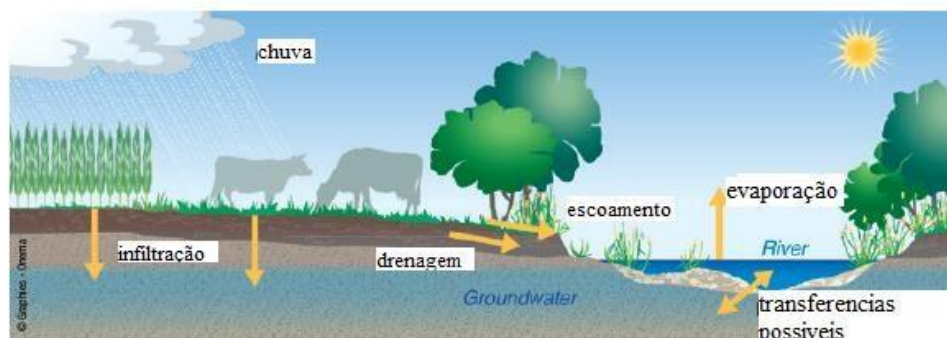
Naturalmente o ciclo do nitrogênio na biosfera se alterna entre várias formas e estados de oxidação. No meio aquático este pode ser encontrado como: nitrato (NO_3), nitrito (NO_2), amônia (NH_3), íon amônio (NH_4^+), óxido nitroso (N_2O), nitrogênio molecular (N_2), nitrogênio orgânico dissolvido (peptídeos, purinas, aminas, aminoácidos etc.) e nitrogênio orgânico particulado (bactérias, fitoplâncton, zooplâncton e detritos) (TUNDISI & MATSUMURA TUNDISI, 2008). A Figura 1 apresenta o ciclo do nitrogênio no meio aquoso e as reações que ocorrem.

Figura 1: Esquema do ciclo do nitrogênio

Fonte: Onema (2014)

As variações quantitativas dos compostos nitrogenados em águas superficiais dependem do clima e da litologia da região, da vegetação da área, do ecossistema aquático e da influência humana que é a maior responsável pelas alterações na composição da água (PORTO et al., 1991). Segundo Von Sperling (2007), a determinação da forma do nitrogênio contido em um corpo d'água pode fornecer informações sobre o estágio da poluição no ambiente, onde a forma orgânica ou de amônia está associada a poluição recente, enquanto a poluição mais remota associada ao nitrogênio na forma de nitrato. Sendo um composto nitrogenado comum derivado dos processos naturais do ciclo do nitrogênio, o nitrato é encontrado em águas naturais em concentrações moderadas, sendo concentrações elevadas geralmente ligadas a atividades antrópicas diversas (GOLIE; UPADHYAYULA, 2017). O nitrato excedente de atividades agropecuárias por exemplo, alcança os corpos d'água tanto superficial quanto subterrâneo por meio de infiltração, drenagem, escoamento superficial, evaporação ou por transferência entre águas subterrâneas e superficiais como demonstrado na Figura 2 (ONEMA, 2014).

Figura 2: Esquema da transferência do nitrato para ambientes aquáticos



Fonte: Onema (2014).

O nitrato representa um dos elementos mais comuns em águas subterrâneas e superficiais, devido ao uso extensivo de fertilizantes nitrogenados e à descarga inadequada de resíduos industriais, agrícolas, pecuários e sanitários (CHIO, 2019). Segundo Srinivasulu et al. (2019), o nitrato é hoje o poluente de maior importância contido nas águas de muitas regiões do mundo como a Arábia Saudita, Índia, Reino Unido, América do Norte, Marrocos, China e Toyserkan no oeste do Irã.

Quando presente em altas concentrações na água, as frações de nitrogênio favorecem não apenas a eutrofização dos corpos d'água, por meio da floração de algas que causa a asfíxia do corpo hídrico, mas também produzem implicações muito importantes na saúde pública (BOEYKENS et al., 2017). A ingestão excessiva de nitrato através do consumo de água pelos seres humanos, pode causar vários problemas de saúde como: diarreia, vômito, hipertensão, abortos espontâneos, infecções do trato respiratório e metahemoglobinemia em crianças menores de 6 meses de idade (QIAO et al., 2019). Além disso, ainda pode causar efeitos teratogênicos, que é capaz de produzir dano ao embrião ou feto durante a gravidez (NODEH et al., 2017).

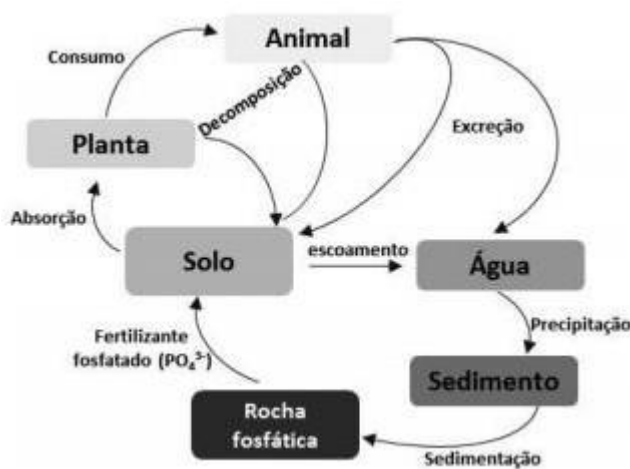
Visando a proteção da saúde da população, em 2008 a Organização Mundial de Saúde (OMS), estipulou um valor máximo permitido (VMP) de 50 mg/L de nitrato para padronizar as concentrações deste elemento nas águas de abastecimento humano, a fim de evitar efeitos adversos decorrentes da alta ingestão desta substância. As agências de saúde e meio ambiente internacionais como a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), a União Europeia através das Diretiva 2000/60/CE, bem como a do Brasil, pela Resolução CONAMA 357/2005, também estabeleceram um valor máximo permitido deste elemento em águas destinadas ao abastecimento populacional, na qual não devem exceder os valores de 10 mg L⁻¹ de nitratos (NO₂⁻) e 1 mg L⁻¹ para nitritos (NO₃⁻).

O parâmetro nitrogênio é utilizado com frequência na caracterização de águas de abastecimento brutas e tratadas; caracterização de águas residuárias brutas e tratadas; e classificação de corpos d'água (VON SPERLING, 2007).

2.3.2 Fósforo

O fósforo é reconhecido há muito tempo como o nutriente mais escasso no meio ambiente, tornando-o um fator limitante na produtividade primária dos ecossistemas aquáticos (LIU et al., 2012). É um elemento essencial para os organismos sendo onipresente na bioquímica, pois é necessário para a construção de muitas células-chaves, incluindo o DNA e RNA onde é o centro de processamento de informações genéticas, e na membrana celular na forma de fosfolípidios onde desempenha papel importante na integridade e reprodução da célula, no metabolismo energético, na regulação de processos metabólicos, transporte de nutrientes entre outras funções (ELSER, 2012). A Figura 3 apresenta um esquema simplificado do ciclo do fósforo.

Figura 3: Esquema simplificado do ciclo do fósforo no ecossistema



Fonte: Pantano (2016)

Nos corpos hídricos, o fósforo é encontrado sob a forma de fosfato nas formas iônica e complexada (LIBÂNIO, 2010). Essas formas são agrupadas em 5 tipos: fosfato particulado, fosfato orgânico dissolvido, fosfato inorgânico dissolvido ou ortofosfato ou fosfato reativo, fosfato total dissolvido e fosfato total (ESTEVES, 2011).

A ocorrência natural do fósforo na água, geralmente é decorrente da dissolução de compostos do solo (rochas), decomposição da matéria orgânica e da decomposição celular de microrganismos (BOEYKENS et al., 2017). Altas concentrações geralmente estão relacionadas a atividades antrópicas, onde resíduos gerados por atividades agropecuária,

urbanas e industriais apresentam-se como fontes predominantes deste elemento na água hoje (PARK et al., 2020). Essas fontes tanto pontuais (lançamento de esgotos domésticos e industriais) quanto as difusas (lixiviação de campos agrícola e pecuários), resultam no enriquecimento nutricional de rios e lagos causando o crescimento excessivo de algas e consequente asfixia dos corpos hídricos pela diminuição do oxigênio dissolvido no meio (ELSER, 2012).

Segundo Rittmann et al. (2011), os dois maiores fluxos de fósforo disponibilizado em ambientes aquáticos advêm do escoamento e erosão do solo agrícola (cerca de 46% do fósforo minerado globalmente) e de resíduos animais (40 %), onde o escoamento agrícola apresenta alta vazão volumétrica e baixa concentração de fósforo, e os resíduos animais menor volume e maiores concentrações. O setor industrial também faz o uso do fósforo de maneira ampla na fabricação de diversos produtos como fertilizantes, detergentes, pesticidas amaciantes, tintas (que utiliza o fosfato como agente desengordurante) dentre outros, resultando na produção de efluentes e resíduos contendo cargas significativas de fósforo em suas composições (LIU et al., 2012; JACOB-LOPES et al., 2014).

Vestígios de fósforo em águas residuais de municípios também estão associados a concentrações elevadas, ocasionando problemas ambientais e estéticos de curto e longo prazo em rios, lagos, águas confinadas, áreas costeiras e reservatórios em geral (OGUZ et al., 2003). Quando estes efluentes ricos em fósforos são lançados ao meio ambiente sem o tratamento adequado, resulta em uma série de alterações não só ambientais, mas também econômicas e sociais (LIU et al., 2012).

Dentre os problemas relacionados as altas concentrações de fósforo na água estão, a oneração nos custos de tratamento de água, eutrofização de corpos hídricos decorrentes da propagação de algas levando a diminuição de oxigênio dissolvido e causando a mortes de espécies aquáticas, riscos para a saúde humana em consequência das toxinas produzidas por microalgas, além da frequente ameaça da redução da oferta de água potável á nível global. (MAJED et al., 2012, AGUIAR JR. 2015). Segundo Guimarães et al. (2019) o rio Joanes, responsável pelo abastecimento de Salvador e região metropolitana, apresentou valores médios de fósforo de $0,18 \text{ mg L}^{-1}$ no período de Janeiro de 2013 a abril de 2018, estando com o parâmetro fósforo total 500% acima do valor permitido pela Resolução 357/05 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), bem como das legislações internacionais EPA e Directivas.

A utilização do parâmetro fósforo é aplicado com maior frequência na caracterização de águas residuárias brutas e tratadas, e na caracterização de corpos hídricos para

enquadramento de classes (VON SPERLING, 2005). As agências de meio ambiente e saúde dos EUA a Environmental Protection Agency (EPA) e da união Europeia as Diretiva 2000/60/CE não possuem valores de restrição para concentrações de fósforo em suas águas.

2.3.3 Fluoretos

Elemento químico de maior eletronegatividade, o flúor é a 13^a substância mais abundante na crosta terrestre e por ser altamente reativo, raramente é encontrado em sua forma elementar na natureza, sendo normalmente encontrado na forma combinada como fluoreto (BAZRAFSHAN et al., 2015).

O flúor é considerado um elemento essencial para a saúde do homem e a presença de fluoreto em água para abastecimento humano é considerada a maneira mais eficiente e coletiva para a prevenção de cáries, porém a ingestão excessiva pode ocasionar problemas de saúde dental (fluorose) e óssea (BULÇÃO e REBELO, 2009). Outros problemas associados a ingestão de fluoretos são problemas gastrointestinais e a interferências em várias enzimas que perturbam a fosforilação oxidativa, glicólise, neurotransmissão, coagulação, interferência nas funções do cérebro e da glândula pineal (BHATNAGAR et al., 2011)

Atividades antropogênicas e naturais têm causado contaminação em águas sendo reconhecido como um problema em todo mundo causando riscos à saúde humana (GARCÍA-SÁNCHEZ et al. 2018). Traços de fluoreto são normalmente encontrados em águas naturais e concentrações elevadas geralmente estão associadas com fontes subterrâneas, como resultado do escoamento devido ao intemperismo de rochas de flúor. Em locais onde existem minerais ricos em flúor, próximos a montanhas altas ou áreas com depósitos geológicos de origem marinha encontra-se concentrações de até 10 mg L⁻¹ ou mais (BAZRAFSHAN et al., 2015). Lançamento de efluentes de indústrias é a atividade antrópica mais relacionada a contaminação de fluoretos na água, e dentre as indústrias que lançam resíduos de flúor na água estão a indústrias de fabricação de semicondutores, de ferro e fundição de alumínio, extração de berílio, produção de vidro e cerâmicas, fabricas de tijolos, fertilizantes fosfatados entre outras (BHAT NAGAR et al., 2011, GARCÍA-SÁNCHEZ et al. 2018).

2.4 TRATAMENTOS USUAIS PARA REMOÇÃO DO FÓSFORO, NITRATO NITRITO E FLUORETO EM ÁGUAS E EFLUENTES

2.4.1 Remoção de Fósforo

No gerenciamento do fósforo nas águas, técnicas constituindo precipitação química e remediação biológica tem sido desenvolvidas, tais como o cultivo de microrganismos,

construção de áreas úmidas, adsorção química com uso de carvão ativo, bioadsorção com uso de materiais renováveis, adsorção biológica com o uso dos sistemas bacterianos de macroalgas e microalgas e técnicas de fertirrigação (OGUZ et al., 2003; JACOB-LOPES et al., 2014; PARK et al., 2020).

A precipitação química para remoção de fósforo é uma das técnicas mais utilizadas em estações de tratamento, e ocorre pela adição de sais de um metal que seja bi ou trivalente que ao entrar em contato com o fósforo presente no meio reage formando fosfato de metal insolúvel, podendo ser separado da solução aquosa por meio da técnica simples de sedimentação (RITTMANN, 2011; ZHANG et al., 2020). Os coagulantes químicos mais indicados para a remoção do fósforo em estações de tratamentos são os sais a base de íons de Fe, Al, Ca e Mg (LIU et al., 2020). O uso desta técnica apresenta como vantagem sua simples operação, podendo ocorrer em diversos estágios do tratamento de água ou efluente (RITTMANN, 2011; LIU et al., 2020). Em contrapartida apresenta como desvantagem o alto custo com os produtos químicos necessários e a geração de lodo tóxico ao final do processo que necessita de tratamento antes de ser descartado, onerando os custos do tratamento (LIU et al., 2020; GEBRETSADIK et al., 2020).

2.4.2 Remoção de Nitrato e Nitrito

Tratamentos físico-químicos convencionais utilizados em estações de tratamento não são eficazes na remoção de nitratos e nitritos presentes na água (HOSSEINI; MAHVI, 2018). Tecnologias para a remoção destes ânions na água foram desenvolvidas nas últimas décadas tais como: precipitação química, troca iônica, separação de membranas e adsorção (SAHINKAYA et al., 2015). Porém, a geração de subproduto, alto custo e complexidade operacional tem sido desvantagens associadas a tais métodos (ASIK, et al. 2021).

A desnitrificação biológica é uma alternativa de eficácia elevada na remoção de nitratos e nitritos presentes em água. O tratamento ocorre por meio da ação de microrganismos heterotróficos e/ou autotróficos que usam compostos inorgânicos e fontes de carbono em ambiente anóxico (ASIK et al., 2021). Outro método de remoção explorado nos últimos anos é a bioadsorção, que especificamente, é o método que mais tem se destacado em pesquisas para tratamento alternativo de águas e efluentes para a remoção de íons vestigiais em águas (OGATA et al., 2014; QIAO et al., 2019). A técnica oferece como vantagem a capacidade de ligação de nitratos em diferentes materiais biológicos, possibilidade de reutilização do biomaterial, baixa operação de custo e alta eficiência de remoção (JAGRUTI et al., 2015). Segundo Nodeh et al. (2017) a bioadsorção é uma

metodologia que tem se apresentado eficaz tanto para a remoção de íons fosfato quanto para nitrato em meio aquoso de maneira ecológica, renovável e econômica.

2.4.3 Remoção de Fluoretos

Para a extração de flúor no meio aquoso os principais processos utilizados são: separação por membrana, troca iônica, coagulação por precipitação, nano filtração, desfluoridação eletrolítica, eletrodialise e a adsorção que tem sido bastante explorados nos últimos anos para separação deste elemento principalmente em águas subterrâneas (BAZRAFESHAN et. al., 2015). Porém as desvantagens destes métodos estão relacionadas ao alto custo associado a grandes quantidades de produtos químicos utilizados e a poluição secundária (geração de lodo tóxico) (MURETH et al., 2021).

Novos métodos de remoção de Fluoretos em águas de abastecimento têm sido desenvolvidos. Dentre eles tem se destacado a eletrocoagulação e a adsorção (MURETH et al., 2021; BHATNAGAR et al., 2011). A eletrocoagulação é um processo relativamente simples que utiliza a voltagem de dois eletrodos de metal feitos de alumínio e ferro, em um reator contendo coagulantes na forma de cátions metálicos que desestabilizam e removem as partículas de fluoretos presentes na água por meio da coagulação e filtração (MURETH et al., 2021). Já a adsorção utiliza adsorventes a base de minerais ou vegetais modificados que carregam suas superfícies com os íons fluoretos, removendo-os da água. Este método vem apresentando resultados significativo, tornando-se atraente por apresentar simplicidade, facilidade de operação e baixo custo. (ROBLEDO-PERALTA et al., 2022).

De acordo com artigo de revisão realizado por ROBLEDO-Peralta et al. (2022), a biossorção tem amplamente aplicada, utilizando bioadsorventes produzidos a partir de resíduos agrícolas como espiga de milho, casca de coco e casca de arroz, e tem apresentado resultados significativos na remoção de fluoretos, mostrando-se uma alternativa viável para o tratamento de águas e efluentes contaminados por flúor.

2.5 ADSORÇÃO

Nos últimos anos, a adsorção tem sido bastante utilizada para a descontaminação de águas poluídas, obtendo a preferência pelas vantagens associada ao método (QIAO et al., 2019). A adsorção é a coleta seletiva e concentração de tipos particulares de moléculas contidas em um gás ou líquido, sobre a superfície de um sólido. Em virtude deste tipo de operação, gases ou líquidos de um sistema de mistura podem ser removidos e capturados de uma corrente gasosa ou líquida, mesmo quando em concentrações muito pequenas utilizando

uma grande variedade de materiais adsorventes (CHEREMISINOFF e CHEREMISINOFF, 1993). A substância que se pretende remover da solução é denominada de soluto e a fase que concentra a substância em sua superfície é denominada adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014). A atração e fixação do adsorvato à superfície do adsorvente ocorre por meio de forças físicas (fissisorção), ou de interações químicas (quimissorção) (CHEREMISINOFF; CHEREMISINOFF, 1993).

No processo de fissisorção, moléculas do gás ou líquido alcançam a superfície do adsorvente e permanecem aderidas a ele sem nenhuma reação química, podendo ocorrer através de interações eletrostáticas moleculares, forças de Van der Waals, dependendo da configuração física do adsorvente, tal como a estrutura dos poros do material utilizado (CHEREMISINOFF; CHEREMISINOFF, 1993). A reversibilidade da adsorção física depende das forças atrativas entre o adsorvato e o adsorvente, se estas forem fracas a dessorção ocorre com certa facilidade, pois o material adsorvido tende a deixar a superfície sob a ação de outra força maior do que a força atuante (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020).

A quimissorção, ou adsorção química, consiste no processo em que as moléculas de gases ou líquidos ficam aderidas sobre a superfície do adsorvente por meio de uma reação química. Neste tipo de adsorção a reversibilidade é mais dificultosa, pois a energia necessária para a dessorção é da mesma ordem de energia de uma reação química, o que em alguns casos torna-se impossível de acontecer (NASCIMENTO et al., 2014).

A tabela 2 apresenta as principais diferenças entre a adsorção física e química.

Tabela 2: Principais diferenças entre adsorção física e química.

Fissisorção	Quimissorção
Interação de Van der Waals	Ligação covalente
Reversível	Geralmente irreversível
Inespecífica	Específica
Multicamada ou monocamada	Monocamada
Preserva a identidade do adsorbato	Ocorre reação ou dissociação

Fonte: Adaptado de Nascimento et. al, (2014).

Frequentemente investiga-se o tipo de interação existente entre soluto e adsorvente através da realização de isotermas de adsorção, as quais relacionam as quantidades de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente a uma dada temperatura, em condições de equilíbrio termodinâmico (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020). As isotermas mais utilizadas em

estudos de adsorção são as isotermas de Langmuir e de Freundlich, pois auxiliam na compreensão dos dados experimentais e permitem a previsão do potencial máximo de adsorção de um adsorvente utilizando somente 2 parâmetros em temperatura constante (NASCIMENTO et al, 2014). As isotermas de Langmuir e Freundlich são modelos típicos de taxa de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. Os modelos de pseudo-primeira ordem descrevem o processo de fisisorção que é reversível, enquanto o modelo de pseudo-segunda ordem descreve o processo de quimissorção que ocorre por meio de ligações químicas entre o bioadsorvente e o adsorvato no sistema (YIN et al., 2018).

As isotermas de Langmuir são representadas pelas curvas geradas a partir da relação q_e X C_e para determinação dos parâmetros (NASCIMENTO et al., 2014). A equação é representada pela equação 1.

Equação 1.

$$q = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Onde:

q_{max} : é a capacidade máxima de adsorção ($mg\ g^{-1}$);

K_L : é a constante de interação adsorvato/adsorvente ($L\ mg^{-1}$);

C_e : é a concentração do adsorvato no equilíbrio ($mg\ L^{-1}$).

As isotermas de Freundlich são representadas pelas curvas geradas a partir da relação $\log q_e$ X C_e para determinação dos parâmetros (NASCIMENTO et al., 2014). O modelo de adsorção de Freundlich é baseado conforme a equação 2.

Equação 2.

$$q_e = K_F C_{eq}^{1/n}$$

Onde:

q_e : é a quantidade de soluto adsorvido ($mg\ g^{-1}$);

C_{eq} : é a concentração do soluto na solução de equilíbrio ($g\ mL^{-1}$);

K_F : é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich, intercepto que indica a capacidade do bioadsorvente em reter um soluto ($mg\ g^{-1}$);

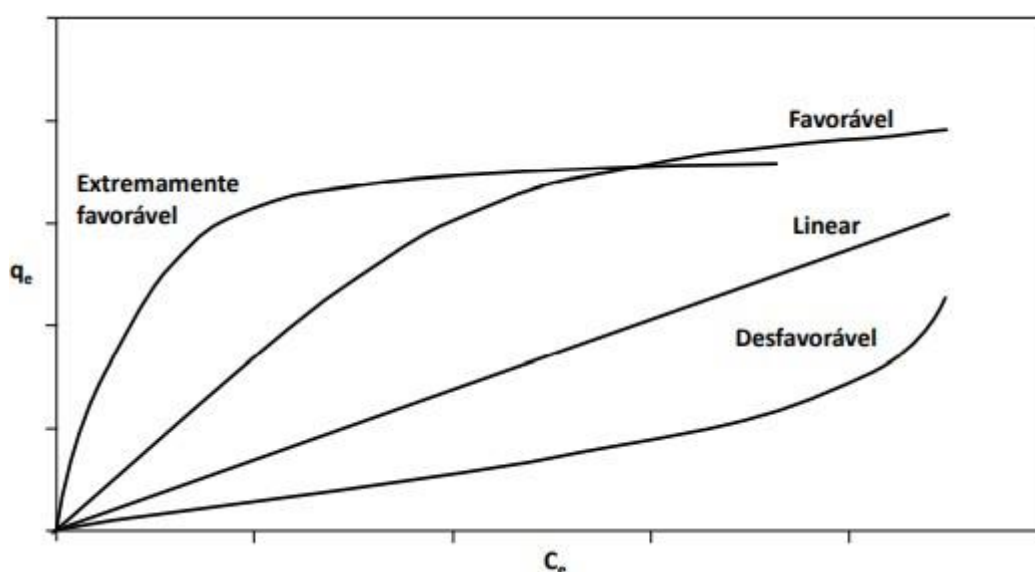
$1/n$: constante relacionada à heterogeneidade da superfície.

A regressão linear a partir de um gráfico de q_e versus $\log C_e$ se faz necessária para a obtenção dos valores de inclinação de $1/n$ e do intercepto $\log K_F$. Estes dados fornecem informações necessárias para a determinação dos parâmetros K_F e $1/n$. A equação propõe que a energia de adsorção decresce de forma logarítmica, conforme a superfície do material

é carregada pelo soluto o que se diferencia da equação de Langmuir (NASCIMENTO et al., 2014).

As curvas geradas a partir da aplicação das equações dos modelos de primeira e segunda ordem, nos fornecem informações acerca do mecanismo de adsorção. A tendência das linhas construídas a partir dos dados experimentais demonstram se o processo de adsorção é extremamente favorável, favorável, linear ou desfavorável conforme demonstrado na Figura 4.

Figura 4: Formas possíveis de isotermas. (Mecanismos)



Fonte: Nascimento et al., 2014

Encontrar o adsorvente apropriado para a espécie que se deseja adsorver de um sistema é o passo mais importante no processo de adsorção, o material utilizado como adsorvente deve ser extremamente seletivo para o componente que se deseja separar, pois o desempenho deste depende em grande parte da afinidade do material com o tipo de poluentes de interesse, bem como das condições experimentais as quais serão submetidos (ANASTOPOULOS, 2017). Após a escolha do adsorvente ideal, os parâmetros a serem utilizados devem ser analisados visando a obtenção de bons resultados no processo de adsorção, uma vez que este é altamente afetado por vários parâmetros, como temperatura, dosagem de adsorvente, tamanho de partícula, pH da solução, tempo de contato e velocidade de agitação (TEJADA-TOVAR et al., 2019).

Dentre os materiais mais estudados para adsorção de poluentes estão os adsorventes comerciais, o carbono ativado, polímeros sintéticos, zeólitas, alumina ativada e adsorventes

à base de sílica, do qual o carvão é o mais utilizado. No entanto, o alto custo desses materiais limita suas aplicações em larga escala (CHAUHAN et al., 2020). Além disso, estes adsorventes tradicionais apresentam baixa eficiência, ou resultados significativos em uma estrita faixa de pH, quando aplicados para a remoção de elementos como fósforo e nitrato (QIAO et al., 2019).

Para que o uso da adsorção seja viável em aplicações á larga escala, faz-se necessário a modificação ou melhoramento dessa tecnologia de tratamento, de forma a fornecer soluções rápidas, eficazes, baratas e ecológicas para tratar a água poluída e as águas residuais (CHAUHAN et al., 2020). Sendo assim, métodos de adsorção utilizando biomateriais tem sido ampla e efetivamente aperfeiçoado para serem utilizado na mitigação da poluição das águas devido a sua alta eficiência, baixo custo e simplicidade de operação tornando o processo mais promissor para a remoção de poluentes em meio aquosos (ABDOLALI et al., 2017, QIAO et al, 2019). Esta classe de biomateriais aplicados em estudos de adsorção é denominada de bioadsorventes, e podem ser preparados a partir de uma ampla variedade de matérias-primas abundantes e baratas, com elevado teor de carbono orgânico e baixo conteúdo de partículas, que podem ser facilmente ativados (ALI et al., 2012).

2.6 BIOADSORÇÃO

A aplicação da biossorção no tratamento ambiental tornou-se uma área de pesquisa significativa nas décadas (DERMIBAS, 2008) e tem se apresentado como um dos melhores métodos para a remoção eficaz de poluentes orgânicos e inorgânicos de efluentes industriais, tornando-se uma boa alternativa de tratamento (KUMARI et al., 2019). O processo de biossorção (assim como a adsorção) envolve uma fase sólida, o adsorvente ou biossorvente, e uma fase líquida que é um solvente, normalmente água contendo uma espécie dissolvida a ser a removida da solução, denominado adsorvato (SRINIVASULU et al., 2019).

Um bioadsorvente é classificado como um material que advém de origem natural, tanto orgânico quanto inorgânico, podendo ser de fontes vegetal, animal ou mineral (BOEYKENS et al., 2017). Geralmente os biomateriais são obtidos facilmente, como resíduos agrícolas e industriais, material de origem marinha, material microbiano entre outros (KUMARI et al., 2019).

Dentre os materiais de origem mineral utilizados em pesquisas de adsorção destacam-se os minerais de ferro, materiais de argila como: ilita, bentonita, montmorilonita, caulinita e os halloysites (minerais de argila de tamanho nano natural com estrutura tubular), que devido ao menor tamanho de partícula e maior área superficial que mostraram um potencial

promissor de adsorção de contaminantes em meio aquoso como metais pesados e metaloides, corantes e fármacos (ANASTOPOULOS, 2018). A dolomita (rocha sedimentar) destaca-se por apresentar bons resultados na remoção de nitratos da água (BOEYKENS et al., 2017). Dentre os adsorventes de origem animal citados na literatura em estudos de biossorção encontram-se: dejetos suínos para a produção de biochar para a remoção de nitrato e fosfatos da água (LUO et al. 2019; resíduos de ossos e carnes proveniente da combustão de farinha de carne e ossos utilizados em pesquisas na remoção de chumbo (Pb) em efluentes aquosos (DEYDIER; SHARROCK, 2003); farinha de ossos (hidroxapatita) para a remoção de nitratos e fosfatos (BOEYKENS et al., 2017); casca de camarão utilizada para a remoção de corantes (ZHOU et al, 2018) e arsênico em soluções (CHIO et al., 2009), escamas de peixe para remoção de corantes em efluentes industriais (OOI et al., 2017) dentre outros.

As biomassas de origem vegetal têm sido a classe de biomaterial mais utilizada em pesquisas devido a sua abundância e facilidade de aquisição e manipulação (KUMARI et al., 2019). O fenômeno de adsorção com adsorventes de origem vegetal ocorre devido à presença de diversos grupos funcionais que constituem a biomassa, tais como celulose, polioses, proteínas e lignina, onde a presença destes grupos funcionais conferem características únicas ao material, como processabilidade, capacidade hidrofílica, insolubilidade em solventes diversos (devido as ligações de hidrogênio), e atoxidade (SUHAS et al., 2016).

2.7 BIOADSORVENTES

Os resíduos agrícolas são materiais abundantes, baratos e sustentáveis para a produção de bioadsorventes. Sabe-se que a presença de alguns dos componentes ativos nestes materiais são lignocelulósicos, os torna eficazes adsorventes para uma ampla gama de poluentes e permitem que eles capturem com eficiência as substâncias da água devido aos seus grupos funcionais, tais como hidroxil, carboxil, metoxi e fenóis que participam da ligação aos poluentes (QIAO, et al., 2019)

Materiais lignocelulósicos utilizados na adsorção, podem ser derivados de biomassa microbiana, algas marinhas ou qualquer resíduo de origem vegetal como folhas, caule, semente, casca de frutos, raízes etc. (NASCIMENTO et al., 2014). A grande produção agrícola e industrial de países como o Brasil, geram diversos produtos e grandes volumes de resíduos agroindustriais diariamente, e o gerenciamento e destinação final dos resíduos gerados nestes setores transformou-se num sério problema ambiental (INYANG et al., 2012). Os resíduos lignocelulósicos provenientes da produção agrícola são tipos de recursos reprodutíveis, baratos e abundantes que podem ser reaproveitados para o processo de

biossorção (QIAO, et al., 2019). Outro ponto positivo na reutilização dos resíduos para o desenvolvimento de um biomaterial é que o reaproveitamento pode ajudar na atenuação da carga ambiental relacionada ao fornecimento de precursores da biosfera na eliminação e agregação de valor aos resíduos gerados (RUTHIRAAN et al., 2017; OOI et al., 2017).

Um adsorvente é considerado de baixo custo quando é encontrado de maneira abundante na natureza, é um subproduto ou material residual de indústrias, ou requer pouco processamento para sua utilização (KHORAMZADEH et al., 2013). Neste sentido, a classe dos adsorventes lignocelulósicos se enquadra nessa classificação, e tem sido alvo de extensivas pesquisas ao redor do mundo, pois apresentam uma solução alternativa no gerenciamento de resíduos agroindustriais e florestais sendo particularmente interessantes do ponto de vista econômico e ambiental. (NASCIMENTO et al., 2014)

As principais características dos bioadsorventes a serem analisadas visando sua utilização são: dureza, área superficial específica, porosidade, tamanho das partículas, densidade, resistência a uma ampla faixa de variáveis de processo da solução (tais como, temperatura e pH), teor do solvente, composição da parede celular dentre outras (KUMARI et al., 2019). Dos biomateriais que apresentaram características adequadas e potencial de adsorção para contaminantes diversos estão a casca de banana (ANNADURAI et al., 2002; BELISÁRIO et al., 2009), bagaço de cana-de-açúcar (YAO et al., 2012; XU et al., 2010, YAO et al. 2012) casca do coco verde (XU et al., 2010; CAZETTA et al., 2014; RIBEIRO et al., 2011) casca de arroz e resíduo suco de fruta (YADAV et al., 2015), casca de pinheiro (XU et al., 2010), palha de trigo, casca de pinheiro (QIAO et al., 2019), casca de eucalipto, sementes de jojoba, folhas de eucalipto (KUMARI et al., 2019) utilizados em pesquisas científicas na tentativa de se encontrar materiais com características apropriadas para o processo de biossorção para cada classe de poluente, alinhado com o reaproveitando de resíduos do setor agroindustrial (KUMARI et al., 2019).

Referentes aos bioadsorventes testados para a remoção do excesso fósforo, nitrato e fluoreto em meio aquoso encontra-se na literatura: serragem (AJMAL et al., 1998; WANG et al., 2015), bagaço de maçã (ROBINSON et al., 2002), bagaço de cana-de-açúcar e casca de arroz (YAO et al., 2012; LUO et al., 2019) bambu (MIZUTI et al., 2004; YAO et al., 2012), casca de amendoim (GONG et al., 2005; YAO et al., 2012), casca de coco (BHAUMIK & MODAL, 2015; MONDAL & ROY 2018), palha de trigo (XINGU XU et al., 2010; BO & WANG, 2014), folha de eucalipto (BAZRAFESHAN et al., 2015), resíduos de girassol, batata, canola e casca de noz (FEIZI et al., 2016) sementes de tamarindo (SRINIVASULU et al. 2019).

Além dos benefícios associados ao reaproveitamento dos resíduos, agregação de valor a resíduos agrícolas, produção de um bioadsorvente de baixo custo e a diminuição da extração de percussores ambientais para a produção de adsorventes comerciais, a biomassa saturada pode ainda ser reutilizada como composto para aplicação no solo na forma de fertilizante suplementar ao invés de ser descartado gerando resíduo (QIAO et al., 2019; MAHDY et al., 2020). Porém, em casos onde o adsorvato seja um contaminante tóxico, este reaproveitamento não poderá ser efetuado sendo necessária a realização da dessorção do contaminante, ou substituição da biomassa após a saturação dos sítios de adsorção (AHLUWALIA; GOYAL, 2007). Outra desvantagem associada ao uso de biomassas para remoção de elementos como fósforo, nitrato e fluoreto é a baixa capacidade de adsorção do biomaterial *in natura*, sendo necessário a realização de modificações físicas e químicas para o melhoramento da capacidade adsortiva da biomassa (QIAO, et al., 2019).

2.7.1 Caracterização e Modificações de Biomassas para a produção de bioadsorventes

Para uma melhor análise e exploração dos biomateriais, pesquisadores tem submetido as biomassas a tratamentos físicos e químicos, visando a potencialização do poder de sorção dos biomateriais. Modificações químicas melhoram a capacidade de adsorção e a estabilidade dos bioadsorvente (DEMIRBAS, 2008), e as modificações físicas removem impurezas e aumentam a área de contato proporcionando uma maior disponibilização de sítios ativos (MUKHOPADHYAY; FANGUEIRO, 2009).

De acordo com Hokkanen et al. (2016), as modificações químicas dos bioadsorventes lignocelulósicos, especificamente, podem ser realizados através da funcionalização dos grupos funcionais de celulose por tratamento de alcalinidade, acidificação, esterificação, oxidação, sililação, enxerto, e outros processos.

O tratamento alcalino, tem como objetivo a remoção da cera e lignina que recobre a superfícies dos materiais lignocelulósicos, promovendo potencial de cristalização e o aumento da ligação interfacial das fibras naturais (MOHAN et al., 2006). Além do pré-tratamento com NaOH propiciar o aumento da área superficial do biomaterial por meio do aumento de partículas da lignocelulose presente na biomassa, o procedimento pode ser realizado a pressão e temperatura ambientes não sendo necessário a utilização de equipamentos especiais que suportem corrosão ou altas pressões, tornando-o mais vantajoso do que outros pré-tratamentos (MODENBACH et al., 2014). Sendo assim, a alcalinização tem se mostrado um dos melhores tratamentos de superfície de bioadsorventes, e tem recebido a atenção de pesquisadores nos últimos anos por se mostrar uma opção viável, que

possui aplicabilidade para uma variedade de matérias-primas, eficiência e baixo custo (XU et al, 2010; PANDEY et al., 2015).

O tratamento de biomassas (como sementes, caules, folhas etc.) por acidificação, tem por objetivo o aumento da proporção de superfícies ativas, e evitar a eluição de tanino compostos que podem manchar a água tratada (ARGUN et al. 2007). Em um estudo de adsorção do corante do Congo em efluentes industriais Dawood e Sen (2012), trataram pinhas com ácido clorídrico 0,1 M para serem utilizadas como bioadsorventes. Ao realizarem os estudos de superfície do material bruto e modificado por meio de MEV, identificaram mudanças na morfologia do material que apresentou aumento na área superficial específica e diminuição da granulometria. Após os testes de sorção a pinha tratada com ácido apresentou maior capacidade de adsorção, removendo $40,19 \text{ mg}^{-1}$ do corante, enquanto a pinha bruta nas mesmas condições adsorveu $32,65 \text{ mgg}^{-1}$ provando a eficiência do tratamento ácido.

Khoramzadeh et al. (2013), utilizaram o bagaço da cana-de açúcar em estudos de bioadsorção para a remoção de metais pesados de águas residuais sintéticas e reais onde a biomassa foi pré-tratada com NaOH e com HCl e submetidas aos testes de adsorção. Neste caso, a biomassa não tratada apresentou maior eficiência de remoção com percentual de remoção de 93 %, enquanto a biomassa pré-tratada apresentou percentuais de remoção de 89,6 % após ser pré-tratada com NaOH e 82,2% após ser pré-tratada com HCl indicando que nem sempre um pré-tratamento aumenta a capacidade de sorção do material.

Araújo et al., (2017), realizou testes com o mesocarpo do coco-da-baía *in natura* e pré-tratado com HCl, NaOH e CH₃OH, para a remoção do corante azul de metileno presente em efluente têxtil. O adsorvente foi submetido a testes em diferentes condições de adsorção (faixas de pH, massa e tempo variados). Analisando a tabela 3 é possível perceber que o tratamento ácido apresentou um aumento significativo na capacidade sorção do bioadsorvente, que no seu estado *in natura* também apresenta uma boa capacidade de remoção. Entretanto, os demais tratamentos não obtiveram resultados expressivos.

Tabela 3. Capacidade de remoção de cor do efluente

Tratamento	Material	Remoção (%)	Desvio Padrão
1	HCl	88,24	0,001
2	NaOH	22,87	0,002
3	CH ₃ OH	46,08	0,004
4	<i>in Natura</i>	71,28	0,003

Fonte: Araújo et al. (2017)

Segundo Qiao et al. (2019), geralmente os subprodutos provenientes da agroindústria apresentam uma baixa capacidade de adsorção para íons aniônicos como nitrato e fosfato, quando utilizados em seu estado *in natura*. No entanto, estudos mostraram que ao serem submetidos a processos de modificação química a capacidade de sorção destes materiais básicos aumentam consideravelmente. Em seus estudos de adsorção, Xing Xu et al. (2010) utilizaram a palha de trigo como adsorvente na elaboração de um trocador aniônico para remoção de fósforo e nitrato. O biomaterial passou por modificação química com epícloridrina e hidróxido de sódio para obtenção de epoxi de lignina, obtendo percentuais de remoção de superiores a 72,0 % para nitrato e fósforo presentes na solução.

Tratamentos físicos também são eficientes no aumento do potencial de adsorção dos biomateriais como já citado anteriormente. Este tipo de tratamento tem como objetivo a remoção da contaminação da superfície ou impurezas da fibra, bem como, proporcionar um melhor contato entre a superfície do adsorvente e o adsorvato (MUKHOPADHYAY; FANGUEIRO, 2009). Ainda segundo Mukhopadhyay e Fangueiro (2009) no tratamento físico normalmente a superfície da fibra tende a ficar áspera, melhorando a área de contato e fornecendo intertravamento mecânico entre a superfície da fibra, proporcionando o aumento da porosidade do biomaterial e a remoção de quaisquer impurezas simultaneamente. O processo pode envolver redução de tamanho por corte ou moagem, ou tratamento térmico. De maneira geral, a forma física do material adsorvente desempenha um papel importante na preparação dos bioadsorventes auxiliando na remoção dos contaminantes presentes em soluções aquosas (RAHMAN et al. 2018)

De acordo com Rahman et al. (2018), os tipos de modificações nas formas físicas dos biomateriais podem ser divididos em quatro categorias principais: forma de fibra, pó ou granulado, filme ou membrana e hidrogel. Em estudos de sorção para remoção de íons fluoretos em águas subterrâneas, Mondal e Roy (2018) testaram a casca de banana *in natura*, sendo submetida somente a tratamentos físicos transformando-as em um pó de fina granulometria. Os testes foram realizados tendo como condições ótimas: concentração inicial de fluoreto de 10 mg / L; vazão 3,4 mL / min e pH 5, removendo até 86,5% do fluoreto nas amostras, apresentando-se como um adsorvente eficaz para a desfluoração de água.

Em muitos estudos é possível perceber que de modo geral são realizadas combinações de modificações físicas e químicas nos biomateriais antes destes serem submetidos aos processos adsorptivos. A exemplo, Bhaumik e Modal (2015), a partir do pó de fibra de coco testaram a remoção de flúor, onde o material foi moído, peneirado e testado de três formas diferentes: natural (CFD-1), ativado com 1 % de solução de formaldeído (CFD-2) e tratado

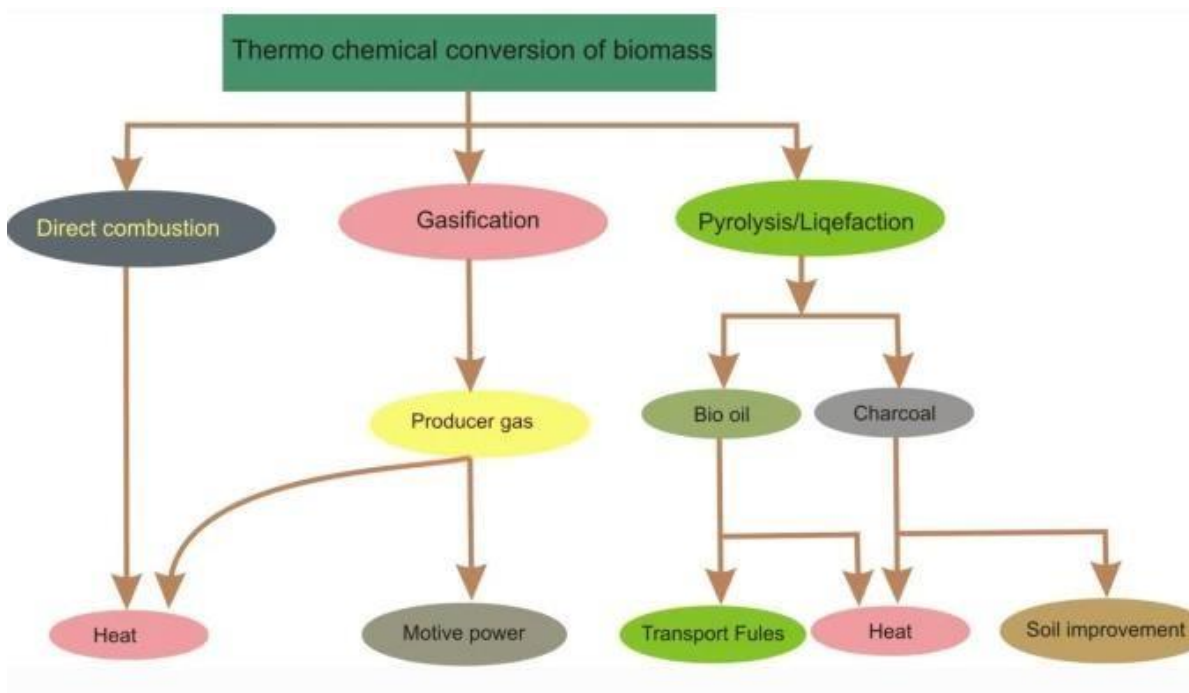
com solução de Ca₂ (CFD-3) extraído de casca de ovo com ácido acético (25 %, v/v). Ao comparar o potencial de adsorção entre as amostras, o CFD-3 apresentou maior capacidade de adsorção de 38,46 mg g⁻¹ enquanto CFD-1 a adsorveu 12,66 mg g⁻¹ e a CFD-2 25,64 mg g⁻¹. Srinivasulu et al. (2019), também realizaram a combinação de tratamentos em seus experimentos, onde utilizaram sementes de *Tamarindus* parcialmente ativadas no forno a 150 ° C por 3 horas, fragmentadas e moídas para serem utilizadas na remoção do íon nitrato da água. As condições ótimas de adsorção foram o pH 7 (neutro), tempo de contato de 120 min e 300 mg de massa de adsorvente em 50 mL de solução. Como resultado a biomassa apresentou eficiência de remoção com percentuais de 83 % do nitrato presente nas amostras.

Diante do exposto, é possível perceber que os tratamentos tanto físicos quanto químicos possibilitaram um melhor desempenho das biomassas em estudos diversos. Neste sentido a biomassa utilizada neste trabalho foi submetida a pré-tratamentos físicos, químicos e térmicos visando explorar o potencial adsorptivo do pecíolo do eucalipto.

2.7.2 Produção de Biocarvão ou Biochar (Tratamento térmico)

Biocarvão ou biochar como é denominado na literatura, é um material sólido resultante da decomposição térmica de biomassas sob atmosfera limitada de oxigênio em temperaturas relativamente baixas (GAI et al., 2014; LUO et al. 2019). Resíduos das produções agrícolas, florestais, pecuárias, industriais e até mesmo resíduos urbanos são transformados em biochars ao serem submetidos a pirólise sob temperaturas que variam entre 300° e 800° C (LUO et al., 2019). Além do biocarvão resultante da conversão térmica, outros subprodutos também são gerados ao longo do processo de degradação térmica da biomassa. A figura 4 representa um resumo das rotas de conversão termoquímica da biomassa de forma simplificada.

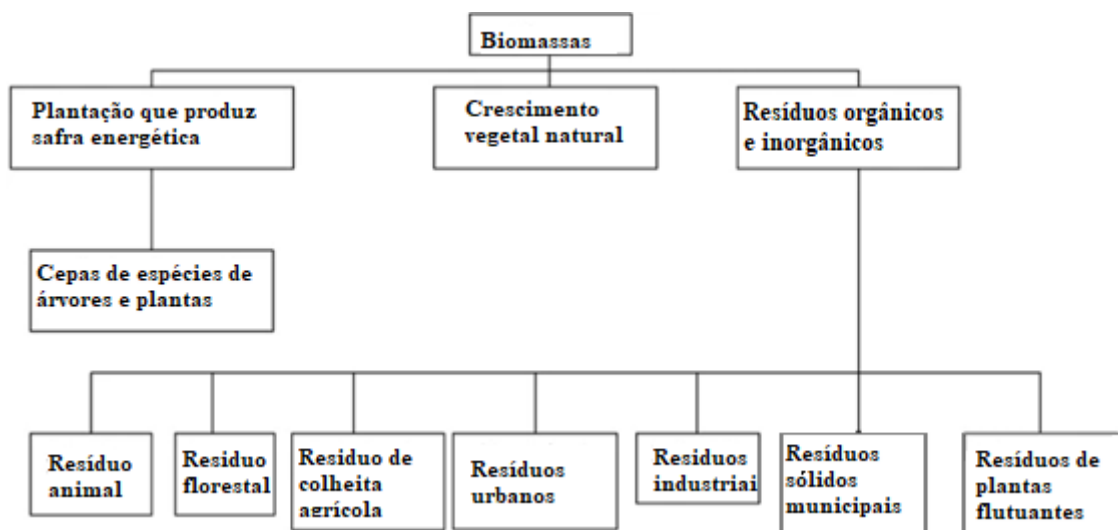
Figura 5. Conversão termoquímica da biomassa



Fonte: Panwar et al., 2019.

A presença de grupos funcionais e estruturas porosas conferem aos biochars propriedades que favorecem o processo de adsorção de substâncias diversas (YIN et al, 2018). As características dos biochars dependem tanto das propriedades químicas e morfológicas, quanto da temperatura de pirólise e do tipo de biomassa utilizado (DAS et al., 2021). As vastas possibilidades de aplicações ambientais e agrônômicas dos biochars tem atraído cada vez mais pesquisadores a desenvolver e aperfeiçoar biochars derivados dos mais diversos tipos de biomassas (GAI et al., 2014). O fluxograma da figura 5 apresenta a diversidade de fontes geradoras de biomassas e resíduos que podem ser utilizados na produção dos biochars.

Figura 6. Biomassas utilizadas na produção de biochars



Fonte: Panwar et al., 2019.

A aplicação dos biochars na gestão ambiental vai desde o uso no tratamento de águas e efluentes para a remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos até o sequestro de carbono e correção do solo. (LUO et al. 2019; PANWAR et al., 2019). Os biochars tem se mostrado produtos inovadores, pois trata-se de materiais que apresentam eficiência, baixo custo e fácil operacionalidade, podendo ser aplicado em larga escala em países que possui tecnologia limitada, pois para a sua produção são utilizados materiais de origem local disponíveis em abundância (YIN et al, 2018). Sendo assim, a produção de biochar além de promover a gestão ambiental efetiva, ainda promove a atenuação dos impactos ambientais decorrentes do descarte inadequado destes resíduos (YIN et al, 2018; LUO et al. 2019; PANWAR et al., 2019).

2.7.4 *Eucalyptus Urophylla*

A espécie de *Eucalyptus Urophylla* pertence ao subgênero *Symphyomyrthus*, é uma das espécies plantada no Brasil, por apresentar tolerância ao fungo causador de cancro do eucalipto (*Cryphonectria cubensis*) e boa produtividade no setor industrial, servindo de matéria-prima para fabricação de produtos diversos como papel e celulose, produção de carvão, serraria, chapas duras entres outros fins (SCANAVACA JUNIOR, 2001).

Originária da Indonésia na costa de Timor, essa espécie de eucalipto apresenta-se grande, com troncos retos, cascas rugosas e folhas estreitas e longas (EMBRAPA, 2004). É uma espécie de grande interesse para as zonas tropicais úmidas, sendo mais produtiva em zonas tropicais (SCANAVACA JUNIOR, 2001). No Brasil esta espécie é muito utilizada na

produção de papel e celulose, painéis de madeira, carvão vegetal e serragem sendo os estados de Minas Gerais, São Paulo e Bahia os maiores produtores concentrando cerca de 60% do eucalipto plantado no Brasil que totalizava cerca de 4.873.851,3 ha no ano de 2011 (SEREGHETTI, 2012).

As plantações de eucalipto são gerenciadas principalmente para a produção de toras podadas de alto valor para a indústria; no entanto, toras de serra não podadas, descascadores, galhos e grandes volumes de folhagens são produzidos, produzindo quantidade significativa de resíduos agroflorestais como subproduto (WROBEL-TOBISZEWSKA et al. 2015). O aproveitamento dos resíduos agroflorestais utilizando componentes da árvore do eucalipto como folhas e madeira tem sido utilizado em estudos de bioadsorção, apresentando resultados satisfatórios na remoção do excesso de diversos elementos em meio aquoso, como o fluoreto (BAZRAFISHAN et al., 2015), corantes aniônicos e catiônicos cancerígenos (CHAUHAN, et al., 2020), fosfato (MAHDY et al., 2020) e elementos traços (GEBRETSADIK, et al., 2020). O material lenhoso do eucalipto apresenta em sua composição constituintes químicos e compostos como álcoois, fenóis e aldeídos em forma de lignina, celulose e hemicelulose que favorecem a adsorção de contaminantes por meio de reações químicas que podem ocorrer quando colocados em contato em condições específicas de pH, concentração, agitação e tempo (MAHDY et al., 2020).

Um estudo publicado por Wrobel-Tobiszewska et al. (2015) realizou uma análise econômica considerando o sistema de produção de biochar usando resíduos florestais pós-colheita do eucalipto. Uma série de suposições foram consideradas na avaliação, como: custos de produção; economias desfrutadas pelas operações tradicionais e por fim as vendas do biochar. A análise de sensibilidade identificou os fatores cruciais responsáveis para a lucratividade do cenário, chegando ao valor final de \$179.000,00 em 2014, revelando o grande potencial do valor agregado ao produto.

2.8 OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA

Com o avanço da tecnologia e da modernização dos equipamentos de análises químicas, surgiu a necessidade do desenvolvimento de ferramentas mais sofisticadas visando a extração de informações, tratamento e entendimento de uma grande quantidade de informações complexas e variadas (FERREIRA et al., 1999). A partir dessa necessidade, surge a quimiometria, disciplina química que emprega métodos matemáticos e estatísticos para o planejamento ou seleção de variáveis e parâmetros na realização de experimentos de forma otimizada. O emprego da quimiometria promove o fornecimento da informação química a

partir da análise dos dados experimentais (FERREIRA et al., 1999; FERREIRA et al., 2018). Isso é possível devido a união prática da química analítica aplicada a fundamentos estatísticos e matemáticos, possibilitando uma melhor compreensão da influência dos fatores em determinados processos químicos e auxiliando na tomada de decisão (FERREIRA et al., 2018).

Segundo Ferreira et al. (2018), além do uso dos softwares e computadores que realizam as análises matemáticas e estatísticas, a participação intelectual do operador no sistema possui fundamental importância, pois uma série de ações desenvolvida durante o processo de otimização é tomada pelo pesquisador, como a escolha das variáveis, definição do procedimento experimental e a avaliação crítica dos resultados. A Figura 7 exemplifica a união dos fatores envolvidos na quimiometria.

Figura 7: Fatores envolvidos na quimiometria



Fonte: Ferreira et al. (2018)

A otimização de um sistema analítico, refere-se a busca do melhor desempenho que um sistema, processo, ou um produto, pode oferecer visando a obtenção do maior rendimento possível (BEZERRA et al., 2008). A utilização de projetos multivariados na otimização de experimentos analíticos, possibilitam o estudo de conjuntos de variáveis de forma simultânea (FERREIRA et al., 2004). Métodos de otimização univariada geralmente são trabalhosos, custosos, demandam mais tempo e não consideram as interações entre as variáveis envolvidas no processo (BEZERRA, 2003). Já o uso de técnicas de otimização utilizando as estratégias multivariadas, é uma maneira eficiente de se obter o melhor valor de uma resposta de forma

mais rápida, prática, com economia de materiais e reagentes refletindo-se em menor custo do procedimento no geral (BEZERRA, 2003).

Nas últimas décadas a quimiometria tem apresentado um conjunto de ferramentas importantes para formulação e aplicação de planejamentos experimentais. Estas ferramentas fornecem informações importante para o processo de otimização, dentre as quais se destacam os desenhos experimentais, que podem ser de dois tipos: desenho sequenciais e os desenhos simultâneos (FERREIRA, 2003). Para utilização desses projetos experimentais, algumas etapas devem ser percorridas, dentre as quais destacam-se: a seleção dos fatores envolvidos no processo de otimização, a resposta avaliada na etapa de otimização, definição do domínio experimental dos fatores, avaliação preliminar de fatores no processo, aplicação da metodologia da superfície de resposta e a validação do modelo.

Para uma melhor compreensão de cada etapa, segue suas definições: (FERREIRA et al. 2018)

- a) Definição dos domínios experimentais dos fatores: Nesta etapa é realizado o planejamento fatorial do experimento, sendo determinada a faixa de após um levantamento bibliográfico e utilizando o bom senso do pesquisador.
- b) Realização dos experimentos: Para o desenvolvimento dos ensaios faz-se necessária a escolha de uma MSR que será aplicada aos dados experimentais. É importante salientar que geralmente o erro experimental é determinado pelo ponto central dos domínios experimentais, o qual deverá possuir um número de replicatas em torno de 25 a 30 % do número de experimentos da MSR.
- c) Determinação dos coeficientes do modelo quadrático: Os coeficientes do modelo são obtidos mediante técnicas de regressão múltipla. Os modelos em geral devem ser expressos em valores decodificados, pois desta forma a importância de cada fator será evidenciada pelo coeficiente deste. Além disso, esses coeficientes devem ser expressos como intervalos de confiança.
- d) Opcionalmente os modelos são escritos considerando apenas os fatores que efetivamente são significantes para o processo e nesse caso este fato deverá ser explicitado.
- e) Determinação dos pontos críticos a partir do modelo obtido: Os pontos críticos são obtidos mediante o tratamento do modelo quadrático, podendo esses ser de máximo, mínimo ou de sela. É importante destacar que todas as condições encontradas para o ponto crítico estejam dentro dos domínios experimentais de todos os fatores estudados. Se para um fator estudado a condição crítica estiver fora

do domínio, um novo planejamento deverá ser feito considerando novamente todos os fatores da investigação.

- f) Validação do modelo: A validação do modelo é de fundamental importância. A confiança dos resultados obtidos para os dados dos valores críticos depende fundamentalmente da validação do modelo, a qual avalia o ajuste dos valores experimentais encontrados nos experimentos com os novos valores preditos obtidos pelo modelo quadrático estabelecido.
- g) Avaliação da robustez: A avaliação da robustez avalia o comportamento perante pequenas mudanças das condições otimizadas. Esse parâmetro analítico é determinado utilizando diversos planejamentos, tendo como ponto central os valores críticos. Geralmente os planejamentos fatoriais completos (2^k) e fracionário (2^{k-x}) são os mais usados para a avaliação da robustez.

2.8.1 Planejamento Fatorial Completo

A técnica de projeto experimental é uma das ferramentas mais poderosas utilizadas na área da engenharia, auxiliando no entendimento e na melhoria da eficiência de processos pois, ao aplicá-la é possível obter a compreensão do efeito interativo que ocorre entre os parâmetros. (MANDALA et al., 2015).

No planejamento fatorial completo de dois níveis o número de experimentos (N) é definido pela expressão $N = 2^k$, onde k é o número de fatores e n o número de níveis a serem estudado. Os níveis dos fatores codificados são dados pelos sinais menos (-), mais (+) e zero (0) o que equivale aos níveis inferior, superior e central respectivamente conforme apresentado na Figura 8 que exemplifica matrizes de planejamentos fatoriais completos com ponto central em triplicata para duas e três variáveis. A inclusão de um nível central tem como objetivo a determinação da estimativa do erro experimental, sem que seja necessário a realização de replicata de todo o experimento (FERREIRA, 2018).

Figura 8. Matriz do planejamento fatorial completo com ponto central em triplicata para duas e três variáveis.

Fatorial 2 ²			Fatorial 2 ³			
Exp.	Variáveis		Exp.	Variáveis		
	x ₁	x ₂		x ₁	x ₂	x ₃
1	-	-	1	-	-	-
2	+	-	2	+	-	-
3	-	+	3	-	+	-
4	+	+	4	+	+	-
5	0	0	5	-	-	+
6	0	0	6	+	-	+
7	0	0	7	-	+	+
			8	+	+	+
			9	0	0	0
			10	0	0	0
			11	0	0	0

Fonte: Santos, 2008.

Um planejamento eficaz baseia-se na projeção de um experimento que forneça as informações que se busca referente ao sistema em questão. Sendo assim, é necessário determinar previamente as variáveis que poderá influenciar no sistema, bem como as possíveis respostas que deseja alcançar.

Para a obtenção do resultado da influência de um fator sobre uma resposta é necessário que este seja submetido a variações, sendo observadas as respostas. O resultado da influência dessas variáveis no sistema chama-se Superfície de Resposta. Para analisar a influência de variáveis de maneira qualitativa sobre o sistema, técnicas de planejamento que envolve o planejamento fatorial completo são indicadas, ao passo que para uma triagem de variáveis um planejamento fracionário já é satisfatório (FERREIRA, 2003).

Dentre as principais vantagens da aplicação do planejamento fatorial em estudos experimentais estão: a simplicidade e custo relativamente baixo, economia gerada através da diminuição do número de experimentos, menor consumo de amostras e reagentes e o alcance do modelo estatístico que permite a pretensão dos resultados, tornando essa ferramenta muito atrativa para ser aplicada em estudos analíticos (FERREIRA et al., 2019). Ainda que o planejamento fatorial completo não determine os valores ótimos para as variáveis, ele fornece informações importantes acerca do comportamento individual de cada fator e interação que ocorre entre eles (FERREIRA et al. 2004).

Em seu artigo de revisão sobre quimiometria Ferreira et al. (2018), fez um levantamento bibliográfico onde concluiu que o projeto fatorial completo, a matriz de Doehlert e o Box Behnken são as ferramentas mais utilizadas em pesquisas, que visa a aplicação de métodos multivariados para a otimização de variáveis, sendo o planejamento fatorial completo em 2 níveis o mais aplicado, optado por 43 % dos estudos levantados. Segundo Ferreira et al. (2019), essa preferência ocorre pelo fato do planejamento fatorial ser a principal técnica empregada para a triagem de fatores em um experimento, permitindo a determinação dos efeitos e a significância das variáveis, bem como a correlação entre elas durante os processos de forma simples e eficaz.

2.8.2 Método de Superfície de Resposta

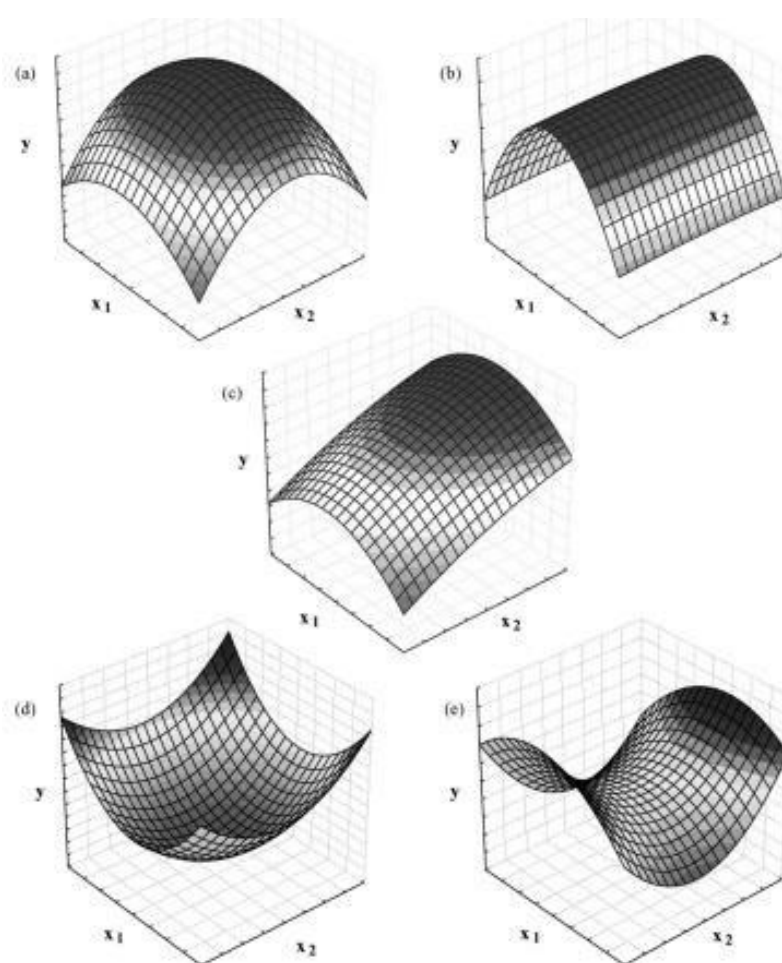
Desenvolvida na década de 50 por Box e Wilson, a metodologia de superfície de resposta (MSR) é um conjunto de técnica que reúne métodos estatísticos e matemáticos, sendo considerado conveniente para o estudo da relação entre os parâmetros independentes do experimento e a resposta desejada, bem como para a otimização dos parâmetros em um sistema de adsorção (MANDALA et al., 2015). A MSR é constituída por duas etapas: modelagem e deslocamento. Para a otimização do processo essas etapas podem ser utilizadas repetidas vezes, até que se alcance o ponto máximo da superfície em estudo (FERREIRA et al., 2019).

A aplicação da MSR pode reduzir o número de variáveis utilizadas no processo levando em consideração apenas fatores significativos. Isso leva à melhoria do desempenho do processo, reduzindo o número de variáveis utilizadas, redução dos custos de operação e tempo experimental (MANDALA et al., 2015). Para que seja possível a aplicação de uma MSR é necessária a escolha de um desenho experimental que definirá os experimentos que serão realizados na região do estudo. Dentre os desenhos mais utilizados destacam-se três projetos de vários níveis comuns: o Central Composite Design, Box-Behnken Design e Matriz de Doehlert, projetos experimentais para superfícies de resposta quadrática que são empregados frequentemente para a otimização final dos processos desejados (BEZERRA et al., 2008).

A Figura 9 representa a visualização gráfica de superfícies de respostas para a otimização de duas variáveis. As Figuras 9 a) máximo e b) platô, representam as superfícies de respostas onde o ponto de máximo encontra-se dentro do domínio experimental. A Figura 9 c) máximo fora da região experimental, como o nome já diz representa uma situação em que o ponto de máximo encontra-se fora do domínio experimental sendo necessário o

deslocamento do desenho inicial dos experimentos para que se alcance a região de interesse. A Figura 9 c) representa um ponto de mínimo e a Figura 9 e) apresenta um ponto mínimo crítico denominado sela que representa um ponto de inflexão entre um máximo relativo e mínimo relativo. Nesses casos em que os gráficos apresentam tais configuração faz-se necessário um descolamento do domínio experimental para o alcance do ponto de máximo, pois as coordenadas de sela não servem como valores ótimos (BEZERRA et al., 2008).

Figura 9. Perfis de resposta de superfície gerados a partir de um modelo quadrático na otimização de duas variáveis. (a) máximo, (b) platô, (c) máximo fora da região experimental, (d) mínimo, e (e) superfícies de sela.



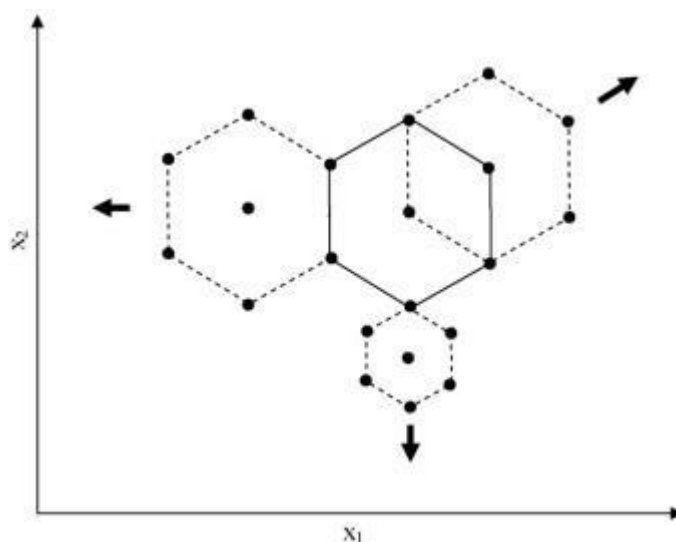
Fonte: Bezerra et al. (2008)

2.8.3 Matriz de Doehlert

No planejamento por matriz de Doehlert ocorre uma uniformização onde os pontos experimentais são espaçados igualmente, em círculos esferas ou hiperesferas concêntricas formando um hexágono de duas variáveis, conforme a Figura 10. Sendo assim, o planejamento Doehlert apresenta estrutura adequada para a aplicação de Método de

Superfície de Resposta (MSR), possibilitando a estimativa dos parâmetros do modelo quadrático e a construção de planejamentos sequências (BEZERRA et al. 2008).

Figura 10. Projeto Doehlert para a otimização de duas variáveis e algumas possibilidades



Fonte: Bezerra et al., 2008.

A extensão do domínio experimental é investigada com um número de experimentos N . Para que isto ocorra, k fatores ($2 \leq k \leq 10$) precisam de $k^2 + k + 1$ ensaios e um mínimo de 3 níveis é estabelecido para cada fator. Para um planejamento com duas variáveis, as dimensões da matriz de Doehlert são (5,3) (BEZERRA, 2008).

De acordo com Ferreira et al. (2004), matriz de Doehlert é um bom projeto para a metodologia de superfície de resposta pois apresenta as seguintes características:

- I- Estimativa dos parâmetros do modelo quadrático;
- II- Construção de projetos sequenciais;
- III- Detecção de falta de ajuste do modelo e
- IV- Uso de blocos.

Além disso, o projeto Doehlert é mais vantajoso do que outros projetos de RMS, pois apresenta o estudo das variáveis em quantidades de níveis diferentes, o que o tem levado a uma grande aplicabilidade tanto em química analítica quanto em outras ciências (BEZERRA, 2008).

2.8.4 Escolha Das Variáveis A Serem Utilizadas No Planejamento Fatorial

A seleção de fatores é uma etapa muito importante na otimização, uma vez que diversas variáveis podem afetar a resposta dos estudos do sistema, sendo praticamente impossível identificar e controlar as pequenas contribuições de cada uma (BEZERRA, et al., 2008). Sendo a triagem das variáveis um dos fatores mais importantes para a otimização do processo, para este trabalho realizou-se um levantamento na literatura visando a observação das variáveis mais utilizadas nos estudos de bioadsorção. Deste modo, pode-se perceber que as variáveis mais utilizadas em estudos que trabalharam com materiais lignocelulósicos foram a massa de adsorvente, tempo de contato do adsorvente com o adsorvato, concentração de adsorvato, pH, temperatura e velocidade de agitação. Os exemplos abaixo são alguns dos estudos levantados na revisão de literatura e nos quais foram observados os parâmetros mais usuais nos processos adsorptivos.

Ao avaliar a capacidade de adsorção da serragem de carvalho modificada com HCl para remoção de metais traços na água, Argun et al. (2006), realizaram testes diversos variando a velocidade de agitação, massa de adsorvente e tempo de contato chegando as condições ideais de 250 rpm; massa adsorvente: máximo de 40 g L^{-1} para Cu (II), 30 g L^{-1} para Ni (II) e 60 g L^{-1} para Cr (VI); tempo de contato de 120 min respectivamente.

Em estudos realizados por Bazrafshan et al. (2015), foi utilizado a folha do eucalipto seca, modificada com ZnCl_2 para a remoção de íon flúor na água. Os resultados mostraram que a dose de adsorvente e o tempo de contato entre o adsorvente e a espécie de adsorvato foram as variáveis que desempenharam papel mais significativo no processo de remoção do poluente durante a otimização por meio de planejamento fatorial. A adsorção foi realizada a uma temperatura e pH específicos ($25\text{ }^\circ\text{C}$ e 6 respectivamente) e o alcance do potencial de adsorção de $84,1\text{ mg F g}^{-1}$ de adsorvente foi obtida com a dosagem de $0,5\text{ g L}^{-1}$ de adsorvente, concentrações iniciais de F de 50 mg L^{-1} e tempo de contato de 60 min.

Utilizando pó de cascas de romã para remoção de íons de cobre e de corante Amarelo reativo 145 (3RS) (ânions e cátions) de águas residuais, Ali et al. (2018) utilizaram um planejamento fatorial 2^4 onde trabalhou com as variáveis de tempo (variando de 30 a 150 min), pH (1 a 5), dose de adsorvente (de $0,2$ a $1,4\text{ g L}^{-1}$) e concentração de adsorvato entre (25 e 125 mg L^{-1}). A velocidade de agitação e a temperatura foram fixadas em 250 rpm e $25\text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente.

Kumari et al. (2019), avaliaram a capacidade adsorptiva do pó de folhas de eucalipto na remoção do corante vermelho do Congo na água, dose de adsorvente e tempo de contato

foram as variáveis utilizados no processo que exerceram maior influência na adsorção. A dose de $0,25 \text{ g L}^{-1}$ e o tempo de 30 min foram considerados ideais no processo, alcançando um percentual de cerca de 56 % de remoção do corante presente na água.

Desta maneira, para esse estudo as variáveis selecionadas para serem aplicadas no planejamento fatorial visando a otimização do sistema foram a massa de adsorvente e tempo de contato do adsorvente com o adsorvato. As demais variáveis como pH e temperatura foram fixadas baseadas nas condições do ambiente natural. E a velocidade de agitação foi fixada após a realização de uma triagem na literatura, onde o valor médio utilizado nas pesquisas com materiais lignocelulósicos com bons resultados de adsorção foi em torno 250 rpm. Adicionalmente foi inserida a variável idade do eucalipto com o intuito de verificar se influenciaria ou não na capacidade adsortiva do material.

O pH utilizado neste estudo foi fixado visando simular o pH do ambiente natural local. Baseado nisso foi realizada uma consulta a relatórios técnicos do órgão ambiental do Estado da Bahia, onde os valores médios de pH encontrados no ponto de captação do rio Joanes localizado na barragem Joanes I foi de $6,0 (\pm) 0,3$ (BAHIA, 2019).

3 METODOLOGIA GERAL

A realização deste trabalho de pesquisa utilizou como base um levantamento bibliográfico acerca do tema “O uso de adsorventes naturais para remoção de fósforo, fluoreto, nitrato e nitrito em águas naturais”. Para uma melhor compreensão sobre o tema, o trabalho inicial consistiu numa revisão de literatura, referente as atividades realizadas em bacias hidrográficas e as principais causas de poluição identificadas. Também foram pesquisados temas referentes ao uso de materiais bioadsorventes lignocelulósicos para a remoção de contaminantes em meio aquoso, tendo por finalidade o levantamento das principais características e aplicações destes, no emprego do tratamento de águas e efluentes. Para tal, foram consultadas referências em escala nacional e internacional em diversas plataformas como Capes Periódicos *Web of Science*, *Science Direct*, *Google Scholar* entre outras. Na busca, foram utilizadas palavras e expressões-chave, tais como: poluição aquática, contaminantes, bioadsorventes, lignocelulose, bioadsorção, a fim de direcionar os resultados. As consultadas foram realizadas em língua inglesa.

Para os testes em laboratório foram realizados pré-tratamentos físicos, químicos e térmicos na biomassa e para a análise de eficiência do biomaterial foram utilizadas soluções artificiais (água deionizada acrescida de concentrações dos elementos) contendo valores conhecidos dos analitos em estudo. Durante os estudos para as determinações do fósforo,

nitrito, nitrito e fluoreto nas amostras de água foram empregados métodos analíticos de acordo com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2012).

3.1 INSTRUMENTOS MATERIAIS E REAGENTES

3.1.1 Instrumentação

- ✓ Balança analítica GEHAKA modelo AG 200
- ✓ Balança semi-analítica GEHAKA modelo BG 1000
- ✓ Mesa agitadora tipo shaker marca Marconi, modelo LE4S
- ✓ Moinho de facas Moinho Tipo Willye Modelo – TE-680
- ✓ Microscópio eletrônico de varredura marca JEOL modelo JSM 6610LV
- ✓ Espectrofotômetro Hach modelo DR 6000
- ✓ PHmetro Digimed modelo DM23
- ✓ Fluorímetro eletrodo seletivo de íon flúor Digimed
- ✓ Placa aquecedora Biomixer XMDT-701
- ✓ Estufa Biomatic

3.1.2 Materiais

- ✓ Balões volumétricos borossilicato 50, 100, 200, 500, 1000 e 2000 mL
- ✓ Béqueres borossilicato de 500, 1000 e 1500 mL
- ✓ Bastão de vidro
- ✓ Erlenmeyer 500 mL
- ✓ Frascos de polipropileno de 250 e 500 mL
- ✓ Pipetas volumétricas 1, 2, 3 e 4, 5, 10, 20 e 25 mL

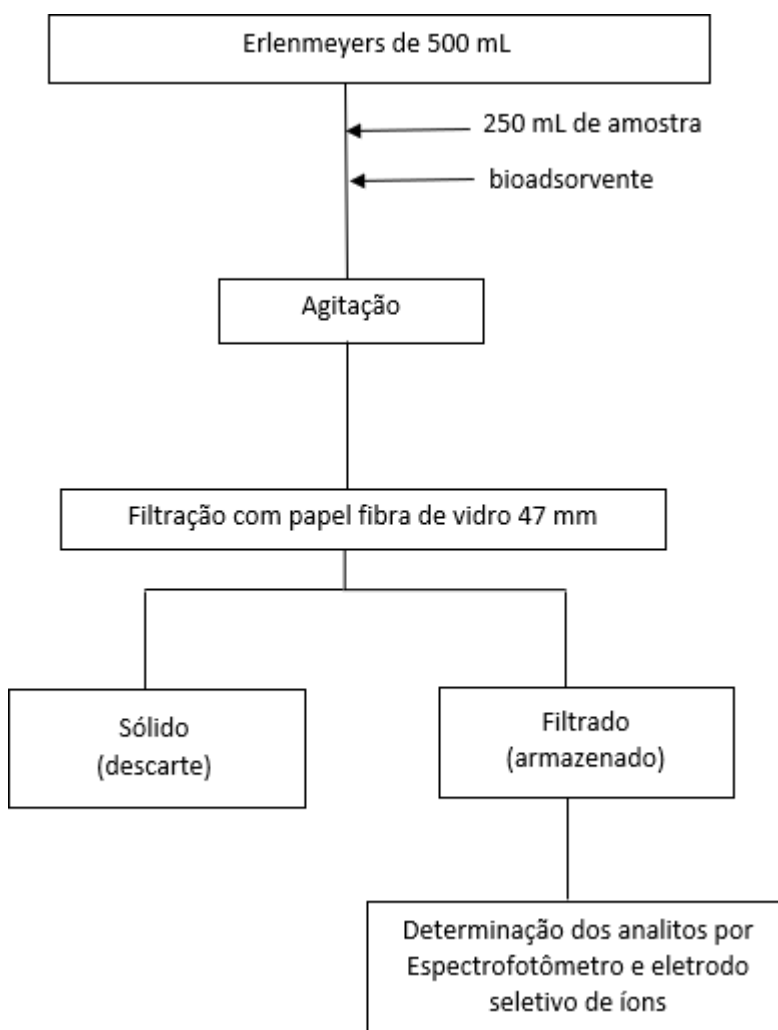
3.1.3 Reagentes

- ✓ HCl Qhemis 97 % P.A
- ✓ NaF Synth P.A 99,0 %
- ✓ KNO₃ marca Vetec P.A pp %
- ✓ Nitrito solução padrão SpeeSol 1000 mg L⁻¹
- ✓ NaOH Synth P.A 97 %
- ✓ MgCl₂ Química moderna P.A 99,0 %
- ✓ Fosfato solução padrão 000 mg L⁻¹

3.2 PROCEDIMENTO GERAL

Neste trabalho otimizou-se um método analítico de biossorção para a remoção de nitrato, nitrito, fósforo e fluoreto em amostras de águas naturais. O pecíolo do eucalipto foi utilizado como adsorvente tanto no seu estado *in natura*, quanto modificado quimicamente e calcinado para a produção de biocarvão pré-tratado com $MgCl_2$. O fluxograma representado na Figura 11, apresenta o procedimento adotado neste trabalho.

Figura 11. Fluxograma geral do procedimento



Fonte: Elaborado pela autora 2021

3.3 PREPARAÇÃO DO BIOADSORVENTE

O pecíolo do eucalipto utilizado nesta pesquisa foi obtido através de uma parceria com uma indústria de papel e celulose localizada no interior do estado da Bahia, que forneceu amostras de sua área florestal. As amostras foram entregues no Laboratório de Engenharia Ambiental (LABDEA) separadas por idade das árvores 1, 3 e 5 anos. As folhas foram lavadas

em água corrente e posteriormente com água deionizada para a remoção de eventuais partículas de impurezas, e em seguida forma submetidas a processo de secagem. As folhas foram mantidas em estufa a uma temperatura de 60 °C, vide Figura 12 a), por um período de 24 h. Após serem retiradas da estufa, o pecíolo foi extraído da folha do eucalipto, vide Figura 06 b), triturado com o auxílio de um moinho de facas, apresentado na Figura 12 c), e peneirado com um jogo de peneiras de 60 mesh de granulometria, para homogeneização dos grãos. A biomassa preparada foi armazenada em um ambiente hermético (frascos de plásticos) para proteção de impurezas e umidade (SRINIVASULU et al., 2019).

Figura 12. Preparação da biomassa

a) Secagem em estufa



b) Extração do pecíolo



c) Moagem em Moinho Tipo Willye
Modelo – TE-680



Fonte: Elaborado pelo autor (2020)

3.4 MODIFICAÇÃO DA BIOMASSA E CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA DE ELETRÔNICA DE VARREDURA.

Após ser submetido a lavagem, secagem, moagem e peneiramento parte do material foi armazenado para serem utilizados em seu estado *in natura*. Partes das amostras foi reservada para ser submetida ao tratamento químico, sendo uma fração da biomassa modificada com solução de ácido clorídrico (HCl) 0,1 Mol.L⁻¹, e outra fração modificada com hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 Mol.L⁻¹ (ARGUN et al., 2007). Para a modificação química, foram transferidos 20 g de pecíolo na granulometria de 60 mesh para um erlenmeyer de 250 mL, adicionado 100 ml de solução de HCl 0,1 Mol.L⁻¹ e agitado em mesa agitadora por 2 horas. Posteriormente o biomaterial foi filtrado utilizando filtro de papel celulose 47 mm e lavado em água deionizada até a neutralização total. Posteriormente a biomassa foi levada a estufa a 50°C por um período de 24h para secagem total.

O mesmo procedimento foi realizado utilizando 20 g de pecíolo com uma solução de NaOH 0,1 Mol.L⁻¹. Ambas as porções de biomassa modificada foram armazenadas em frascos hermeticamente fechados abrigados de impurezas e umidade.

Para a compreensão da morfologia da superfície do material e sua composição elementar, amostras do pecíolo *in natura* e modificado quimicamente foram enviadas para o Laboratório Multiusuário de Microscopia de Varredura (LAMUME) do Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia (UFBA). No LAMUME foram realizadas a caracterização estrutural da morfologia do pecíolo por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), e a análise da composição elementar do material através da Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios X (EDX).

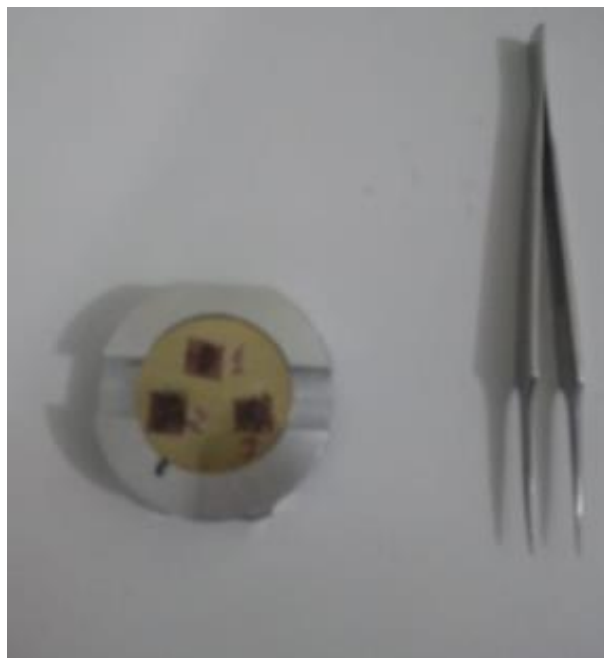
A morfologia superficial do material foi estudada utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo JEOL, JSM-6610LV (Figura 13), com voltagem de aceleração de 10,0 kV e distância de foco entre 9 e 10 mm. No processo de preparação das amostras para serem submetidas as análise, estas foram colocadas sobre fitas de carbono (Figura 14) e banhadas com ouro para passar pelo o processo de metalização com o objetivo de viabilizar a leitura da morfologia por meio da condutividade elétrica superficial da amostra. As análises MEV têm por função revelar a morfologia da superfície do material estudado, e a EDX identificar e quantificar a composição elementar do bioadsorvente (BO; WANG, 2014; KUMARI et al., 2019).

Figura 13. Microscópio eletrônico de Varredura marca JEOL modelo JSM 6610LV



Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Figura 14. Preparação das amostras de pecíolo para metalização.



Fonte: Elaborado pela autora (2020)

3.5 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO ESTOQUE

Para a realização dos testes de adsorção foram produzidas soluções sintéticas contendo nitrato, nitrito, fósforo e fluoreto. A solução de nitrato 20 mg. mL^{-1} foi preparada a partir do sal de nitrato de potássio (KNO_3) onde foram pesados exatamente $0,1443 \text{ mg}$ dissolvido em água deionizada e transferido para balão volumétrico de 1000 mL . A solução de nitrito 2 mg. mL^{-1} foi produzida a partir de 35 mL de solução estoque padrão de nitrito marca SpecSol 1000 mg L^{-1} , diluído com água deionizada para balão volumétrico de 1000 mL . A solução de fluoreto 3 mg. mL^{-1} foi preparada a partir do fluoreto de sódio (NaF), onde foram pesados $0,221 \text{ g}$, dissolvido em água deionizada e transferido para balão volumétrico de 1000 mL . A solução de fósforo 1 mg. mL^{-1} foi obtida a partir de $0,022 \text{ g}$ de KH_2PO_4 diluído com água deionizada para balão volumétrico de 1000 mL . Todos os sais utilizados foram pré-secados em estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas antes de serem pesados e diluídos em água deionizada. Todos os reagentes utilizados possuíam grau de pureza P. A. ou foram obtidos comercialmente na forma de solução concentrada.

As concentrações das soluções utilizadas para a adição nas amostras sintéticas foram baseadas no dobro dos valores máximo permitido para cada elemento segundo a Resolução CONAMA 357/05 classe 2, USEPA/2009 e Diretiva 2000/60/CE para nitrato, nitrito e fluoreto. Para o fósforo foi seguindo somente os valores estabelecidos pela Resolução CONAMA 357/05 para corpos de água doce classe II, uma vez que a USEPA/09 e a Diretiva 2000/60/CE não possuem valores estabelecidos para fósforo.

CAPÍTULO 1

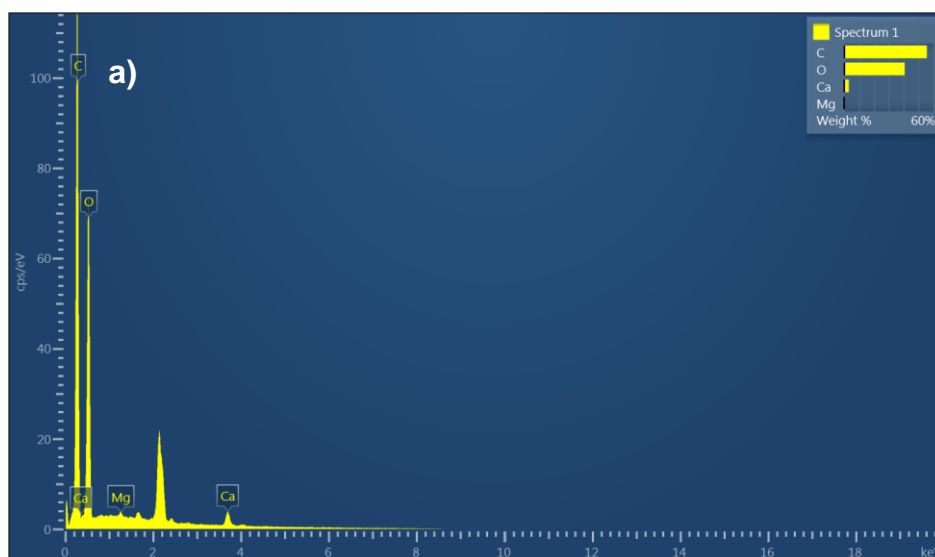
**ESTUDOS DE CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E COMPOSIÇÃO
ELEMENTAR DO PECÍOLO DO EUCALIPTO *IN NATURA* E MODIFICADO
QUIMICAMENTE**

4 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO PECÍOLO DO EUCALIPTO

Para uma maior compreensão das características de superfície e composição elementar do pecíolo do eucalipto, a biomassa foi submetida a uma análise microscópica por meio de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios X como apresentado no item 3.4.

A composição elementar do pecíolo do eucalipto *in natura* e modificado quimicamente, está representada na figura 15 a) b) e c). Nas imagens é possível identificar os picos que demonstram a quantidade de cada elemento que compõe a biomassa. O quadro 01 apresenta o percentual em peso de cada elemento presente no material. Observa-se nas figuras 15 a), b) e c) que o biomaterial é formado basicamente por carbono e oxigênio. Quando modificado com HCl (Figura 15 b), o carbono e oxigênio são os únicos elementos presentes na amostra, já a amostra *in natura* revela a presença de cálcio e magnésio em menores percentuais da biomassa (Figura 15 a)) bem como na amostra modificada com NaOH (Figura 15 c)).

Figura 15 : Análise EDX do pecíolo **a)** *natura*, **b)** modificado com HCl **c)** modificado com NaOH antes da adsorção.



A análise da composição elementar das amostras do pecíolo indicou que todas as amostras do bioadsorvente são ricas em carbono variando de 55,76 - 60,86 %. Também é possível observar que a modificação química do pecíolo do eucalipto tanto com HCl quanto com NaOH, contribuiu para o aumento do percentual do carbono e a diminuição do percentual de oxigênio na biomassa. As amostras também apresentaram quantidades significativas de oxigênio, e presença de magnésio e cálcio nas amostras *in natura* em menores percentuais.

A análise morfológica utilizando o MEV para a amostra *in natura* (Figura 16) e para as amostras de pecíolo modificado quimicamente (Figuras 17 e 18) foram realizadas com o intuito de analisar a superfície do material, como citado anteriormente, e comparar as diferenças morfológicas decorrentes dos processos de modificação.

Figura 16: a) Microscopia do pecíolo do eucalipto *in natura*; b) Imagem da figura a) ampliada 1000x.

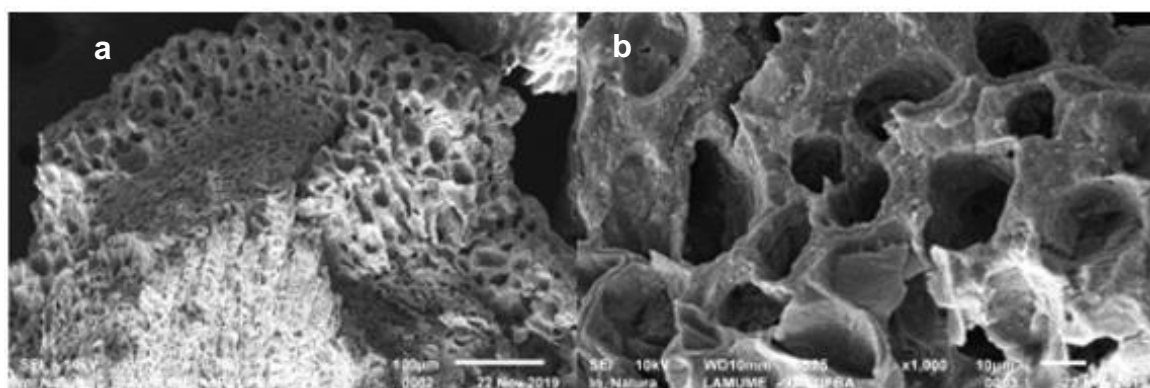


Figura 17: a) Microscopia do pecíolo do eucalipto modificado com HCl; b) Imagem da figura a) ampliada 1000x.

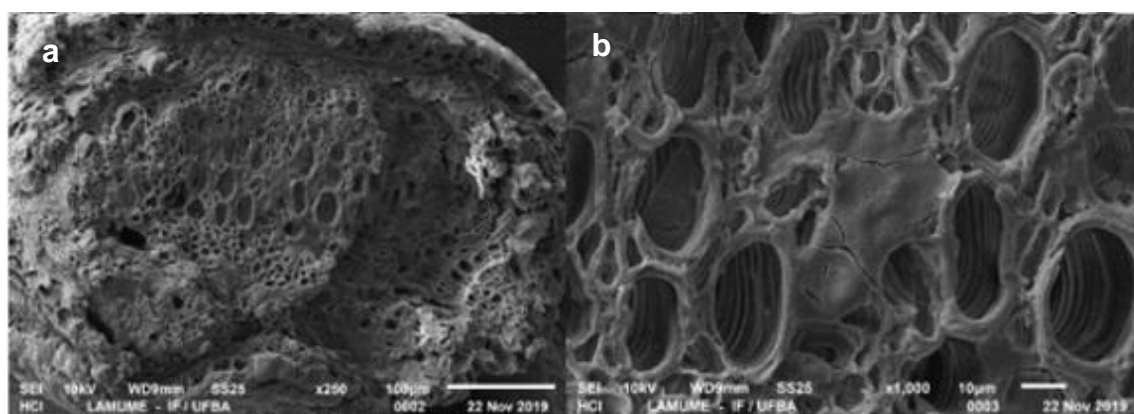
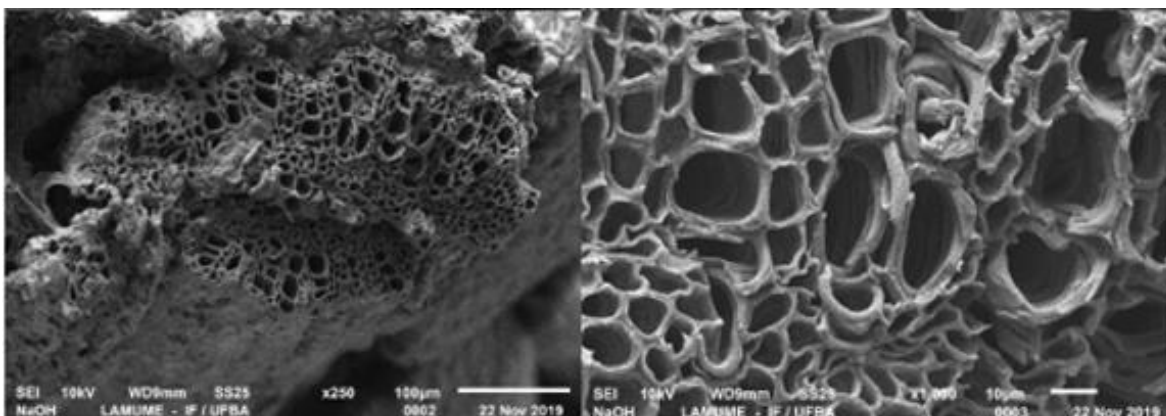


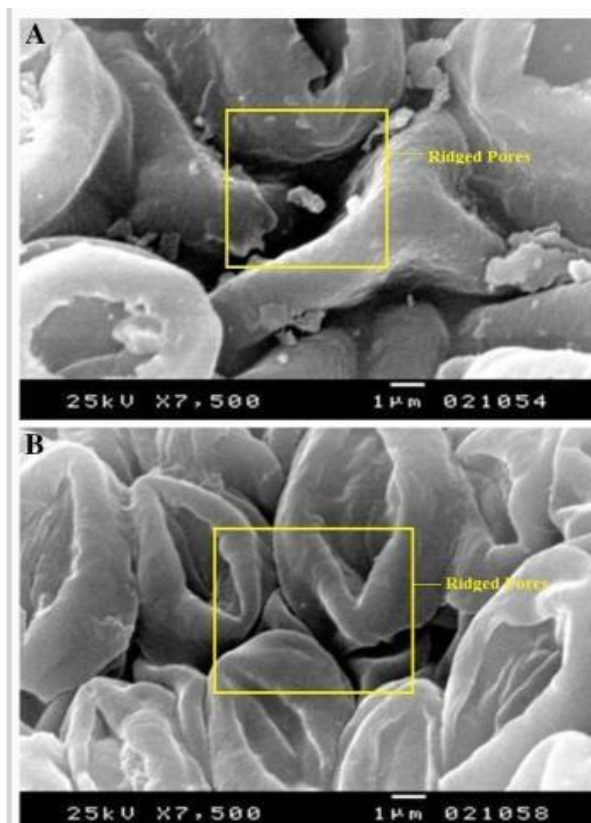
Figura 18. a) Microscopia do pecíolo do eucalipto modificado com NaOH; b) Imagem da figura a) ampliada 1000x.



Ao analisar os resultados da micrografia, as imagens revelaram superfície irregular e uma estrutura que apresenta porosidade no material *in natura* (Figura 16). Contudo, as amostras que passaram por tratamento químico exibem uma morfologia levemente diferenciada (apresentação de ondulações nas cavidades dos poros) quando comparadas com a superfície do material das amostras que não foram submetidas a nenhum tipo de modificação química como é possível visualizar comparando as Figuras 16 e 17. Segundo Srivasulu et al., (2019), biomassas ricas em poros e microporos podem favorecer a formação de lacunas óbvias, indicando uma morfologia adequada para o processo de adsorção. A biomassa *in natura* já apresentava essa estrutura que foi potencializada após o pré-tratamento químico.

Ighalo e Adeniyi (2020) produziram um artigo de revisão sobre plantas utilizadas como bioadsorventes e discutiram sobre a análise MEV realizada por Abdelwahab et al. (2015), que utilizaram folhas de goiabeira *in natura* e modificadas com NaOH para a adsorção de Cd (II) em soluções aquosas. A Figura 19 apresenta o MEV da folha de goiabeira tratada e não tratada. Segundo Ighalo e Adeniyi (2020), as imagens revelam que o biomaterial não tratado apresenta superfície heterogênea com cavidades profundas, já a biomassa tratada possui superfície mais ondulada. Essa análise corrobora com as imagens da análise de MEV das amostras do pecíolo do eucalipto, onde as amostras que foram tratadas com o NaOH apresentaram uma superfície mais rugosa e ondulada se comparada com as amostras do material que não passaram pelo pré-tratamento vide Figuras 17 e 16 como citado anteriormente.

Figura 19. a) Imagem de MEV da folha de goiabeira in natura; b) Imagem MEV da folha de goiabeira modificada com NaOH



Fonte: Ighalo e Adeniyi, 2020.

Além disso, após realizar análise Brunauer, Emmett e Teller (BET) na biomassa tratada e não tratada, Abdelwahab et al. (2014), concluíram que a área da superfície do adsorvente tratado com NaOH ficou realmente muito maior, apresentando área superficial de $100,76 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ na biomassa tratada enquanto a não tratada apresentou área de $8,33 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. De acordo com Ighalo e Adeniyi (2020), o pré-tratamento da biomassa com NaOH além de realizar o aumento da área superficial do biomaterial, ainda promove a remoção do óleo e da lignina presentes aumentando a rugosidade da celulose básica propiciando o processo de adsorção da biomassa.

Pré-tratamentos ácidos também apresentaram mudanças na morfologia do pecíolo do eucalipto, com ondulações nas cavidades do biomaterial como exposto na figura 17. Resultados apresentados por Dawood e Sen (2012) que realizaram análises em amostras de pinha tratadas com HCl 0,1M também identificaram mudanças na morfologia da pinha tratada quando comparada com as amostras da biomassa *in natura*. O resultado da análise de área superficial da pinha *in natura* apresentou área de superfície específica de $0,0993 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ enquanto a pinha tratada com ácido área superficial de $0,122 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Diante das evidências referentes ao pré-tratamento químico que tendem a promover o aumento da área superficial de biomassas, o pecíolo do eucalipto pré-tratado por NaOH e HCl serão aplicados em amostras de água sintéticas no planejamento, para efeito de comparação com os resultados obtidos com a biomassa *in natura*.

CAPÍTULO 2

ESTUDOS DE BIOSSORÇÃO UTILIZANDO O PECÍOLO DO EUCALIPTO *IN*
NATURA

5 METODOLOGIA DO CAPÍTULO 2

A metodologia aplicada neste capítulo para os experimentos realizados com o pecíolo *in natura* foi apresentada nos itens 3 e 3.2 que descrevem a metodologia geral utilizada em todas as etapas deste trabalho.

5.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para a avaliação da eficiência do pecíolo do eucalipto *in natura* na remoção do nitrato, nitrito, fósforo e fluoreto da água, foi realizado um planejamento fatorial completo 2^3 com ponto central em triplicata, gerando 11 experimentos. A escolha das variáveis foi feita a partir da revisão de literatura onde foram selecionadas as consideradas mais influentes nos estudos de adsorção, com a adição da idade do pecíolo do eucalipto. Para a avaliação do sistema de biossorção foi aplicado o procedimento geral com amostras sintéticas contendo concentrações dos analitos em estudo nos valores de 20 mg L^{-1} de nitrato, 2 mg L^{-1} de nitrito, 1 mg L^{-1} fósforo e 4 mg L^{-1} fluoreto, valores equivalentes ao dobro dos máximos permitido pelas legislações americana, brasileira e europeia.

As condições experimentais e a matriz gerada pelo planejamento estão apresentadas nas Tabelas 04 e Tabela 05. Os dados experimentais obtidos foram analisados utilizando um programa computacional para a realização dos cálculos estatísticos.

Tabela 4. Níveis das variáveis no planejamento fatorial 2^3 para pecíolo *in natura*

Símbolo	Variável	Nível	Ponto Central	Nível
		Baixo (-)	(0)	Alto (+)
Mads	Massa de adsorvente	0,25	1,25	2,5
lpec	Idade do pecíolo	1	3	5
Tcont	Tempo de contato	60	120	180

Tabela 5.Matriz do planejamento fatorial completo 2^3 codificado.

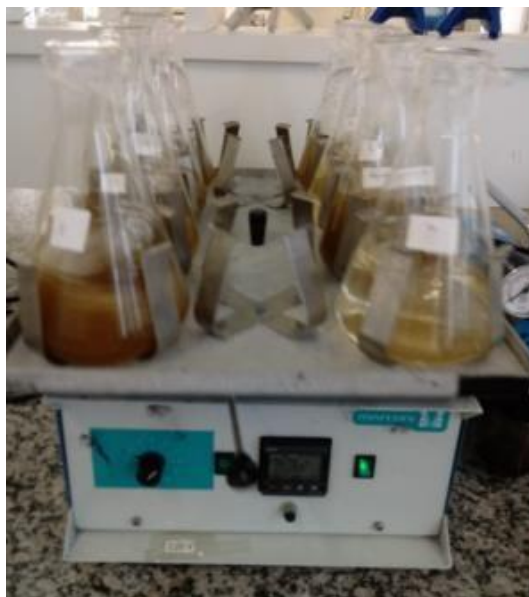
Nº	Mads (g)	Ipec. (anos)	Tcont (min)
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

5.1 EXPERIMENTAL DO CAPÍTULO 2

Os testes foram realizados em sistema de batelada utilizando erlenmeyers de 500 mL enumerados de 1 a 11, contendo 250 ml de solução sintética contendo nitrato 20 mg L^{-1} , 2 mg L^{-1} de nitrito, 1 mg L^{-1} fósforo e 4 mg L^{-1} fluoreto. Logo após, foram adicionadas as massas do adsorvente em cada erlenmeyer de acordo com o determinado no planejamento fatorial. O pH natural da solução de 6,53 foi mantido, não sendo necessária a realização de ajustes, uma vez que esta faixa de pH se encontrava próximo ao pH das águas naturais segundo os relatórios do INEMA (2019), órgão responsável pelo monitoramento das águas do estado da Bahia.

O preparo das soluções sintéticas foi realizado no Laboratório de Físico-Químico LABDEA da Escola Politécnica da UFBA, bem como a caracterização da solução e a determinação dos analitos das amostras após o processo de adsorção. O processo adsortivo desta etapa foi realizado no laboratório LEPETRO do Instituto de Geociências da UFBA em temperatura ambiente ($22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) onde a agitação das amostras foi realizada com auxílio da mesa agitadora tipo shaker (Figura 20). Ao final de cada ensaio as amostras foram filtradas utilizando filtros de papel qualitativo de 47 mm de porosidade, armazenadas em frascos de polipropileno com capacidade de 500 mL e submetidos a refrigeração para a preservação dos analitos na solução.

Figura 20. Mesa agitadora tipo shaker marca Marconi, modelo LE4S



Fonte: Elaborado pela autora (2021)

As concentrações iniciais e finais na solução foram determinadas antes e após a execução dos experimentos de biossorção. A determinação do nitrato, nitrito e fósforo foi realizada empregando espectrofotometria de absorção molecular UV/VIS utilizando ácido clorídrico para nitrato, n-naftil colorimétrico para nitrito e cloreto estanhoso para o fósforo. Já o fluoreto foi determinado por meio de potenciometria empregando um eletrodo de íons seletivo. Todas as técnicas foram empregadas utilizando metodologia estabelecida pelo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2012).

Para a análise de eficiência de remoção dos analitos foi utilizada a equação 01.

Equação 01.

$$(\%) = [(C_0 - C_e) \div C_0] \times 100$$

Onde:

C_0 = concentração inicial dos analitos (mg L^{-1}) e

C_e = concentração dos analitos no equilíbrio (mg L^{-1}).

Outro tipo de resposta utilizada para determinar a eficiência do processo é a capacidade adsortiva (em mg g^{-1}), que indica a quantidade de analitos adsorvida por massa de adsorvente no equilíbrio (capacidade adsortiva q_e). Esta resposta é calculada utilizando a Equação 2 (SRINIVASULU et al., 2018).

$$\text{Equação 02. } q_e = \frac{(C_0 - C_e)V_L}{m_{ads}}$$

Sendo:

q_e = quantidade de analitos adsorvidos, dada em mg de adsorvato g^{-1} de adsorvente;

C_0 = concentração inicial dos analitos ($mg L^{-1}$);

C_e = concentração dos analitos no equilíbrio ($mg L^{-1}$);

VL = volume da solução (L) e m_{ads} = massa de adsorvente (g).

5.2 ESTATÍSTICA DO EXPERIMENTO

As análises estatísticas foram realizadas com base nos valores percentuais das determinações dos analitos no equilíbrio, vide Tabela 6. Esses dados foram utilizados para a realização das análises multivariadas, feitas com o auxílio de um programa computacional, o STATISTICA 10.0. A partir destes valores foram gerados os gráficos de Pareto e as tabelas de ANOVA.

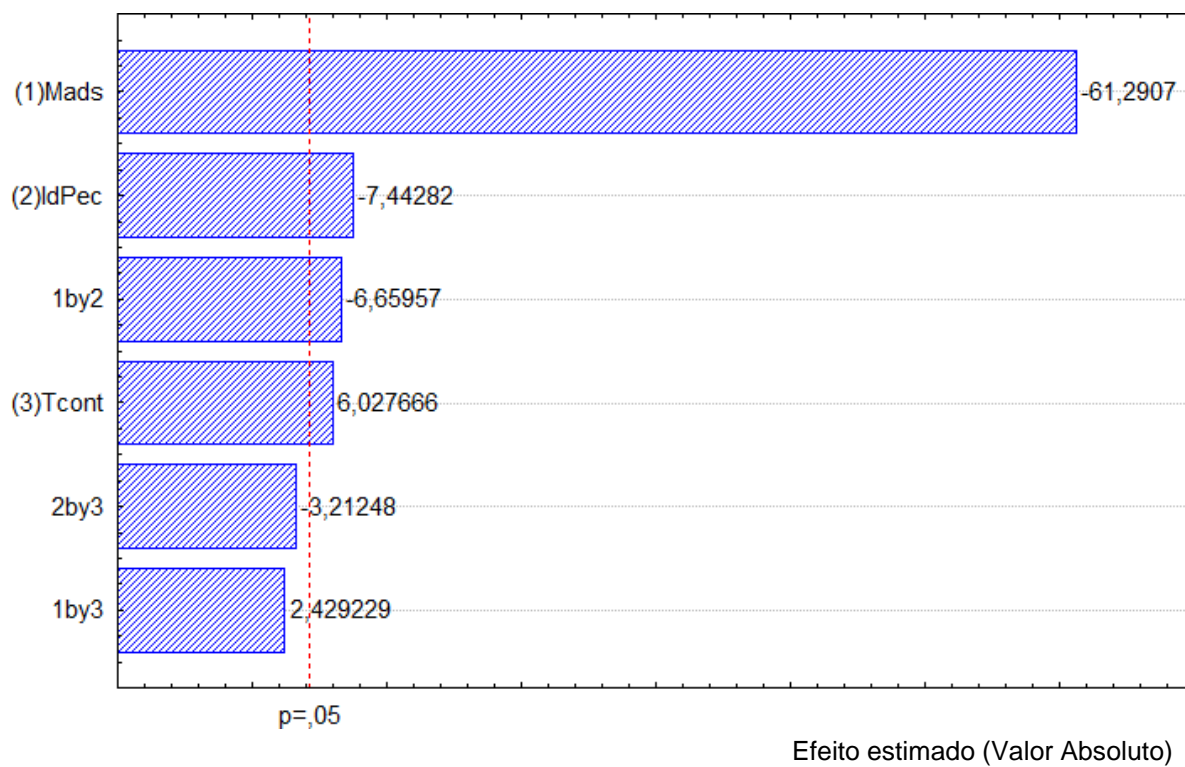
Tabela 6. Percentual de remoção dos analitos nitrato, nitrito, fósforo e fluoreto com o uso do pecíolo *in natura*.

Nº	Massa de adsorvente (g)	Idade do Eucalipto (anos)	Tempo de contato (min)	% remoção nitrato	% remoção nitrito	% remoção fósforo	% remoção fluoreto
1	-	-	-	-28,71	7,21	-37,21	0,25
2	+	-	-	-110,22	12,79	90,70	4,23
3	-	+	-	-31,61	3,24	-26,28	3,73
4	+	+	-	-118,50	11,18	93,02	1,24
5	-	-	+	-25,82	3,24	-46,51	2,99
6	+	-	+	-88,69	12,50	88,37	0,50
7	-	+	+	-24,99	2,06	-23,26	1,74
8	+	+	+	-117,68	13,53	86,05	0,75
9	0	0	0	-51,07	7,35	-13,95	-0,50
10	0	0	0	-52,73	7,50	55,81	-1,24
11	0	0	0	-54,80	9,56	0	-0,25

Para uma análise mais criteriosa do comportamento de cada analito no sistema, foram gerados os gráficos de Pareto e ANOVA dos resultados das variáveis individualmente. As

figuras 21, 22, 23 e 24 apresentam os gráficos de Pareto para cada analito separadamente e as tabelas 0,7, 08, 09, e 10 as respectivas ANOVAS.

Figura 21. Gráfico de Pareto de efeitos para nitrato após sorção utilizando o pecíolo *in natura*.



Mads = massa de adsorvente, Ipec = Idade do pecíolo, Tcont = Tempo de contato

Figura 22. Gráfico de Pareto de efeitos para nitrato do pecíolo *in natura*.

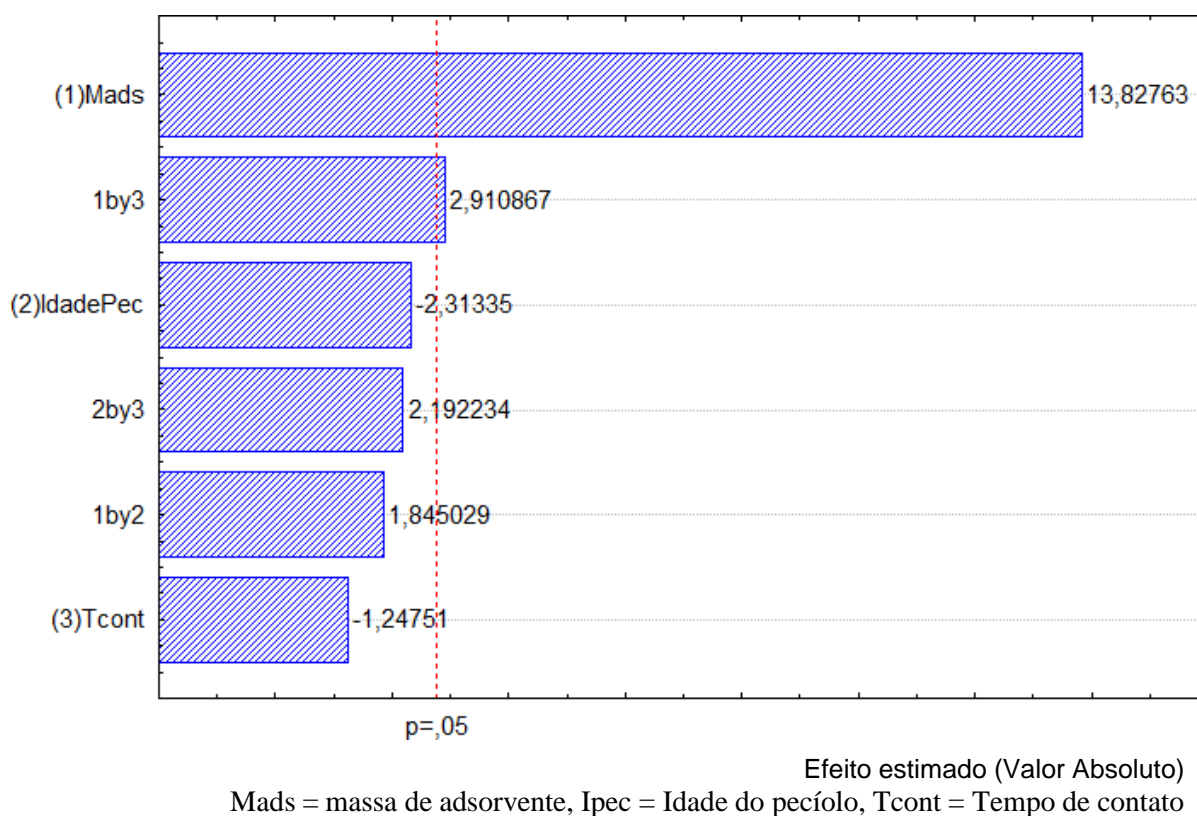


Figura 23. Gráfico de Pareto de efeitos para fósforo do pecíolo *in natura*.

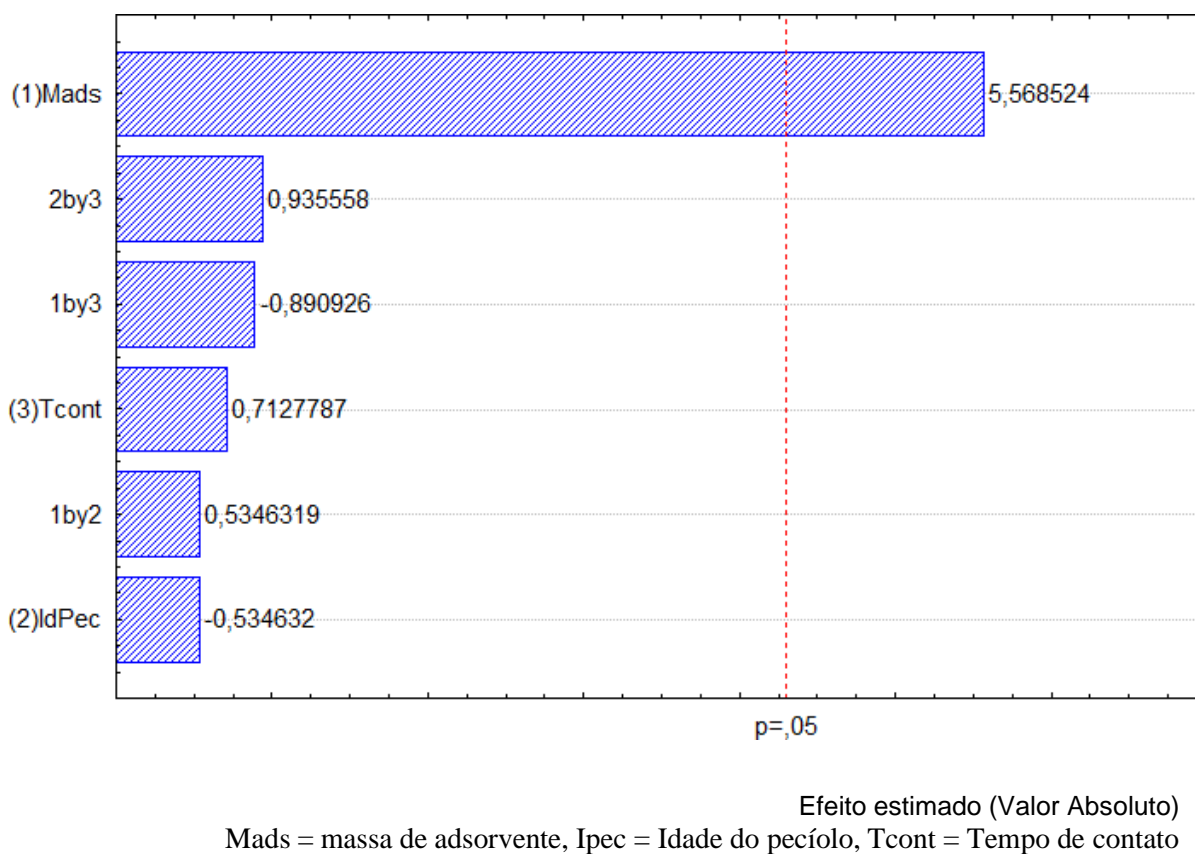
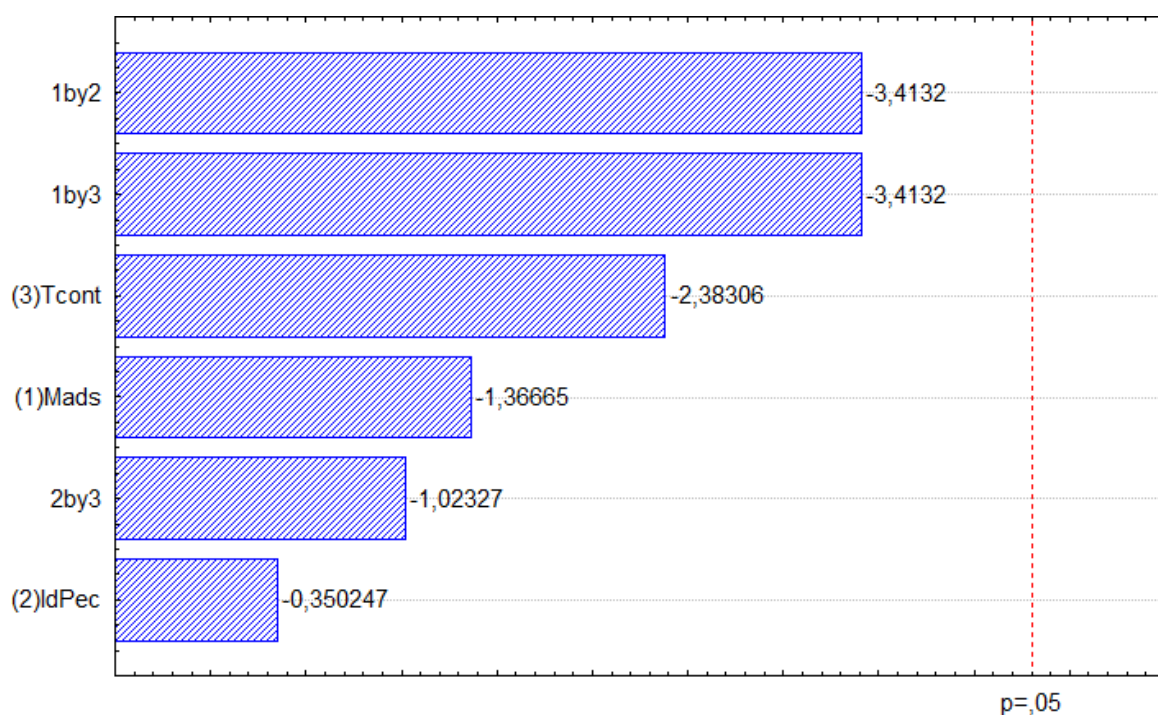


Figura 24. Gráfico de Pareto de efeitos para fluoreto do pecíolo *in natura*.

Mads = massa de adsorvente, Ipec = Idade do pecíolo, Tcont = Tempo de contato

Tabela 7. ANOVA do planejamento fatorial 2^3 de Nitrato

	SQ	gl	MQ	F	p
(1) Mads <i>in natura</i>	13118,76	1	13118,76	3756,553	0,000266
(2) Ipec	193,45	1	193,45	55,396	0,017577
(3) Tcont	126,88	1	126,88	36,333	0,026437
1-2	154,88	1	154,88	44,350	0,021813
1-3	20,61	1	20,61	5,901	0,135782
2-3	36,04	1	36,04	10,320	0,084761
Falta de ajuste	592,83	2	296,42	84,879	0,011644
Erro	6,98	2	3,49		
SQ Total	14250,44	10			

SQ = soma quadrática, gl = grau de liberdade, MQ = média quadrática, valor P = nível de probabilidade, Mads = massa de adsorvente, Ipec = Idade do pecíolo, Tcont = Tempo de contato

Tabela 8. ANOVA do planejamento fatorial 2^3 de Nitrito

	SQ	gl	MQ	F	p
(1) Mads in natura	146,6328	1	146,6328	96,15056	0,010241
(2) Ipec	4,1041	1	4,1041	2,69116	0,242592
(3) Tcont	1,1935	1	1,1935	0,78261	0,469669
1-2	2,6106	1	2,6106	1,71184	0,320895
1-3	6,4980	1	6,4980	4,26090	0,175041
2-3	3,6856	1	3,6856	2,41674	0,260285
Falta de ajuste	0,0175	2	0,0088	0,00574	0,994291
Erro Puro	3,0501	2	1,5250		
SQ Total	167,7923	10			

SQ = soma quadrática, gl = grau de liberdade, MQ = média quadrática, valor P = nível de probabilidade, Mads = massa de adsorvente, Ipec = Idade do pecíolo, Tcont = Tempo de contato

Tabela 9. ANOVA do planejamento fatorial 2^3 de Fósforo

	SQ	gl	MQ	F	p
(1) Mads in natura	42253,25	1	42253,25	31,00846	0,030769
(2) Ipec	389,48	1	389,48	0,28583	0,646383
(3) Tcont	692,29	1	692,29	0,50805	0,549923
1-2	389,48	1	389,48	0,28583	0,646383
1-3	1081,59	1	1081,59	0,79375	0,466975
2-3	1192,67	1	1192,67	0,87527	0,448264
Falta de ajuste	1448,49	2	724,24	0,53150	0,652954
Erro Puro	2725,27	2	1362,64		
SQ Total	50172,53	10			

SQ = soma quadrática, gl = grau de liberdade, MQ = média quadrática, valor P = nível de probabilidade, Mads = massa de adsorvente, Ipec = Idade do pecíolo, Tcont = Tempo de contato

Tabela 10. ANOVA do planejamento fatorial 2³ de Fluoreto

	SQ	gl	MQ	F	p
(1) Mads in natura	0,49501	1	0,49501	1,86774	0,305089
(2) Ipec	0,03251	1	0,03251	0,12267	0,759601
(3) Tcont	1,50511	1	1,50511	5,67896	0,140030
1-2	3,08761	1	3,08761	11,64990	0,076161
1-3	3,08761	1	3,08761	11,64990	0,076161
2-3	0,27751	1	0,27751	1,04709	0,413796
Falta de ajuste	22,59952	2	11,29976	42,63524	0,022917
Erro Puro	0,53007	2	0,26503		
SQ Total	31,61496	10			

SQ = soma quadrática, gl = grau de liberdade, MQ = média quadrática, valor P = nível de probabilidade, Mads = massa de adsorvente, Ipec = Idade do pecíolo, Tcont = Tempo de contato

5.2.1 Resultados das Determinações Após o Processo de Biossorção do Pecíolo *In Natura*

A tabela 11 apresenta os valores encontrados, em mg L⁻¹, para cada analito, após o processo de biossorção com o uso do pecíolo *in natura*.

Tabela 11. Valores resultante da determinação dos analitos nitrato, nitrito, fósforo e fluoreto em mg L^{-1} .

N°	Mads (g)	Ipec. (anos)	Tcont (min)	Conc. nitrato (mg L^{-1})	Conc. nitrito (mg L^{-1})	Conc. fósforo mg L^{-1}	Conc. fluoreto mg L^{-1}
1	-	-	-	26,48	1,76	1,18	4,01
2	+	-	-	43,25	1,65	0,08	3,85
3	-	+	-	27,08	1,83	1,86	3,87
4	+	+	-	44,95	1,68	0,06	3,97
5	-	-	+	25,88	1,83	1,26	3,9
6	+	-	+	38,82	1,66	0,1	4
7	-	+	+	25,71	1,85	1,06	3,95
8	+	+	+	44,78	1,64	0,12	3,99
9	0	0	0	31,08	1,75	0,98	4,04
10	0	0	0	31,42	1,75	0,38	4,07
11	0	0	0	31,86	1,71	0,86	4,03

Mads = massa de adsorvente, Ipec = Idade do pecíolo, Tcont = Tempo de contato

Os valores percentuais de remoção foram encontrados aplicando a equação 01 e estão dispostos na tabela 12.

Tabela 12. Percentual de remoção dos analitos nitrato, nitrito, fósforo e fluoreto com o uso do pecíolo *in natura*.

Nº	Massa de adsorvente (g)	Idade do Eucalipto (anos)	Tempo de contato (min)	% remoção nitrato	% remoção nitrito	% remoção fósforo	% remoção fluoreto
1	-	-	-	-28,71	7,21	-37,21	0,25
2	+	-	-	-110,22	12,79	90,70	4,23
3	-	+	-	-31,61	3,24	-26,28	3,73
4	+	+	-	-118,50	11,18	93,02	1,24
5	-	-	+	-25,82	3,24	-46,51	2,99
6	+	-	+	-88,69	12,50	88,37	0,50
7	-	+	+	-24,99	2,06	-23,26	1,74
8	+	+	+	-117,68	13,53	86,05	0,75
9	0	0	0	-51,07	7,35	-13,95	-0,50
10	0	0	0	-52,73	7,50	55,81	-1,24
11	0	0	0	-54,80	9,56	0	-0,25

Adicionalmente foram realizados os experimentos 12 e 13 como um controle do processo de adsorção, nestes foram colocados 250 mL de água deionizada, 2,5 g do bioadsorvente de 3 anos de idade. As amostras foram agitadas a 250 rpm por um período de 120 min, tendo como objetivo a verificação da contribuição da biomassa para o aumento da concentração dos analitos na solução. Ao analisar os valores encontrados nas determinações das amostras controle dispostos na Tabela 14, foi possível constatar que a biomassa liberou analitos nas amostras de água em alguns experimentos. A Tabela 13, apresenta dados das amostras controle que foram utilizadas para avaliar a capacidade de liberação de analitos da biomassa para a água, quanto esta é utilizada como adsorvente. É possível perceber que o pecíolo liberou nitrato e fósforo em quantidades significativas.

Tabela 13. Resultados das amostras controle com água deionizada.

N°	Massa de adsorvente (g)	Idade do Eucalipto (anos)	Tempo de contato (min)	Conc. Nitrato mgL ⁻¹	Conc. Nitrito mg L ⁻¹	Conc. Fósforo mg L ⁻¹	Conc. Fluoreto mg L ⁻¹
12	+	0	+	10,89	0,07	0,12	0,07
13	+	0	+	8,76	0,05	0,34	0,07

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

5.2.2 Resultados Estatísticos do Experimento com o Pecíolo *In Natura*

Ao analisar os gráficos de Pareto e as Tabelas ANOVA dos resultados da adsorção para os analitos foi possível observar que o p-valor indica que a massa de adsorvente foi a variável que apresentou significância no processo para os analitos nitrato, nitrito e fluoreto. Já a análise do p-valor do Pareto do fluoreto demonstra que não houve significância para nenhuma das variáveis do sistema, indicando que o bioadsorvente *in natura* não exerceu influência significativa nas concentrações de fluoreto presentes nas amostras. As variáveis Tempo de contato e Idade do pecíolo só exerceram influência para o nitrato. A tabela ANOVA do nitrato assim como o diagrama de Pareto apresentou significância para as variáveis massa (com valores negativos), tempo e idade do pecíolo, porém apresentou falta de ajuste. As tabelas de ANOVA do nitrito e fósforo apontaram somente a massa como variável significativa, e o diagrama de Pareto reforçou as informações indicando o mesmo resultado. Já a ANOVA do analito fluoreto não apresentou significância para nenhuma variável apresentando ainda falta de ajuste.

Observando os valores percentuais de remoção dos analitos na tabela 06, as amostras 02, 04, 06 e 08, indicaram que de todos os analitos estudados o fósforo foi o único que apresentou percentuais significativos de remoção, porém com um comportamento ambíguo tendo uma relação diretamente proporcional com a dosagem de massa. Isto é, quanto maior a massa do bioadsorvente maior o percentual de remoção e quanto menor a dosagem da massa maior a liberação do analito na amostra de água. É possível observar que as amostras que continham massa máxima de adsorvente (2,5 g), apresentaram percentuais de remoção superiores a 86 %, alcançando máxima de 93,02 % na amostra 04, enquanto as amostras com massa mínima liberaram percentuais de até 46,51 % de fósforo no meio (vide tabela 06). As condições de adsorção das amostras com valores percentuais significativo de remoção foram a massa máxima de adsorvente de (2,5 g), tempo máximo de contato (60 min) e idade do eucalipto de

5 anos. Já o analito nitrato apresentou uma relação diretamente proporcional com a massa do biadsorvente, indicando que quanto maior a massa, maior a liberação do nitrato no meio. Estes dados indicam que além do pecíolo não ter apresentado capacidade de adsorção para este analito nas condições estudadas, ainda representa uma potencial fonte de contaminação no meio aquoso. Para os analitos nitrito e o fluoreto os percentuais demonstraram uma remoção pouco expressiva.

5.3 DISCURSÃO DOS RESULTADOS DO CAPÍTULO 1

Os resultados dos dados estatísticos dos processos adsorptivos apontaram as variáveis influentes no sistema. A análise do p-valor indicou que a massa do biadsorvente e tempo de contato foram as variáveis significativas no processo de adsorção com o bioadsorvente *in natura*. As informações obtidas através da revisão de literatura reforçaram que estas variáveis de fato são as que mais contribuem em processos de adsorção de íons nos experimentos.

A exemplo, em um estudo realizado por Esmaeili e Foroutan (2018), onde utilizaram a serragem do eucalipto para a adsorção do corante azul de metileno, estes concluíram que a massa do adsorvente e o tempo de contato foram variáveis importantes para o processo de adsorção, sendo a massa de 3 g L⁻¹ e o tempo de 120 min as condições que alcançaram percentual de adsorção de 93,96 % do corante no meio aquoso. Bazrafshan et al. (2015) também identificaram que a massa juntamente com o tempo de contato foram as variáveis mais influentes no sistema de adsorção na remoção das concentrações de fluoretos presentes na água. Massa de 0,5 g L⁻¹ e 60 min de tempo de contato foram considerados ideais para o processo.

Os dados experimentais dos estudos publicados indicavam que o aumento da massa do adsorvente é diretamente proporcional ao aumento da eficiência de remoção ou de liberação dos analitos na água ou efluente. A capacidade de remoção dos bioadsorventes apresentava-se proporcional a dosagem de massa, sendo este resultado esperado, uma vez que o aumento da massa de adsorvente leva a uma maior área de superfície e sítios ativos para a adsorção das concentrações dos adsorvatos presentes no sistema (KATAL et al., 2010; BAZRAFSHAN et al. 2015; ESMAEILI e FOROUTAN, 2018; KUMARI et al., 2019).

O tempo de contato também foi indicado como uma variável significativa, porém o período ótimo varia bastante de acordo com a biomassa utilizada e o analito que se deseja remover, com variações de 30 min a 120 min na maioria dos estudos citados, o que está dentro da faixa de tempo utilizado neste presente estudo.

Analisando os dados percentuais e estatísticos da capacidade de adsorção do pecíolo *in natura*, foi possível concluir que houve uma remoção significativa de fósforo em condições específicas do experimento, enquanto o nitrito e fluoreto não apresentaram valores percentuais de remoção relevantes em nenhuma das condições experimentais testadas no planejamento. Pesquisas realizadas por Yin et al. (2017) onde foram utilizados bioadsorventes feitos a partir de biochar de resíduos agrícolas para a remoção de fósforo, nitratos e amônia, apresentaram situações similares aos encontrados neste capítulo. Os resultados experimentais indicaram que íons fosfatos apresentaram remoção mais expressivas do que os demais íons presentes no meio. Os autores concluíram que o fato de todos os analitos do sistema serem ânions, promoveu uma competição pelos sítios ativos do adsorvente. Isto explicaria os baixos percentuais de remoção do nitrito e fluoreto e o alto percentual de remoção do fósforo, indicando que neste estudo o fósforo obteve vantagem na competição pelos sítios ativos do bioadsorvente na condição de massa máxima.

Para o nitrato a influência do pecíolo do eucalipto ocorreu de maneira negativa (com liberação de analito para o meio aquoso) e em níveis significativos no sistema, em todas as condições experimentais em que foi submetido. Para o fósforo a liberação de analito para o meio aquoso só ocorreu quanto utilizada a dosagem mínima de massa do bioadsorvente. Os resultados das amostras controles e da caracterização da solução, comprovaram que o pecíolo do eucalipto ao ser utilizado na sua forma *in natura*, nas condições experimentais estava contribuindo com o aporte de nitrato e fósforo no meio aquoso, como é possível observar na tabela 14. A amostra 12 apresentou 10,89 mg L⁻¹ de nitrato e 0,12 mg L⁻¹ de fósforo, enquanto a amostra 13, 8,76 mg L⁻¹ de nitrato e 0,34 mg L⁻¹ de fósforo, sendo que inicialmente essas amostras possuíam apenas água deionizada em suas composições. Com base nessas informações, conclui-se que os dados analisados evidenciam que o pecíolo do eucalipto na sua forma *in natura* não apresentou eficácia na remoção de nitrato da solução em nenhuma das condições estudadas e para o fósforo em condições de dosagem mínima, apresentando-se como potencial fonte de contaminação destes elementos na água.

Situação semelhante ocorreu em um estudo realizado por Luo et al. (2019), onde foram investigadas a capacidade de remoção e liberação de N e P em bioadsorventes feitos a partir da palha de arroz e esterco suíno na forma de biochar. Os autores observaram que com a aplicação do biochar o sistema apresentou taxa de remoção negativa (liberação do analito para o meio aquoso) para amônia, nitrato e fosfatos no meio, indicando aporte dos elementos na água em determinadas condições. Sendo assim, os dados de pesquisa indicaram um potencial risco da aplicação destes bioadsorvente, uma vez que se apresentaram como

potencial fonte de poluição ao invés de contribuírem na redução do N e P presentes no meio. Os autores sugeriram que novos testes fossem aplicados utilizando as biomassas modificadas quimicamente e em diferentes condições experimentais para a conclusão dos estudos. Seguindo essa linha metodológica o pecíolo do eucalipto foi submetido a tratamentos químicos e térmicos nos capítulos 3 e 4, visando um maior entendimento do comportamento do biomaterial e o seu potencial de adsorção e/ou liberação destes analitos no meio aquoso.

CAPÍTULO 3

ESTUDOS DE BIOSSORÇÃO DO PECÍOLO DO EUCALIPTO MODIFICADO
QUIMICAMENTE

6 METODOLOGIA DO CAPÍTULO 3

Nesta etapa os pecíolos de eucalipto foram submetidos a processos de tratamento químico, tendo como objetivo conferir maior área superficial que propiciasse o processo adsorptivo, uma vez que a biomassa *in natura* não se mostrou eficaz para a maioria dos analitos estudados. Para a modificação química do biomaterial foram utilizadas soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol. L⁻¹.

O tratamento químico do pecíolo com o ácido clorídrico foi realizado utilizando 15 g de pecíolo *in natura* triturado, que foi imerso em 250 mL de solução de HCl 0,1 mol. L⁻¹ e posto em agitação em mesa shake a 125 rpm por um período de 1 hora (ARGUN et al., 2007; IGHALO *et al.*, 2020). Em seguida o biomaterial foi lavado em água deionizada até a neutralização e levado a estufa a 50 ° C por 24 h para secagem. Após a secagem, o biomaterial foi armazenado em recipiente fechado livre de poeira ou umidade. Já para a modificação utilizando o NaOH, o procedimento se repetiu, onde o 15 g do pecíolo *in natura* foi imerso em 250 mL de solução de NaOH 0,1 mol. L⁻¹ e posto em agitação em mesa shake a 125 rpm por 1 hora. O mesmo procedimento de lavagem, secagem e armazenamento utilizado para a biomassa modificada com HCl foi empregado.

6.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DO PECÍOLO TRATADO COM HCL

Para os estudos de adsorção foi aplicado um planejamento fatorial completo em 2 níveis com repetição no ponto central. A tabela 14 apresenta as variáveis e os níveis em que elas foram estudadas e a tabela 15 apresenta o planejamento fatorial com valores codificados. O pH foi a variável acrescentada nesta etapa com a finalidade de observar se este parâmetro desempenhava alguma influência no processo de adsorção do biomaterial, uma vez que a literatura reporta a importância deste parâmetro em sistemas de adsorção. Os valores de pH variaram entre 4, 7 e 10 visando analisar o comportamento do biomaterial em meio ácido, neutro e básico. A variável idade do pecíolo foi excluída nas etapas subsequentes, uma vez que não apresentou influência significativa nos estudos realizados no capítulo 02.

Tabela 14. Níveis das variáveis no planejamento fatorial 2^3 para pecíolo modificado com HCl

Símbolo	Variável	Nível baixo (-)	Nível central (0)	Nível alto (+)
Mads	Massa de adsorvente	0,25	1,3	2,5
Tcont	Tempo de contato	60	120	180
pH	Potencial Hidrogeniônico	4	7	10

Tabela 15. Planejamento fatorial 2^3 para pecíolo tratado com HCl

N°	Mads (g)	Tcont (min)	pH (4 e 10)
1	+	+	+
2	+	+	-
3	+	-	+
4	+	-	-
5	-	+	+
6	-	+	-
7	-	-	+
8	-	-	-
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

7 EXPERIMENTAL

7.1 EXPERIMENTAL COM O PECÍOLO TRATADO COM HCL

Nesta etapa o planejamento fatorial foi utilizado conforme o procedimento geral apresentado nos itens 3 e 3.2 que descrevem a metodologia geral utilizada para o processo de adsorção. Ao final do tempo estipulado para cada experimento foi realizada a filtragem utilizando papel de membrana de fibra de vidro 47 mm de porosidade, e a transferência para recipientes fechados para que posteriormente fosse submetidas as análises de determinação dos analitos. Utilizando os dados encontrados nas determinações, estes foram utilizados para o cálculo dos percentuais de remoção dos analitos nas amostras dispostos na tabela 16.

Tabela 16. Percentuais de remoção dos analitos aplicando o planejamento fatorial 2^3 para pecíolo tratado com HCl.

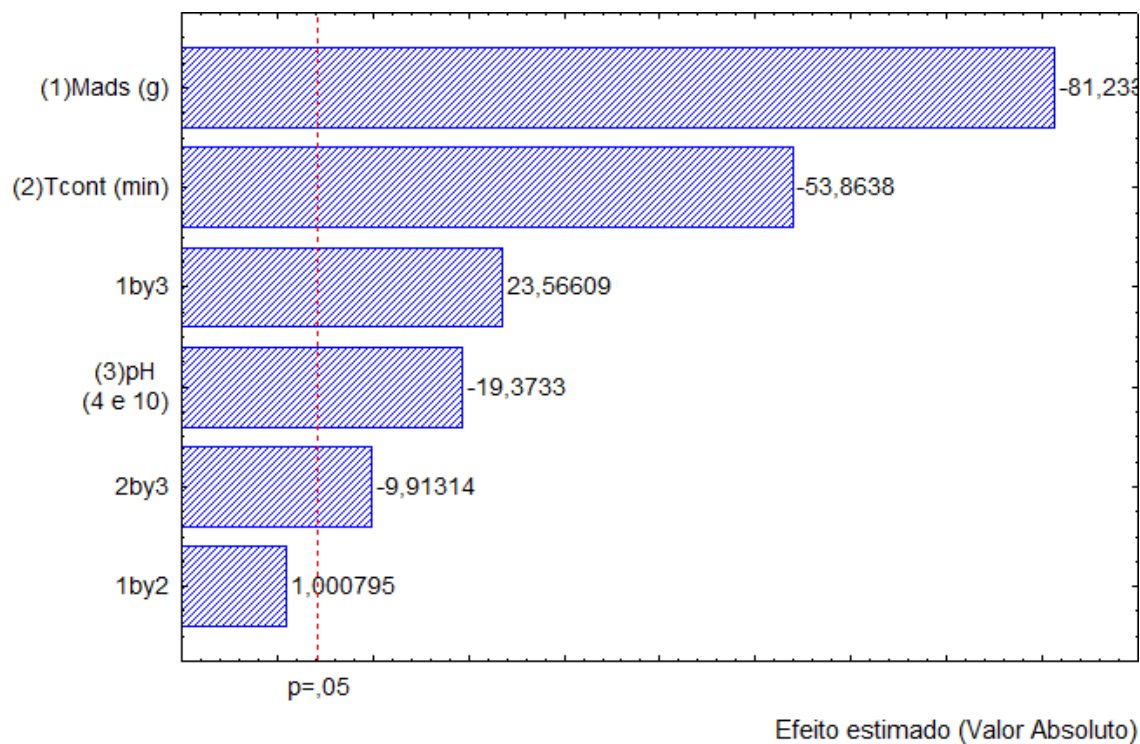
N°	Mads (g)	Tcont (min)	pH (4 e 10)	% remo. nitrato	% remo. nitrito	% remo. fósforo	% remo. fluoreto
1	+	+	+	-31,56	49,71	-23,42	1,01
2	+	+	-	-33,73	65,43	-15,54	2,26
3	+	-	+	-20,19	28,57	-14,31	1,00
4	+	-	-	-20,01	64,57	-11,69	2,33
5	-	+	+	-21,64	0,00	3,75	1,00
6	-	+	-	-5,57	14,29	10,16	3,02
7	-	-	+	-2,74	0,00	5,38	1,00
8	-	-	-	1,57	21,71	-1,84	2,99
9	0	0	0	-10,37	36,06	-7,65	1,25
10	0	0	0	-11,02	41,07	-7,54	1,31
11	0	0	0	-10,55	42,28	-7,88	1,28

7.1.1 Estatística do Experimento com o Pecíolo Tratado com HCl

Em posse dos valores percentuais das concentrações presentes nas amostras foi possível gerar, com o auxílio do programa computacional STATISTICA 10.0, a ANOVA e

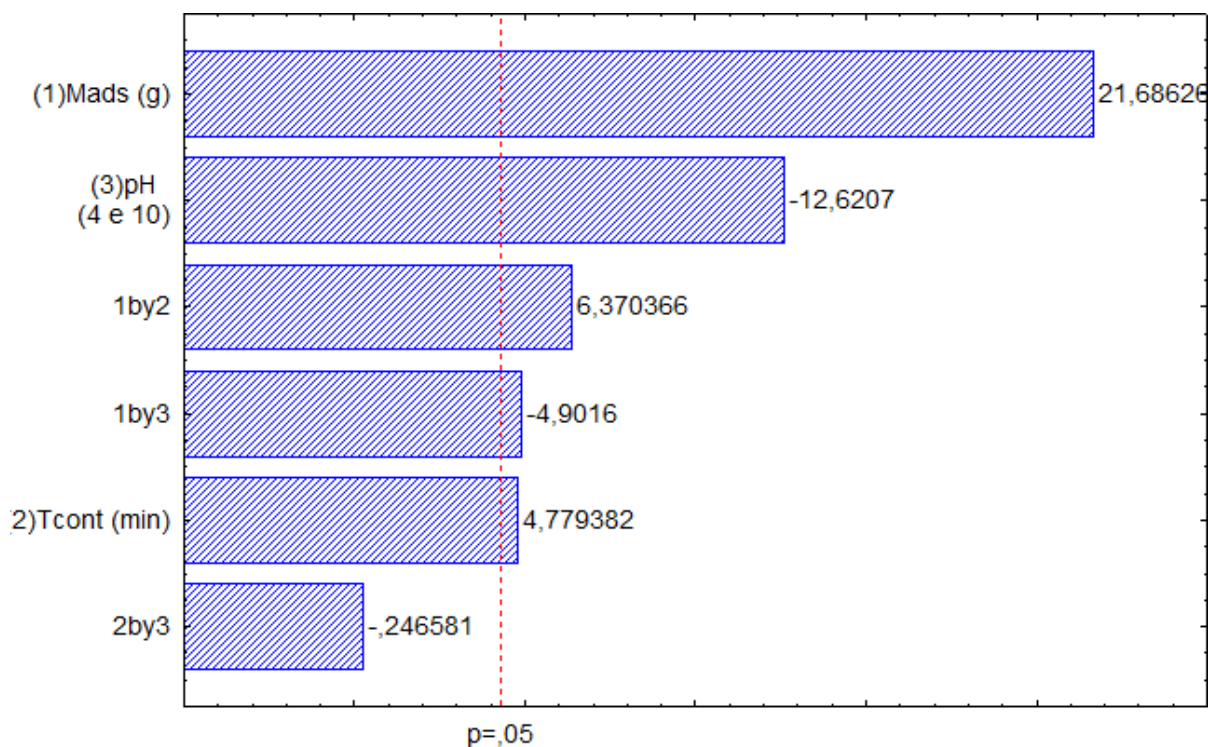
os diagramas de Pareto dos analitos de forma individual. Estes estão apresentados nas Tabelas 17, 18, 19 e 20 e nas Figuras 25, 26, 27 e 28 a seguir.

Figura 25. Gráfico de Pareto de efeitos para Nitrato utilizando pecíolo tratado com HCl.



Mads = massa de adsorvente, Tcont = tempo de contato, pH: potencial hidrogeniônico

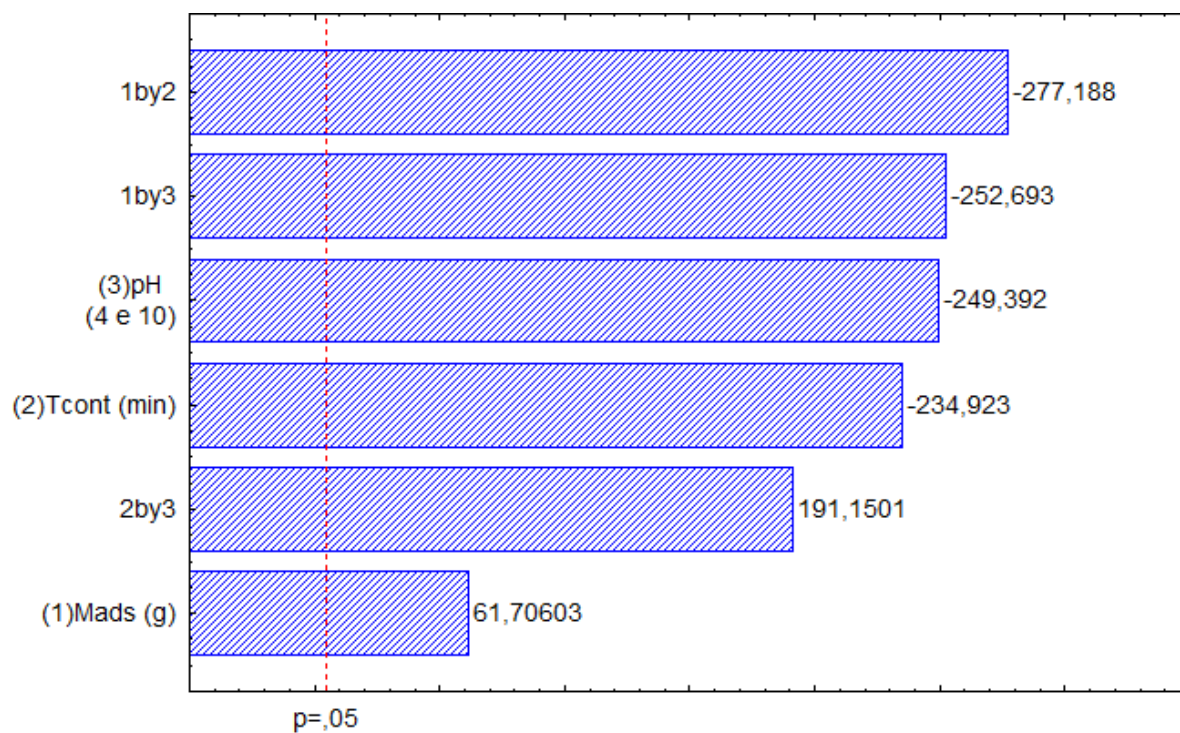
Figura 26. Gráfico de Pareto de efeitos para Nitrito com pecíolo tratado com HCl



Efeito estimado (Valor Absoluto)

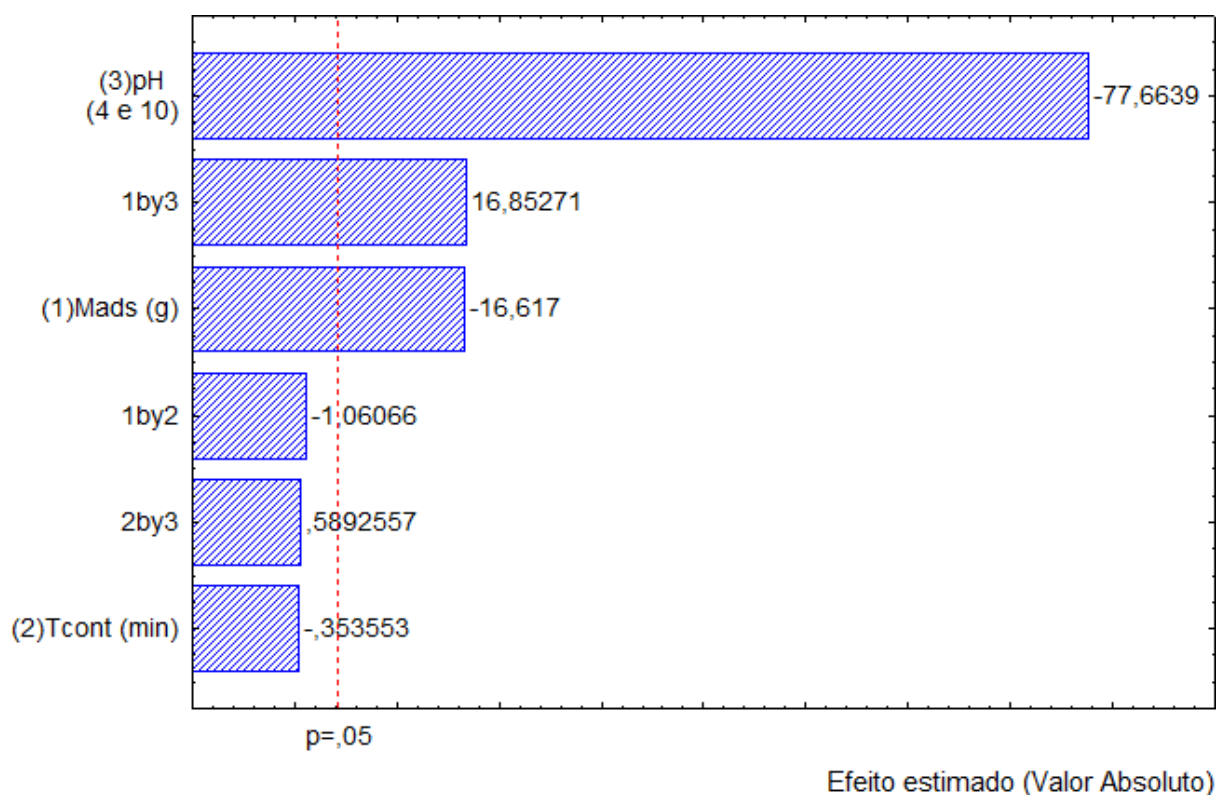
Mads = massa de adsorvente, Tcont = tempo de contato, pH: potencial hidrogeniônico

Figura 27. Gráfico de Pareto de efeitos para Fósforo com pecíolo tratado com HCl.



Efeito estimado (Valor Absoluto)

Mads = massa de adsorvente, Tcont = tempo de contato, pH: potencial hidrogeniônico

Figura 28. Gráfico de Pareto de efeitos para Fluoreto com pecíolo tratado com HCl.

Mads = massa de adsorvente, Tcont = tempo de contato, pH: potencial hidrogeniônico

Tabela 17. ANOVA do nitrato para pecíolo tratado com HCl

	SQ	gl	MQ	F	p
(1) Mads HCl	743,244	1	743,2440	6598,793	0,000152
(2) Tcont	42,274	1	42,2740	375,324	0,002654
(3) pH	0,113	1	0,1128	1,002	0,422344
1-2	62,552	1	62,5521	555,361	0,001796
1-3	11,069	1	11,0685	98,270	0,010023
2-3	105,729	2	52,8643	469,348	0,002126
Falta de Ajuste	0,225	2	0,1126		
Erro Puro	1291,990	10			
SQ Total	743,244	1	743,2440	6598,793	0,000152

SQ = soma quadrática, gl = grau de liberdade, MQ = média quadrática, valor P = nível de probabilidade

Tabela 18. ANOVA do nitrito para pecíolo tratado com HCl

	SQ	gl	MQ	F	p
(1) Mads HCl	5114,650	1	5114,650	470,2939	0,002120
(2) Tcont	1732,250	1	1732,250	159,2810	0,006220
(3) pH	441,342	1	441,342	40,5816	0,023767
1-2	261,290	1	261,290	24,0257	0,039192
1-3	0,661	1	0,661	0,0608	0,828232
2-3	103,163	2	51,582	4,7429	0,174127
Falta de Ajuste	21,751	2	10,875		
Erro Puro	7923,529	10			
SQ Total	5114,650	1	5114,650	470,2939	0,002120

SQ = soma quadrática, gl = grau de liberdade, MQ = média quadrática, valor P = nível de probabilidade

Tabela 19: ANOVA do fósforo para pecíolo tratado com HCl

	SQ	gl	MQ	F	p
(1) Mads HCl	114,61	1	114,610	3807,63	0,000263
(2) Tcont	1872,11	1	1872,108	62196,28	0,000016
(3) pH	2312,68	1	2312,680	76833,22	0,000013
1-2	1922,00	1	1922,000	63853,82	0,000016
1-3	1099,80	1	1099,805	36538,37	0,000027
2-3	2379,20	2	1189,599	39521,56	0,000025
Falta de Ajuste	0,06	2	0,030		
Erro Puro	11361,65	10			
SQ Total	114,61	1	114,610	3807,63	0,000263

SQ = soma quadrática, gl = grau de liberdade, MQ = média quadrática, valor P = nível de probabilidade

Tabela 20: ANOVA do fluoreto para pecíolo tratado com HCl

	SQ	gl	MQ	F	p
(1) Mads HCl	0,248513	1	0,248513	276,125	0,003602
(2) Tcont	5,428513	1	5,428513	6031,681	0,000166
(3) pH	0,001013	1	0,001013	1,125	0,400000
1-2	0,255613	1	0,255613	284,014	0,003502
1-3	0,000313	1	0,000313	0,347	0,615385
2-3	0,652543	2	0,326272	362,524	0,002751
Falta de Ajuste	0,001800	2	0,000900		
Erro Puro	6,588418	10			
SQ Total	0,248513	1	0,248513	276,125	0,003602

SQ = soma quadrática, gl = grau de liberdade, MQ = média quadrática, valor P = nível de probabilidade

7.2 EXPERIMENTAL DO PECÍOLO TRATADOS COM NaOH

Após a modificação dos adsorventes utilizando o NaOH, estes foram aplicados nas amostras de água contaminada em laboratório utilizando o Planejamento Fatorial Completo 2^3 exibido na Tabela 21. Os níveis das variáveis na estão dispostos na Tabela 22. Ao final do processo de adsorção as amostras foram filtradas utilizando papel de membrana de fibra de vidro 47 mm de porosidade, e transferidas para recipientes fechados para serem submetidas as análises de determinação dos analitos em estudo. A partir dos valores das concentrações presentes na solução no equilíbrio, foram calculados os percentuais de remoção dos analitos dispostos na tabela 23.

Tabela 21. Planejamento fatorial 2^3 para pecíolo tratado com NaOH.

N°	Mads (g)	Tcont (min)	pH (4 e 10)
1	+	+	+
2	+	+	-
3	+	-	+
4	+	-	-
5	-	+	+
6	-	+	-
7	-	-	+
8	-	-	-
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

Tabela 22. Níveis das variáveis no planejamento fatorial 2^3 para pecíolo tratado com NaOH

Símbolo	Variável	Nível baixo (-)	Nível central (0)	Nível alto (+)
Mads	Massa de adsorvente	0,25	1,3	2,5
Tcont	Tempo de contato	60	120	180
pH	Potencial Hidrogeniônico	4	7	10

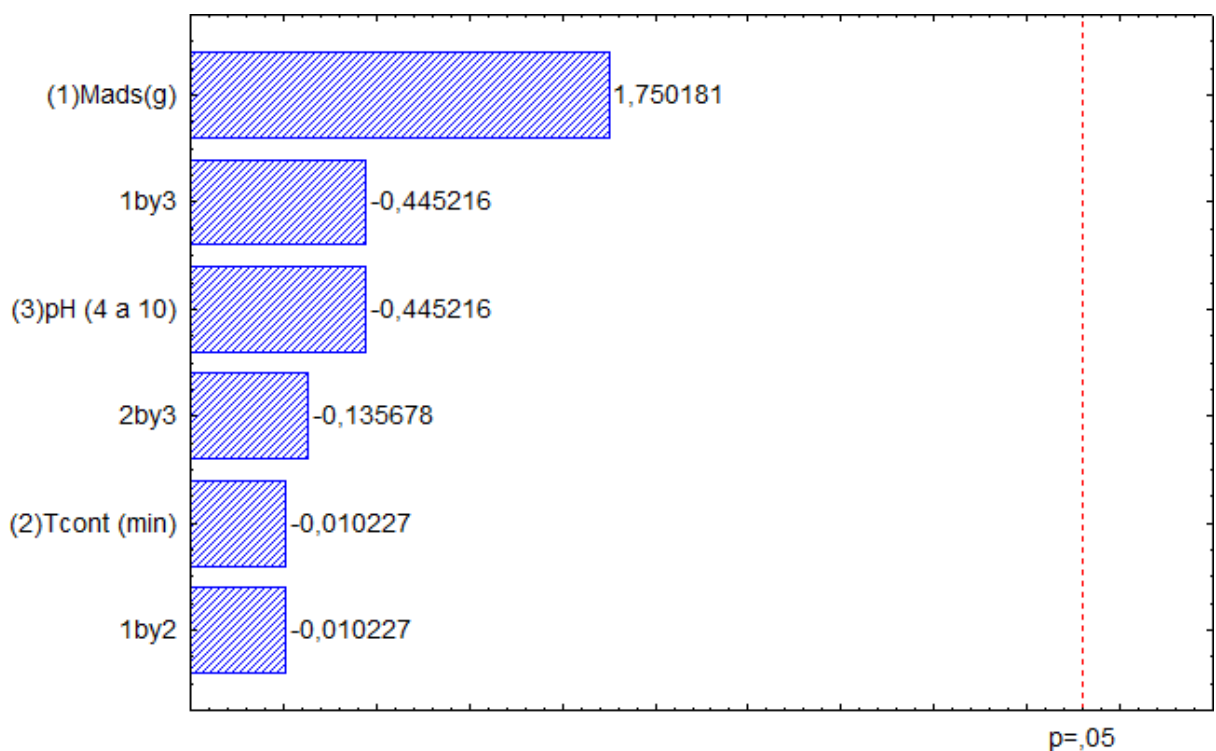
7.2.1 Estatística do Experimento com o Pecíolo Tratado com NaOH

Em posse dos percentuais das concentrações dos analitos presentes no equilíbrio, apresentados na Tabela 24, foram gerados os gráficos de Pareto representados nas Figuras 29, 30, 31 e 32 e as Tabelas ANOVA 24, 25, 26 e 27 para cada analito no sistema.

Tabela 23. Percentuais de remoção dos analitos aplicando o planejamento fatorial 2^3 para pecíolo tratado com NaOH.

N°	Mads (g)	Tcont (min)	pH	% remo. NO_3^-	% remo. NO_2^-	% remo. P	% remo. F^-
1	+	+	+	3,19	5,34	6,25	2,19
2	+	+	-	6,38	5,29	9,38	2,37
3	+	-	+	3,19	5,27	11,72	2,06
4	+	-	-	6,53	5,64	8,31	2,02
5	-	+	+	-2,13	9,65	28,13	2,98
6	-	+	-	-1,06	10,53	25,00	3,02
7	-	-	+	-1,06	0,00	25,00	2,87
8	-	-	-	-2,13	5,26	15,63	2,99
9	0	0	0	-10,37	36,06	-7,65	2,75
10	0	0	0	-5,32	10,53	18,75	2,97
11	0	0	0	0,00	5,26	20,31	3,01

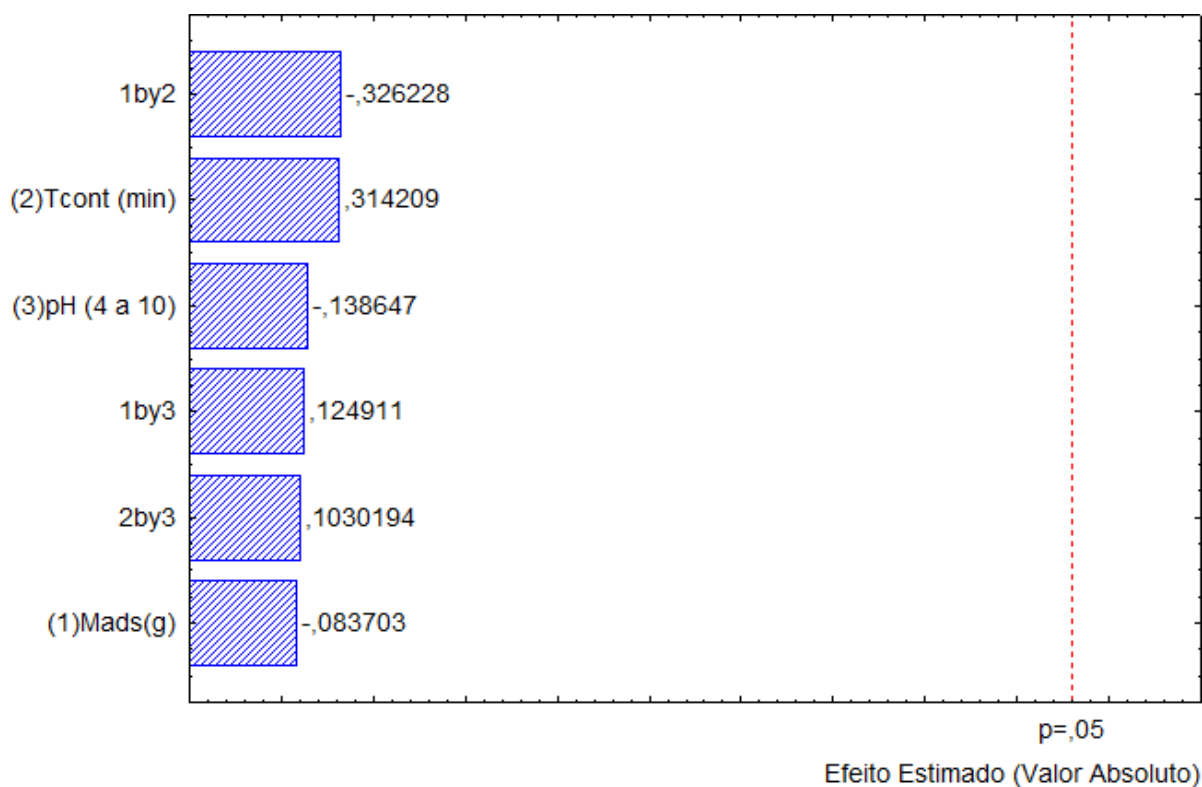
Figura 29. Gráfico de Pareto de efeitos de Nitrato para pecíolo tratado com NaOH



Efeito Estimado (Valor Absoluto)

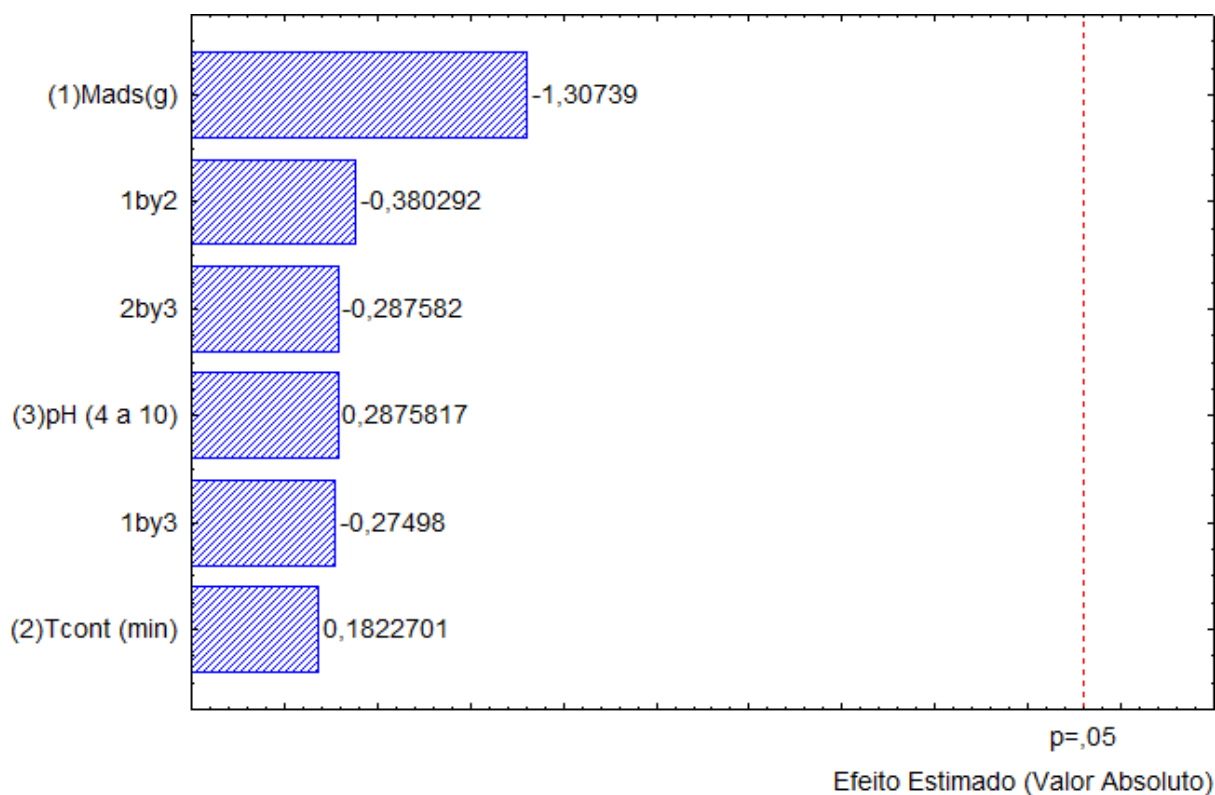
Mads = massa de adsorvente, Tcont = tempo de contato, pH: potencial hidrogeniônico

Figura 30. Gráfico de Pareto de efeitos para Nitrito para pecíolo tratado com NaOH.

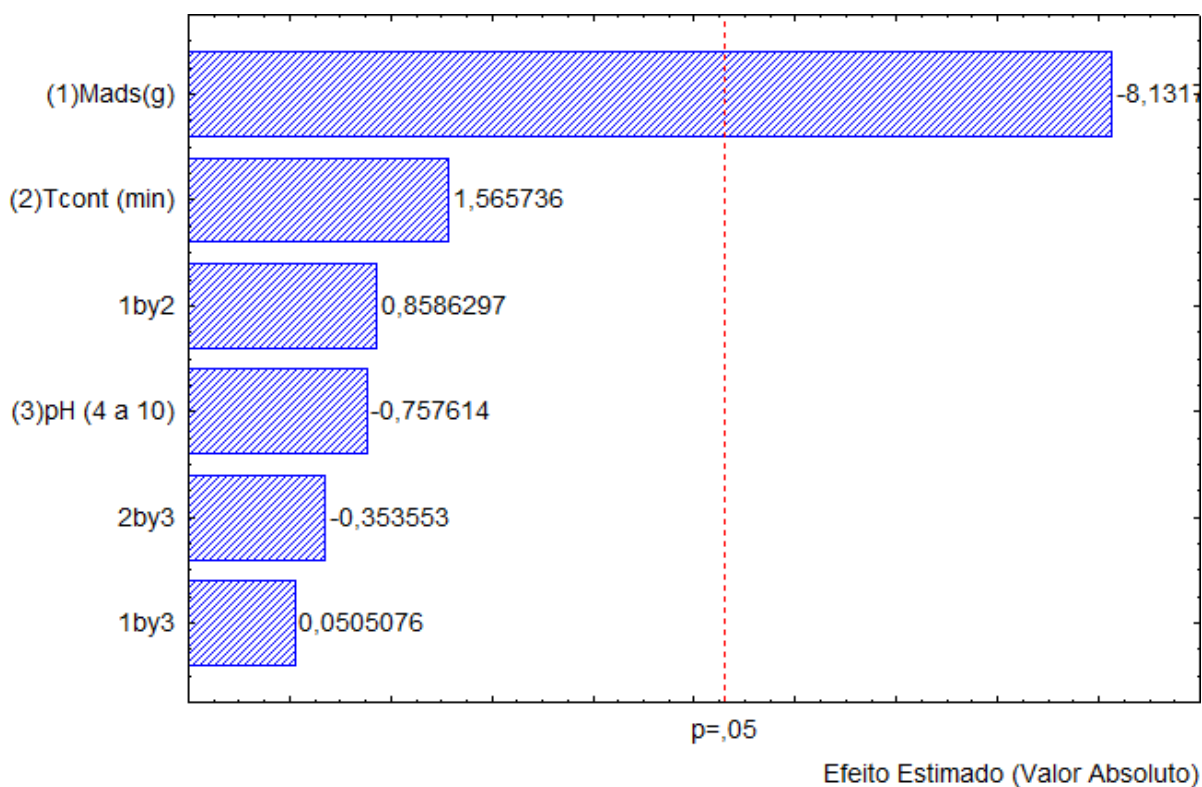


Mads = massa de adsorvente, Tcont = tempo de contato, pH: potencial hidrogeniônico

Figura 31. Gráfico de Pareto de efeitos para Fósforo para pecíolo tratado com NaOH.



Mads = massa de adsorvente, Tcont = tempo de contato, pH: potencial hidrogeniônico

Figura 32. Gráfico de Pareto de efeitos para Fluoreto para pecíolo tratado com NaOH.

Mads = massa de adsorvente, Tcont = tempo de contato, pH: potencial hidrogeniônico

Tabela 24. ANOVA do Nitrato para pecíolo tratado com NaOH

	SQ	gl	MQ	F	p
(1) Mads NaOH	5,3301	1	5,33011	0,136124	0,730865
(2) Tcont	0,0028	1	0,00281	0,000072	0,993644
(3) pH	82,3686	1	82,36861	2,103578	0,220566
1-2	0,4950	1	0,49501	0,012642	0,915894
1-3	5,3301	1	5,33011	0,136124	0,730865
2-3	0,0028	1	0,00281	0,000072	0,993644
Falta de Ajuste	156,6257	4	39,15644		
Erro Puro	250,1552	10			
SQ Total	156,6257	4			

SQ = soma quadrática, gl = grau de liberdade, MQ = média quadrática, valor P = nível de probabilidade

Tabela 25. ANOVA do Nitrito para pecíolo tratado com NaOH

	SQ	gl	MQ	F	p
(1) Mads NaOH	1,9012	1	1,9012	0,007006	0,940916
(2) Tcont	5,2165	1	5,2165	0,019223	0,902430
(3) pH	28,8800	1	28,8800	0,106425	0,775225
1-2	4,2341	1	4,2341	0,015603	0,912017
1-3	2,8800	1	2,8800	0,010613	0,927347
2-3	286,0485	2	143,0242	0,527054	0,654856
Falta de Ajuste	542,7313	2	271,3656		
Erro Puro	898,6827	10			
SQ Total	1,9012	1	1,9012	0,007006	0,940916

SQ = soma quadrática, gl = grau de liberdade, MQ = média quadrática, valor P = nível de probabilidade

Tabela 26. ANOVA do Fósforo para pecíolo tratado com NaOH

	SQ	gl	MQ	F	p
(1) Mads NaOH	421,951	1	421,9512	1,709279	0,321169
(2) Tcont	20,416	1	20,4160	0,082703	0,800727
(3) pH	35,701	1	35,7012	0,144622	0,740318
1-2	18,666	1	18,6661	0,075614	0,809134
1-3	20,416	1	20,4161	0,082703	0,800727
2-3	71,085	2	35,5426	0,143979	0,874142
Falta de Ajuste	493,718	2	246,8592		
Erro Puro	421,951	1	421,9512	1,709279	0,321169
SQ Total	8,201	1	8,2012	0,033222	0,872173

SQ = soma quadrática, gl = grau de liberdade, MQ = média quadrática, valor P = nível de probabilidade

Tabela 27. ANOVA do Fluoreto para pecíolo tratado com NaOH

	SQ	gl	MQ	F	p
(1) Mads NaOH	1,296050	1	1,296050	66,12500	0,014788
(2) Tcont	0,011250	1	0,011250	0,57398	0,527779
(3) pH	0,014450	1	0,014450	0,73724	0,481022
1-2	0,000050	1	0,000050	0,00255	0,964308
1-3	0,002450	1	0,002450	0,12500	0,757464
2-3	0,274718	2	0,137359	7,00812	0,124873
Falta de Ajuste	0,039200	2	0,019600		
Erro Puro	1,686218	10			
SQ Total	1,296050	1	1,296050	66,12500	0,014788

SQ = soma quadrática, gl = grau de liberdade, MQ = média quadrática, valor P = nível de probabilidade

8 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DO CAPÍTULO 3

8.1 DISCURSÃO DOS RESULTADOS PARA O PECÍOLO MODIFICADO COM HCL

Ao analisar os valores percentuais de remoção dos analitos pelo pecíolo modificado com HCl na tabela 17, foi possível observar os valores percentuais negativos para nitrato e fósforo que indicam uma taxa de remoção negativa. Ou seja, além da biomassa não apresentar eficiência de adsorção dos analito, ainda se mostrou uma potencial fonte de contaminação no meio.

Visando uma melhor compreensão do comportamento das variáveis e da biomassa no sistema, foram aplicadas ferramentas estatísticas para a interpretação dos dados obtidos. Os gráficos de Pareto para efeitos da adsorção foram gerados individualmente para cada analito estudado. Os diagramas apresentaram p-valores < 0,05 (com intervalo de confiança de 95 %), o que indicam efeitos significativos de variáveis independentes na resposta. A massa se mostrou uma variável influente para todos os analitos, positivamente para nitrito e fósforo e negativamente para nitrato e fluoreto. O pH também apresentou influência significativa para todos os analitos. O tempo de contato se mostrou influente para todos os analitos exceto o fluoreto. As tabelas ANOVA corroboraram com os resultados dos diagramas de Pareto apresentando altos valores de F, principalmente para o nitrato, e significância para todas as variáveis a exceção do fluoreto que não apresentou significância para as variáveis idade e

pH. Adicionalmente, as tabelas de ANOVA apresentaram falta de ajuste para nitrato e fósforo, porém baixo erro puro para todos os analitos.

Analisando os valores percentuais de remoção na Tabela 17, observa-se que houve taxa de remoção negativa e positiva dos analitos no meio. Para o nitrato houve liberação do analito no meio alcançando percentual de 33,73% a mais do que já havia no sistema. A condição que gerou o maior aporte do elemento no meio foi de nível máximo de todas as variáveis. Para o nitrito o bioadsorvente modificado com HCl apresentou percentuais positivos com capacidade de remoção de até 65,43 %. Já o fluoreto apresentou percentual de remoção insignificante alcançando percentual máximo de 3,99 %.

Comparando os valores de remoção da biomassa *in natura* com a biomassa tratada com o HCL não foram observadas diferenças significativas no comportamento da biomassa, evidenciando que para a remoção de nitrato, fósforo e fluoreto o tratamento com HCl não apresentou eficácia nas condições estudadas. O nitrito foi o único analito do sistema no qual o tratamento apresentou um aumento percentual significativo de remoção. Os dados de remoção do bioadsorvente *in natura* foi de 13 % para a biomassa tratada com HCL em pH ácido e massa máxima de adsorvente, e 65 % de remoção do bioadsorvente tratado com HCl nas mesmas condições experimentais.

Um estudo realizado por Dabbagh *et al.*, (2016), foi utilizada uma planta chamada Ficus Carica *in natura* e modificada com HCl para remoção do íon Cobalto II em amostras de água. Como resultado a biomassa tratada adsorveu $9,20 \text{ mg}^{-1}$ enquanto a *in natura* adsorveu $14,80 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ demonstrando que o bioadsorvente não tratado se mostrou mais eficiente do que o modificado, situação semelhante ao que ocorreu neste estudo para o nitrato, fósforo e fluoreto. Já um artigo publicado por Madala *et al.* (2015) apresentou dados de um bioadsorvente feito de folhas de *Tephrosia* que também foi testada *in natura* e modificada com HCl para a remoção de cádmio. O bioadsorvente modificado apresentou capacidade de adsorção superior em comparação a biomassa *in natura*, $46 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ e $100 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ respectivamente, apresentando similaridade com o que ocorreu na biossorção do nitrito em comparação com os resultados do capítulo 1 deste presente estudo. Os autores concluíram que o tratamento ácido tornou a biomassa mais porosa e heterogênea, propiciando o processo de adsorção. Porém, segundo Ighalo *et al.*, (2020) a eficiência da remoção não está associada somente a modificação química realizada no biomaterial, mas a vários fatores como grupos funcionais, química da solução, pH, interface sorbato-sorvente e afinidade do biomaterial com o analito que se deseja remover. O que explica o fato do potencial de adsorção da biomassa se diferenciar entre um analito e outro nos diversos estudos.

8.2 DISCURSÃO DOS RESULTADOS PARA O PECÍOLO MODIFICADO COM NaOH

Os testes realizados com o pecíolo tratado com NaOH indicaram que não houve remoção significativa para nenhum dos analitos do sistema. Para o nitrato a remoção foi pouco expressiva apresentando percentual máximo de remoção de 6,53 % do analito no meio, nas condições de massa máxima (2,5 g), tempo de contato mínimo (60 min) e pH 4. Além disso, também houve liberação de 10,37 % do nutriente na água nas condições de massa média (1,1 g), tempo de contato médio (120 min) e pH 7. O nitrito foi o analito que apresentou maior percentual máximo de remoção de 36,06 % nas condições do ponto central do planejamento, ou seja, massa 1,1 g, tempo de contato de 120 min e pH 7. O fósforo apresentou percentual de remoção máximo de 28,13 % com massa mínima (0,25 g), tempo de contato máximo (180 min) e pH 10. E o fluoreto apresentou percentual máximo de 3,02 % nas condições de massa mínima (0,25 g), tempo de contato máximo (180 min) e pH 4 vide Tabela 23. Adicionalmente, os gráficos de Pareto para todos os analitos se mantiveram inferiores ao nível de significância p, ou seja $< 0,5$.

Os resultados encontrados nestes ensaios foram contrários aos encontrados nos estudos realizados por Abdelwahab et al. (2014) onde utilizaram folhas de goiabeira *in natura* e modificadas com NaOH para a remoção de cádmio em amostras de efluentes. Os dados experimentais indicaram que a mecerização potencializou o poder de adsorção da biomassa, que apresentou valores de remoção de 100.76 mg.g^{-1} quando tratada com NaOH enquanto a *in natura* removeu apenas 8.33 mg.g^{-1} .

O hidróxido de sódio é capaz de remover sozinho a lignina e a lignocelulose de biomassas herbáceas, tornando o processo de modificação simples, pois além de remover a lignina a mecerização remove óleo da biomassa aumentando a aspereza da celulose (MODENBACH; NOKES, 2014). Porém, segundo Ighalo et al., (2020) para que o tratamento alcalino seja eficiente, é necessário que haja afinidade dos grupos funcionais do bioadsorvente com o analito de interesse. Partindo desse pressuposto, os valores percentuais de sorção do pecíolo do eucalipto modificado com o NaOH indicam que não houve afinidade entre a biomassa tratada e os analitos utilizados no sistema nas condições estudadas.

Referente as taxas de remoção negativa que indicam a liberação dos analitos nitrato e fósforo, situação semelhante ocorreu em estudos feitos por Yao et al. (2012) onde os autores testaram a capacidade de sorção do bagaço de cana, casca de amendoim, pimenta brasileira e bambu preparados de diferentes formas (totalizando 13 tipos de bioadsorventes) para aplicação visando a remoção de amônia, nitratos e fosfatos. Como resultado os

bioadsorventes testados apresentaram baixo poder de sorção para a remoção de nitratos, enquanto outros liberaram amônia, nitratos, e fosfatos no meio, se mostrando uma potencial fonte de contaminação. Os autores do trabalho chegaram à conclusão de que o efeito do bioadsorvente na retenção ou liberação dos íons variava de acordo com o nutriente e o tipo do bioadsorvente (incluindo a forma como estes foram preparados), o que corrobora com os resultados encontrados neste capítulo.

CAPÍTULO 4

ESTUDOS DO BIOCARVÃO FEITO A PARTIR DO PECÍOLO DE EUCALIPTO

9 METODOLOGIA DO CAPÍTULO 4

Registros na literatura reportaram casos de biomassas que não apresentaram eficiência na remoção de substâncias em meio aquoso ao serem utilizadas *in natura* ou modificadas quimicamente, mas apresentaram eficácia após serem submetidas a tratamentos térmicos transformando-as em carvão vegetal ou o denominado biochar. Autores como Wang et al, (2015) Yu et al., (2016), Liu et al. (2016) e Nardis et al., (2020) comprovaram a eficiência de adsorção de diferentes biomassas após transformá-las em carvão utilizando fornos tipo mufla, e ativando-as com o auxílio de produtos químicos como Lantânio (La), Cloreto de magnésio ($MgCl_2$) e Cloreto de Cálcio ($CaCl_2$). Seguindo essa linha metodológica, o pecíolo do eucalipto foi submetido ao processo de calcinação utilizando forno tipo mufla, com o objetivo de transformá-lo em biocarvão e avaliar a sua eficácia na remoção do nitrato, nitrito, fósforo e fluoreto em amostras de água sintética.

9.1 METODOLOGIA DA PRODUÇÃO DO BIOCARVÃO

Após ser lavado em água deionizada para a remoção de partículas de poeiras e impurezas presentes em sua superfície, o pecíolo do eucalipto foi levado a estufa pré-aquecida por um período de 1 hora a uma temperatura de 60° C para secagem total do material. Para a produção do biocarvão, o pecíolo passou por um tratamento químico, para pré-modificação do biomaterial. A pré-modificação foi realizada utilizando $MgCl_2$ (cloreto de magnésio), onde 30g de pecíolo *in natura* foram pesados e imersos em 10 mL de solução $MgCl_2$ 5 mol L⁻¹, por um período de 2 horas em temperatura ambiente (YU et al., 2016). Em seguida, o material foi transferido para cadinhos de porcelana tampados e levados a mufla onde foram submetidos a temperaturas que variaram de 100 a 350 °C, elevando-se a temperatura de 50 em 50 °C a cada 30 minutos para que não houvesse uma variação brusca de temperatura que danificasse o material. Ao atingir a temperatura de 350 °C o material permaneceu por mais 30 minutos e a mufla foi desligada. Posteriormente o material foi armazenada em recipientes fechados para a proteção de impurezas e umidade.

9.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL COMPLETO PARA BIOCARVÃO DE PECÍOLO DO EUCALIPTO

Para a avaliação da eficiência de adsorção do biocarvão feito a partir do pecíolo do eucalipto pré-modificado, foi aplicado um planejamento fatorial 2³ com ponto central em triplicata, visando a otimização das variáveis em estudo. Para a realização dos testes foram

utilizadas soluções sintéticas feitas de reagente com grau de pureza P.A. A solução foi caracterizada no LABDEA por meio de espectrofotômetro, sendo determinados $1,06 \text{ mg L}^{-1}$ de fósforo, $20,17 \text{ mg L}^{-1}$ de nitrato, $1,91 \text{ mg L}^{-1}$ de nitrito e $3,1 \text{ mg L}^{-1}$ de fluoreto.

A Tabela 28 apresenta as variáveis e os níveis em que foram estudadas e a tabela 29 apresenta a matriz do planejamento experimental.

Tabela 28 Níveis das variáveis do planejamento fatorial 2^3 para biocarvão pré-modificado

Símbolo	Variável	Nível baixo	Nível central (0)	Nível alto
		(-)	(0)	(+)
Mads B.(g)	Massa de adsorvente Biocarvão	0,2	1,1	2,0
Tcont (min)	Tempo de contato	60	120	180
pH	Potencial Hidrogeniônico	4	7	10

Tabela 29. Planejamento fatorial 2^3 para biocarvão pré-modificado com MgCl_2

N°	Mads B. (g)	Tcont (min)	pH
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

9.3 OTIMIZAÇÃO POR PLANEJAMENTO DOEHLERT DE DUAS VARIÁVEIS Nesta

etapa, um planejamento Doehlert para duas variáveis foi realizado. O planejamento foi desenvolvido visando a otimização da massa do biocarvão (Mads B.) e do tempo de contato (Tcont), pois foram as variáveis que apresentaram significância e interação entre si no sistema, após obtenção dos resultados do Planejamento Fatorial Completo. Para a aplicação da matriz de Doehlert, a variável pH foi fixada mantendo-se o valor de pH natural da solução em torno de $6,5 \pm 0,5$, enquanto a massa do bioadsorvente e o tempo foram variados. A matriz de Doehlert permite que as variáveis significativas sejam avaliadas de maneira mais criteriosa numa proporção 5 para 3 (5,3), ou seja, enquanto a massa foi avaliada em 5 níveis o tempo foi avaliado em 3 níveis. Nas análises estatísticas do planejamento fatorial a massa do bioadsorvente foi a variável que apresentou maior influência no sistema. Sendo assim, esta foi a variável selecionada para ser investigada em cinco níveis (1,1; 1,45; 1,8; 2,15 e 2,5 g) e o tempo de contato em três níveis (100, 150 e 200 min). Com base nestes dados foram calculados sete experimentos com repetição no ponto central, resultando no total de 9 ensaios apresentados na Tabela 30.

Para a otimização do sistema foram utilizados somente os analitos fósforo e fluoreto, assim como nas etapas subsequentes de precisão, robustez e estudos de isoterma, pois foram os elementos que apresentaram afinidade com o biocarvão alcançando percentuais de remoção superiores a 60% do analito na água.

Tabela 30. Planejamento para a matriz de Doehlert

Experimento	Variáveis codificadas		Variáveis reais	
	A	B	Mads B. (g)	Tcont (min)
1	0	0	1,8	150
2	1	0	2,5	150
3	0.5	0.866	2,15	200
4	-1	0	1,1	150
5	-0.5	-0.866	1,45	100
6	0.5	-0.866	2,15	100
7	-0.5	0.866	1,45	200
8	0	0	1,8	150
9	0	0	1,8	150

9.4 PRECISÃO DO PROCEDIMENTO

Para este estudo foi utilizado o procedimento geral apresentado na sessão 3 e 3.2, utilizando amostras sintéticas em pH 6,5, massa 2,5 g, e tempo de contato 179 minutos. Com estas condições foram feitas 10 replicatas para os valores de concentração de fósforo e fluoreto conforme a Tabela 31. A precisão foi testada com o desvio padrão relativo (RSD) das medidas utilizadas. Após o procedimento as amostras foram filtradas e armazenadas em recipiente para serem submetidas as análises de determinação dos analitos no equilíbrio.

Tabela 31. Precisão da medida de 10 replicatas para fósforo e fluoreto.

Experimento	Mads B. (g)	Tcont (min)	Fósforo (mg L ⁻¹)	Fluoreto (mg L ⁻¹)
1	2,5	179	1,13	3,19
2	2,5	179	1,13	3,19
3	2,5	179	1,13	3,19
4	2,5	179	1,13	3,19
5	2,5	179	1,13	3,19
6	2,5	179	1,13	3,19
7	2,5	179	1,13	3,19
8	2,5	179	1,13	3,19
9	2,5	179	1,13	3,19
10	2,5	179	1,13	3,19

9.5 ROBUSTEZ

Este estudo foi realizado com o objetivo de avaliar a robustez do procedimento proposto, verificando se este se mantém preciso ao realizar variações nos valores otimizados. Foi utilizado um planejamento fatorial 2², centrado nos valores nominais (massa e tempo de contato), com variações de $\pm 15\%$, mais o ponto central em triplicata para verificar o valor da curvatura. Os fatores e níveis utilizados no planejamento estão apresentados na Tabela 32 e a matriz gerada na Tabela 33.

Tabela 32. Níveis das variáveis do planejamento fatorial 2² da robustez

Símbolo	Variável	Nível baixo (-)	Nível central (0)	Nível alto (+)
Mads B. (g)	Massa de adsorvente Biochar	2,35	2,5	2,65
Tcont (min)	Tempo de contato	161	180	197

Tabela 33. Robustez do sistema

Amostra	Mads B. (g)	Tcont (min)
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+
5	0	0
6	0	0
7	0	0

9.6 ESTUDO FÍSICO-QUÍMICO DA ADSORÇÃO

Com o intuito de avaliar as interações que ocorreram no processo de biossorção do fósforo e do fluoreto com o biocarvão pré-tratado com MgCl₂, estudou-se o parâmetro físico-químico isotermas de adsorção.

9.6.1 Estudo das isotermas

Para a identificação do mecanismo do processo de sorção do biocarvão, as isotermas de Langmuir e Freundlich modelos típicos de taxa de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foram aplicados aos dados experimentais.

As isotermas foram realizadas em temperatura ambiente, onde foi utilizado o procedimento geral (Figura 7) utilizando erlemeyenrs contendo 250 mL de amostra de água sintética, pH da solução ($\pm 6,57$), 2,5 g do biocarvão e variando as concentrações dos analito. Para o fósforo as variações foram entre 0,5 e 5,0 mg. L⁻¹ e para o fluoreto entre 2,5 e 7,0 mg. L⁻¹ conforme apresentado na Tabela 34. As amostras foram agitadas a 125 rpm por 179

minutos. Ao término da agitação, as amostras foram filtradas, armazenadas para posterior determinação das concentrações de fósforo e fluoreto no equilíbrio.

Tabela 34. Concentração de fósforo e fluoretos utilizados nas isotermas de adsorção

Amostra	Concentração de fósforo (mg L ⁻¹)	Concentração de fluoreto (mg L ⁻¹)
1	0,5	2,5
2	1,0	3,0
3	1,5	3,5
4	2,0	4,0
5	2,5	4,5
6	3,0	5,0
7	3,5	5,5
8	4,0	6,0
9	4,5	6,5
10	5,0	7,0

10 RESULTADOS DO CAPÍTULO 4

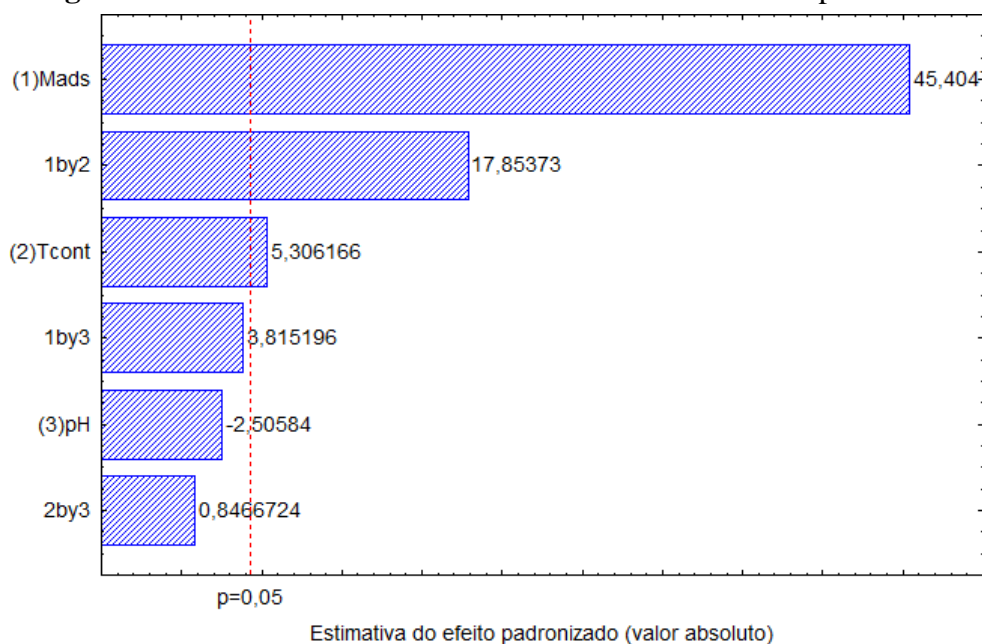
10.1.1 Planejamento Experimental

Com base nos valores das determinações das concentrações dos analitos no equilíbrio (em mgL⁻¹), foram calculados os percentuais de remoção apresentados na Tabela 35. Neste capítulo (4) foram utilizados os cálculos da resposta múltipla (MR) para a análise do comportamento das variáveis e dos analitos no sistema. Partindo destes dados, foram gerados o Diagrama de Pareto e a Análise de Variância (ANOVA) dispostos na figura 32 e na Tabela 36.

Tabela 35. Percentuais de remoção dos analitos aplicando o Planejamento fatorial 2^3 para Biocarvão pré-modificado com $MgCl_2$

Amostra	Mads B. (g)	Tcont (min)	pH	Conc. Eq. (%) nitrato	Conc. Eq. (%) nitrito	Conc. Eq. (%) Fósforo	Conc. Eq. (%) Fluoreto	MR
1	-	-	-	-0,5	9,4	17,48	6,86	2,1252
2	+	-	-	-10,1	3,1	53,40	58,82	2,8083
3	-	+	-	-0,7	1,6	6,80	5,23	1,3091
4	+	+	-	-12,5	11,5	65,05	70,59	3,9845
5	-	-	+	-1,4	0,5	7,77	5,88	1,5605
6	+	-	+	-10,6	0,0	56,31	62,09	3,1023
7	-	+	+	-0,5	0,5	5,83	5,23	1,3634
8	+	+	+	-13,5	5,2	67,96	71,90	3,7963
9	0	0	0	-5,8	1,6	40,78	44,44	2,4001
10	0	0	0	-5,3	2,6	36,89	40,20	2,5115
11	0	0	0	-5,3	2,6	33,98	40,85	2,4777

O gráfico de Pareto foi gerado visando o estudo da significância dos efeitos relacionados as variáveis estudadas, sendo estes verificados utilizando os valores de P (VIERIA, 1989). Analisando o gráfico da figura 33 foi possível observar que as variáveis Massa de bioadsorvente e Tempo de contato apresentaram significância no sistema e interação entre si. Já o pH não apresentou significância no sistema de adsorção nas condições estudadas.

Figura 33. Gráfico de Pareto de efeitos da MR do biocarvão pré-tratado.

Os resultados da ANOVA apresentados na Tabela 36 também indicaram que as variáveis massa e tempo de contato influenciaram de forma significativa sobre o sistema. Sendo assim, esses dados corroboram com as análises do Pareto do sistema, indicando que a significância ocorreu tanto de forma isolada quanto interativa entre as variáveis. Novamente a variável pH, não apresentou significância no sistema e nem interação com as demais variáveis. Adicionalmente, as análises estatísticas apresentaram baixo erro puro e não foi observada falta de ajuste.

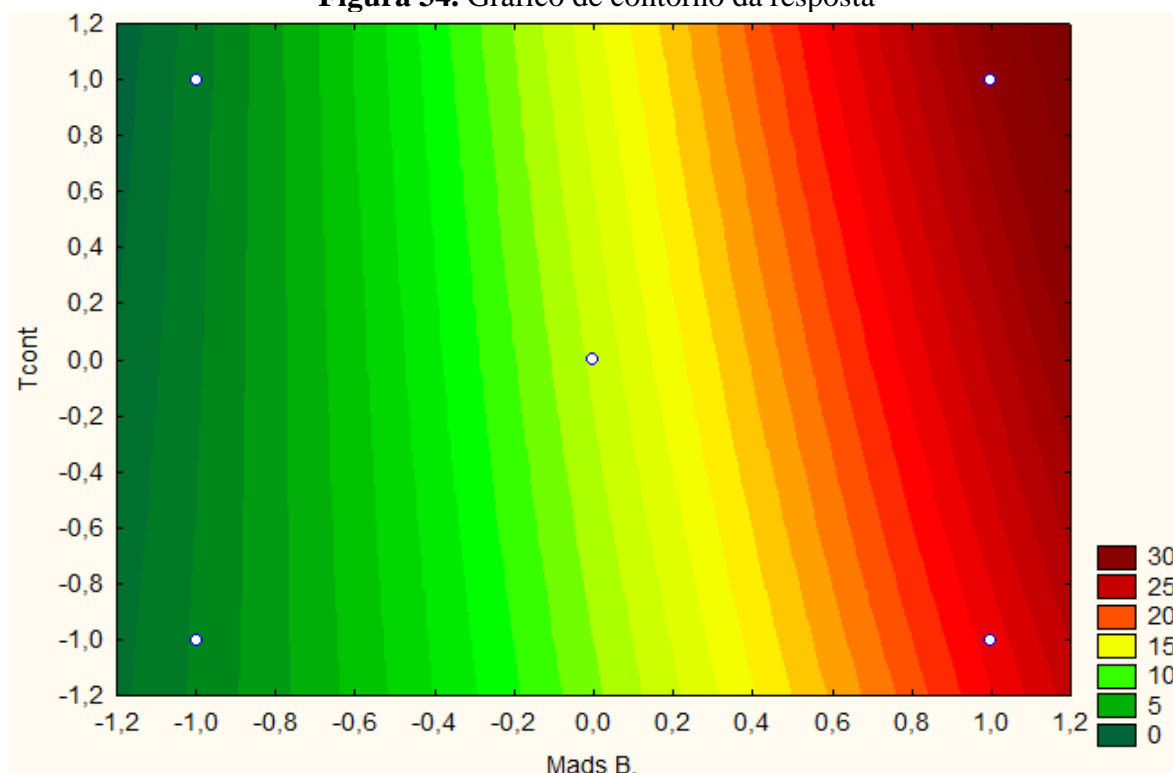
Tabela 36. Tabela de ANOVA da MR do planejamento experimental.

	SQ	gl	MQ	F	p
(1) Mads	6,721924	1	6,721924	2061,594	0,000485
(2) Tcont	0,091802	1	0,091802	28,155	0,033730
(3) pH	0,020474	1	0,020474	6,279	0,129120
1 - 2	1,039318	1	1,039318	318,756	0,003123
1 - 3	0,047460	1	0,047460	14,556	0,062346
2 - 3	0,002337	1	0,002337	0,717	0,486332
Falta de Ajuste	0,155644	1	0,077822	23,868	0,040213
Erro Puro	0,006521	2	0,003261		
SQ Total	8,085480	10			

SQ = soma quadrática, gl = grau de liberdade, MQ = média quadrática, valor P = nível de probabilidade

Ainda com base nos valores da MR, foi gerada a superfície de resposta do sistema representada na Figura 34. A superfície de resposta demonstrou que os valores estipulados para a massa de bioadsorvente e tempo de contato não estavam em condições ótimas. Sendo necessário o deslocamento dos valores dessas variáveis. Desta forma, optou-se por utilizar a matriz de Doehlert para efetuar o deslocamento dos valores das variáveis, tomando como valor mínimo os valores dos pontos centrais.

Figura 34. Gráfico de contorno da resposta



Com base na análise nos valores percentuais de remoção, foi realizada uma nova seleção dos analitos a serem estudados nessa etapa de otimização. Para esta seleção, considerou-se relevantes somente os analitos que apresentaram percentual de remoção significativo (acima de quanto $> 50\%$). Sendo assim, nessas condições experimentais, o biocarvão pré-tratado não foi considerado eficaz para a remoção dos analitos nitrato e nitrito presentes na água, pois estes apresentaram percentuais de remoção inferiores a 25% . Visando a economia de tempo e reagentes, optou-se por removê-los das etapas subsequentes dos experimentos, utilizando somente o fósforo e fluoretos que apresentaram eficácia de remoção superiores a 60% .

10.1.2 Otimização por Planejamento Doehlert de Duas Variáveis

Os resultados do planejamento fatorial mostraram que as variáveis nos níveis estudados precisavam de uma otimização final. Nesta etapa foi aplicado um planejamento Doehlert para a otimização da massa e do tempo na remoção do fósforo e do fluoreto na água.

Para a aplicação da matriz de Doehlert, a variável pH foi fixado mantendo o pH natural da solução $6,5 \pm 0,5$, enquanto a massa de bioadsorvente e o tempo de contato foram variados conforme apresentado na Tabela 37.

Tabela 37. Planejamento para a matriz de Doehlert

Experimento	Variáveis codificadas		Variáveis reais	
	A	B	Mads B. (g)	Tcont (min)
1	0	0	1,8	150
2	1	0	2,5	150
3	0.5	0.866	2,15	200
4	-1	0	1,1	150
5	-0.5	-0.866	1,45	100
6	0.5	-0.866	2,15	100
7	-0.5	0.866	1,45	200
8	0	0	1,8	150
9	0	0	1,8	150

Assim como nas etapas anteriores, após o planejamento da matriz de Doehlert foram feitos novos ensaios onde as soluções foram agitadas pelos tempos determinados no planejamento para cada experimento. Ao final de cada ensaio as amostras foram filtradas e armazenadas para a determinação das concentrações dos analitos no equilíbrio. Posteriormente foram calculados os percentuais de remoção e a MR do sistema apresentados na Tabela 38.

Tabela 38. Resultados obtidos da matriz de Doehlert para otimização do fósforo e fluoreto

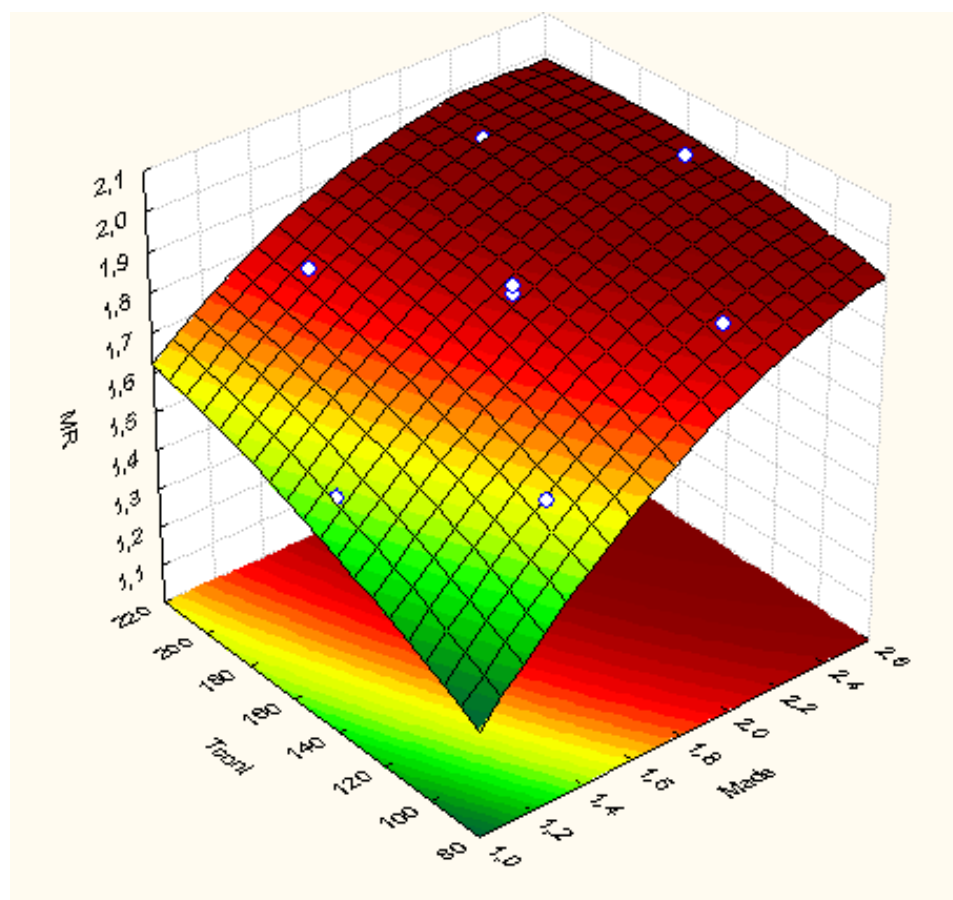
Experimento	Mads B. (g)	Tcont (min)	%	%	MR
			remoção Fósforo	remoção Fluoreto	
1	1,8	150	75,24	85,09	1,8590
2	2,5	150	78,64	92,86	2,0000
3	2,15	200	78,64	88,82	1,9565
4	1,1	150	63,11	73,29	1,5270
5	1,45	100	65,05	78,88	1,6200
6	2,15	100	73,79	87,27	1,8578
7	1,45	200	75,73	79,81	1,8104
8	1,8	150	73,79	85,40	1,8378
9	1,8	150	75,73	84,47	1,8605

Partindo dos valores encontrados para a MR dos analitos, aplicou-se o critério de Lagrange para se obter os respectivos máximos. Para o alcance dos pontos críticos ao longo do desenvolvimento dos experimentos, utilizou-se a aplicação deste critério, pois envolveram ferramentas com metodologia de superfície de resposta (FERREIRA, 2018). A equação 04, foi gerada por meio desta aplicação.

Equação 04.

$$MR=1,8524+0,2217*(Mads)+0,1445*(Tcont)-0,0445*(Mads)^2-0,0380*(Tcont)^2-0,0458*(Mads)*(Tcont)$$

A Figura 35, apresenta a superfície de resposta da matriz de Doehlert para otimização da remoção dos analitos fósforo e fluoreto em água. A Tabela 39 apresenta os valores críticos do sistema e a Tabela 40 os dados da ANOVA.

Figura 35. Superfície de Resposta para fósforo e fluoreto**Tabela 39.** Tabela de Valor Crítico da MR da matriz de Doehlert de fósforo e fluoreto.

Fator	Mínimo observado	Valor crítico	Máximo observado
Mads	1,1000	2,5683	2,5000
Tcont	100,000	178,8463	200,0000

Tabela 40. Tabela de ANOVA da MR da matriz de Doehlert de fósforo e fluoreto.

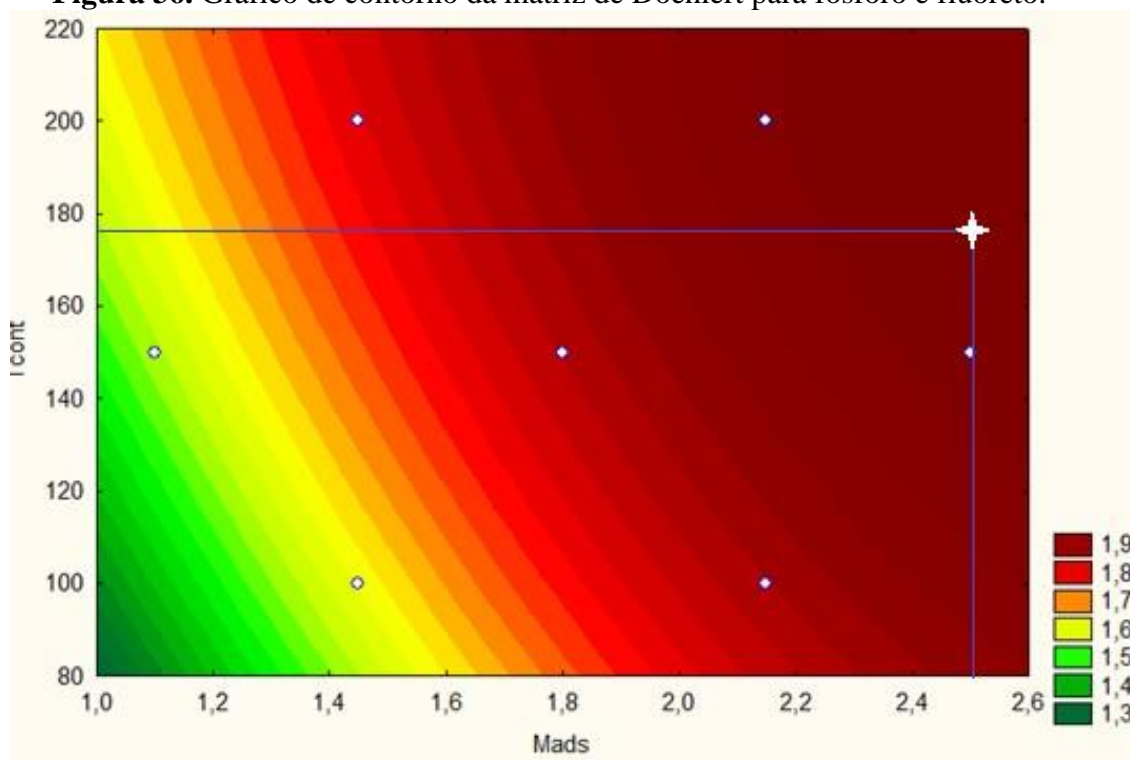
	SQ	gl	MQ	F	p
(1) Mads (L)	0,147410	1	0,147410	910,5266	0,001096
Mads (Q)	0,009490	1	0,009490	58,6201	0,016635
(2) Tcont (L)	0,020888	1	0,020888	129,0193	0,007662
Tcont (Q)	0,000772	1	0,000772	4,7696	0,160618
1 - 2	0,002101	1	0,002101	12,9771	0,069160
Falta de Ajuste	0,001320	1	0,001320	8,1517	0,103903
Erro Puro	0,000324	2	0,000162		
SQ Total	0,181604	8			

SQ = soma quadrática, gl = grau de liberdade, MQ = média quadrática, valor P = nível de probabilidade

Com base nos dados da ANOVA, o modelo foi validado considerando que não foi observada falta de ajuste, foram obtidos baixos erro puro e resíduo, regressão significativa e o coeficiente de determinação R próximo a 1 (0,99095).

Referente ao valor crítico o valor máximo dado pelo programa se apresentava fora do domínio experimental, porém próximo a condição do nível superior estudado. Desta forma, optou-se por adotar o valor máximo observado, uma vez que a resposta se encontra dentro da região do máximo como é possível observar na área sinalizada no gráfico de contorno da Figura 36 (em formato de estrela na cor branca), que representa o ponto da condição otimizada adotada nas etapas seguintes: massa de bioadsorvente de 2,5 g e tempo de contato de 179 minutos.

Figura 36. Gráfico de contorno da matriz de Doehlert para fósforo e fluoreto.



10.1.3 Precisão do Procedimento

Para este estudo foi utilizado o procedimento geral (Figura 11), utilizando amostras sintéticas com as condições otimizadas do processo de adsorção na anterior: pH 6,5, massa 2,5 g, e tempo de contato 179 minutos. Com essas condições foram feitas 10 replicatas para os valores de concentração de nitrato e fósforo. A precisão foi testada com o desvio padrão relativo (RSD) das medidas utilizadas. A Tabela 41 apresenta os resultados do processo.

Tabela 41. Precisão da medida de 10 replicatas para fósforo e fluoreto.

Experimento	Mads B. (g)	Tcont (min)	% de remoção Fósforo	% de remoção Fluoreto
1	2,5	179	69,81	93,10
2	2,5	179	69,81	93,10
3	2,5	179	72,64	93,42
4	2,5	179	69,81	93,10
5	2,5	179	69,81	93,10
6	2,5	179	76,42	94,36
7	2,5	179	73,58	93,42
8	2,5	179	73,58	93,42
9	2,5	179	69,81	92,79
10	2,5	179	76,42	92,79
Média			72,17	93,26
Desv. Pad.			2,75	0,45
RDS (%)			3,81	0,48

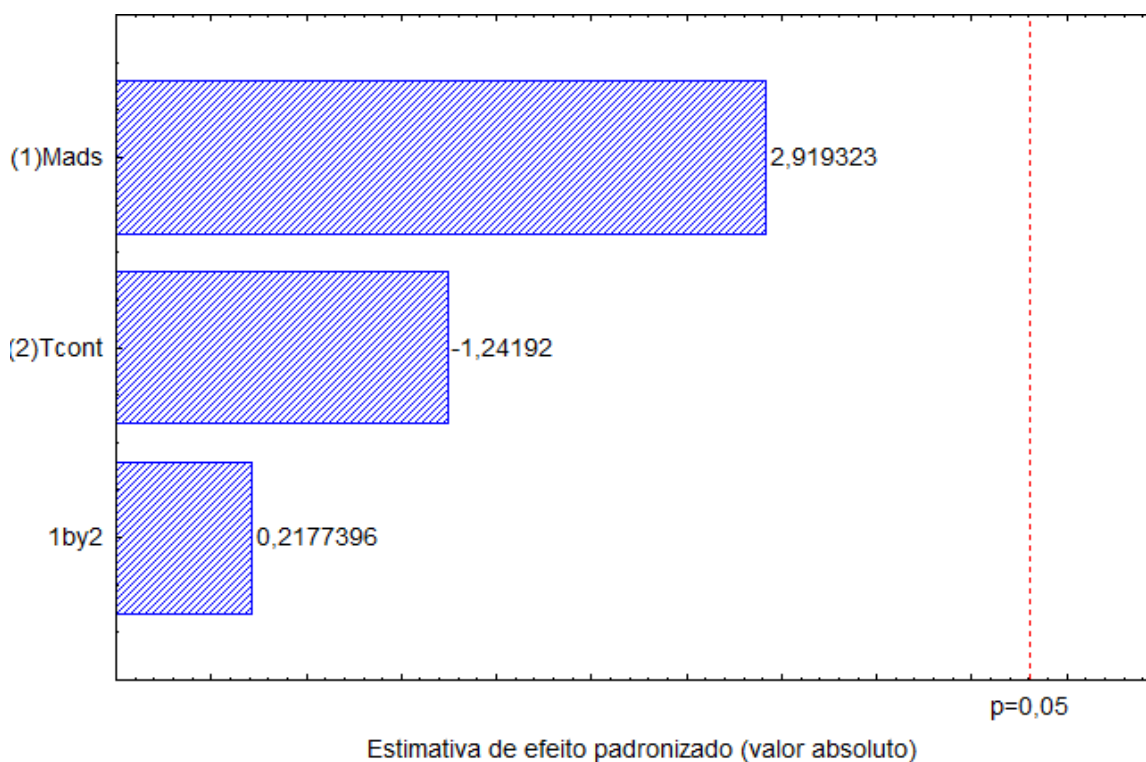
A análise dos resultados das 10 replicatas indicaram que o procedimento proposto apresentou boa exatidão e precisão, pois os valores encontrados para o RSD foram $< 5\%$ para ambos os analitos.

10.1.4 Efeitos da Robustez do Sistema

Este estudo foi realizado com o objetivo de avaliar o comportamento dos fatores, verificando se este se mantém preciso ao realizar pequenas variações nas condições otimizadas (FERREIRA, 2018). A robustez foi avaliada por meio de um planejamento fatorial 2^2 , centrado nos valores nominais (pH, massa e tempo de contato), com variações de $\pm 10\%$ para o tempo e $\pm 15\%$ para a massa, mais o ponto central em triplicata para verificar o valor da curvatura. As condições experimentais, a matriz gerada e os valores percentuais de remoção estão apresentadas nas tabelas 42. A Figura 37 exhibe o gráfico de Pareto para a Robustez do sistema.

Tabela 42. Robustez do sistema

N°	Massa B. (g)	Tempo (min)	% de remoção Fósforo	% de remoção Fluoreto	MR
1	2,25	161,1	67,92	92,16	1,8689
2	2,75	161,1	71,70	94,36	1,9416
3	2,25	196,9	66,98	91,54	1,8499
4	2,75	196,9	70,75	94,04	1,9259
5	2,5	179	73,58	93,10	1,9530
6	2,5	179	73,58	92,79	1,9496
7	2,5	179	72,64	92,79	1,9373

Figura 37. Gráfico de Pareto de efeitos do biocarvão pré-tratado para MR da Robustez de fósforo e fluoreto

Analisando o gráfico de Pareto da robustez é possível observar que não há significância estatística para as variáveis estudadas, apresentando o valor $p < 0,05$. O resultado do Pareto indica que o procedimento proposto é robusto para variações de $\pm 10\%$ para o tempo e $\pm 15\%$ para a massa, demonstrando que estas variações não causarão perdas de eficiência, precisão e exatidão do procedimento proposto.

10.1.5 Isotermas de Adsorção

Tendo como base as condições otimizadas (massa de biocarvão 2,5 g, tempo de contato 179 minutos e pH 6,5) foram realizados os estudos das isotermas a temperatura ambiente, utilizando o procedimento geral (Figura 11) variando as concentrações de fósforo ($0,5$ a $4,5$ mg L^{-1}) e fluoreto (de $2,5$ a $8,0$ mg L^{-1}) nas amostras, de acordo com os dados apresentados na Tabela 27.

Isotermas de Langmuir – a Figura 38 e 39 apresentam as isotermas construídas para o fósforo e fluoreto adsorvidos pelo biocarvão no sistema de adsorção, utilizando a relação q_e X C_e para representar os dados experimentais.

Figura 38. Gráfico de isoterma Langmuir de adsorção para fósforo

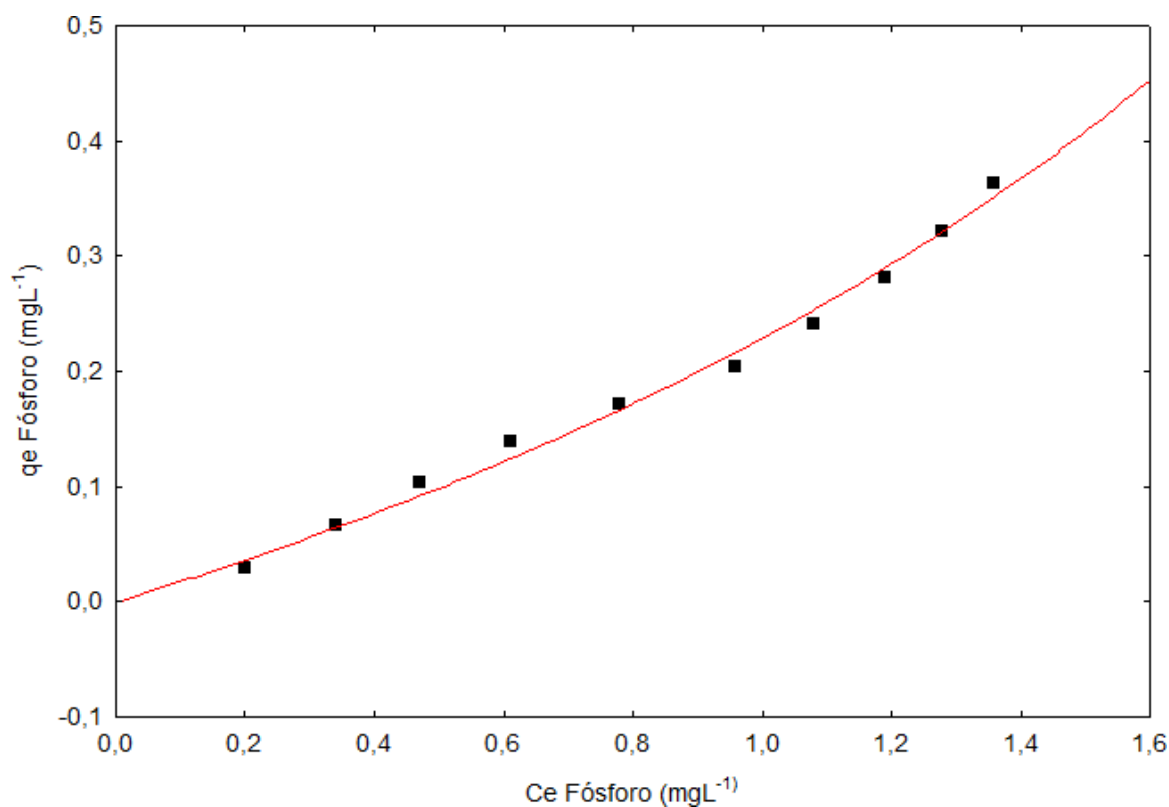
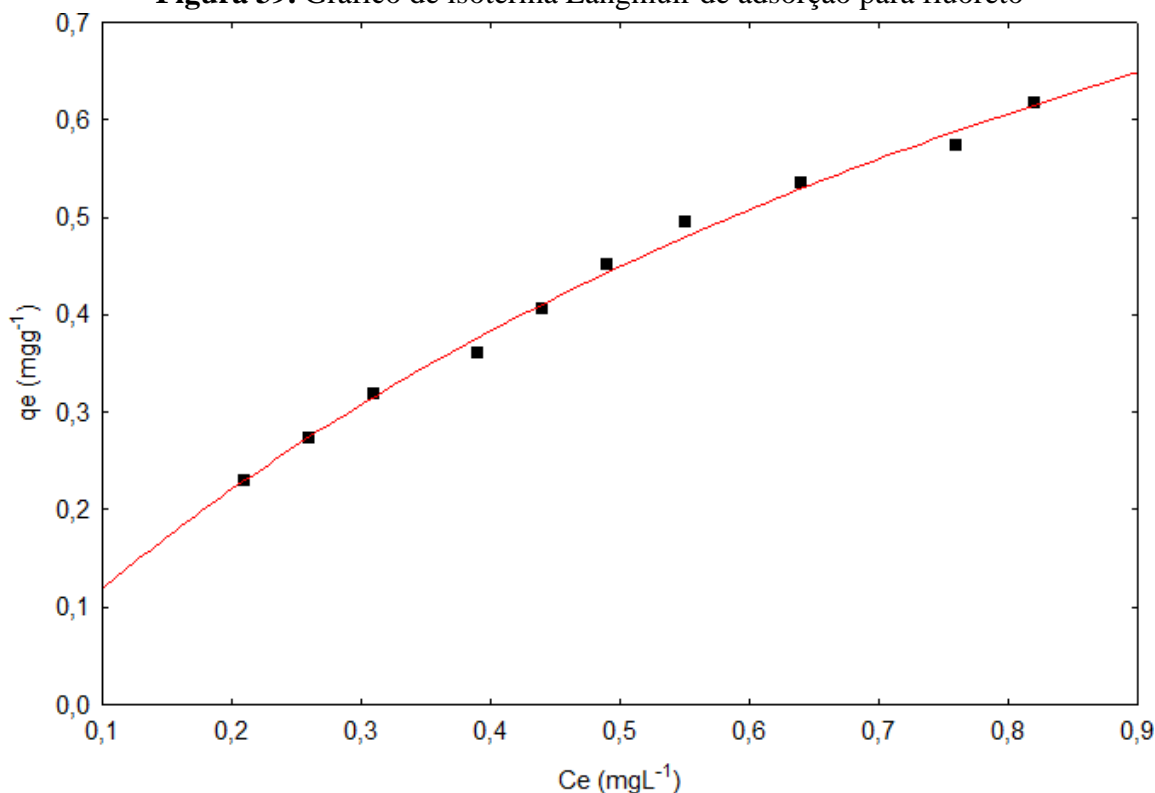


Figura 39. Gráfico de isoterma Langmuir de adsorção para fluoreto

Com base nos dados experimentais foram calculados os parâmetros K_L e b . A constante K_L é refere-se a energia envolvida na ligação entre o soluto e a superfície do biocarvão e b representa a máxima quantidade de soluto que pode ser adsorvida ao se completar a monocamada (NASCIMENTO et al., 2014). Estes parâmetros foram encontrados através dos coeficientes angulares e lineares das respectivamente curvas $q_e \times C_e$ para cada analito. Os valores obtidos para tais parâmetros foram calculados com o auxílio de um programa computacional Estatística 10.0 e estão expostos na Tabela 43.

Tabela 43: Valores dos parâmetros de Langmuir para Fósforo e Fluoreto

Analito	Parâmetro		
	K_L	b	R^2
Fósforo	0,3421	0,7733	0,9914
Fluoreto	0,2967	1,3022	0,9946

Isotermas de Freundlich – a Figura 40 e 41, exibem as isotermas obtidas para o fósforo e fluoreto adsorvidos pelo biocarvão no sistema utilizando a relação $\text{Log } q_e \times \text{Log } C_e$ para determinação dos parâmetros de Freundlich. Foram calculados também os parâmetros K_F que indica a capacidade de adsorção de um adsorvente em relação ao adsorvato e a constante $1/n$ relacionada com a intensidade da adsorção e heterogeneidade da superfície, calculadas a partir do coeficiente linear e angular das curvas linearizadas apresentadas na Tabela 44.

Figura 40. Gráfico de isoterma Freundlich de adsorção para fósforo.

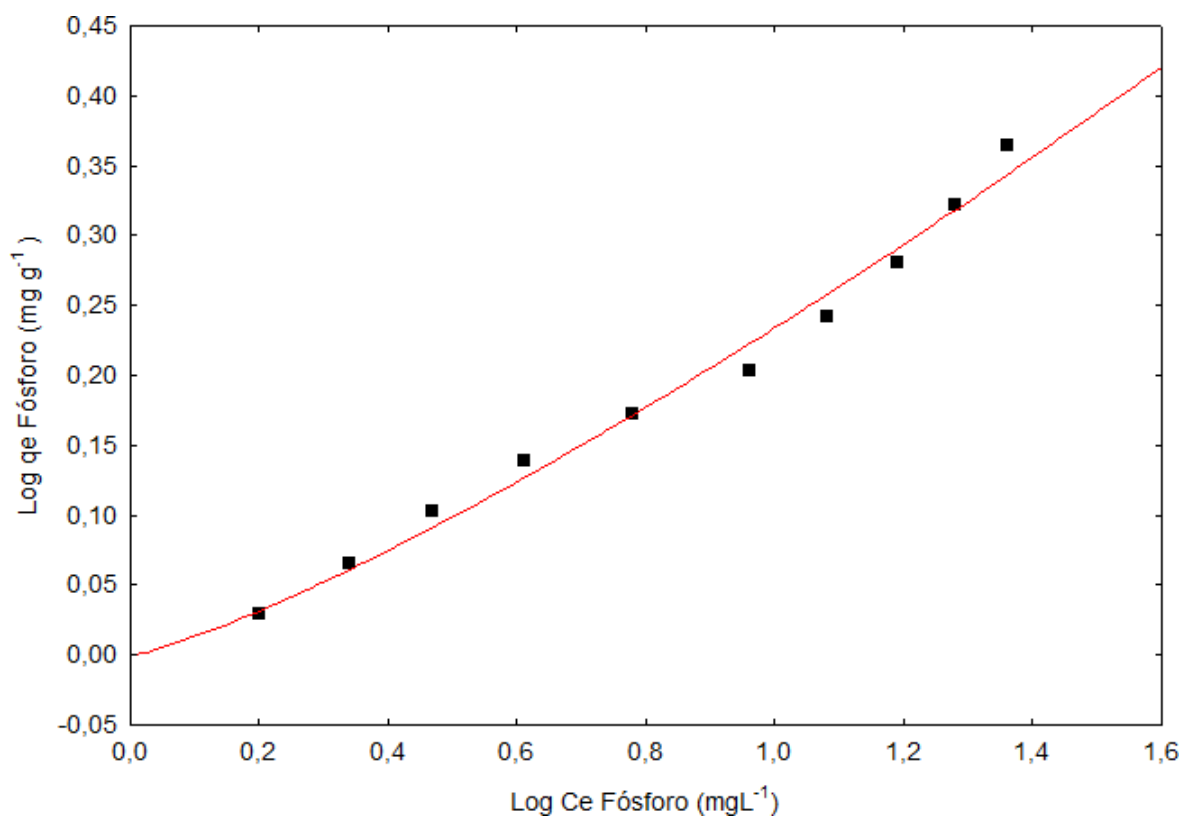
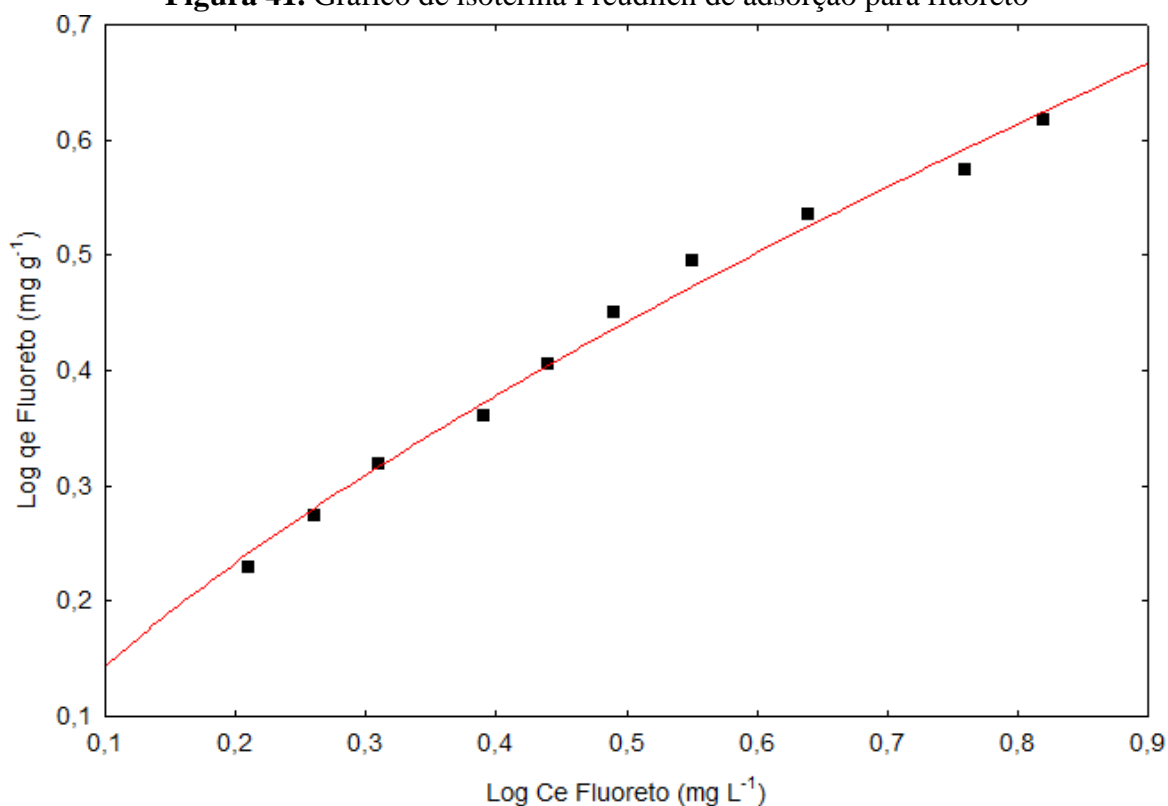


Figura 41. Gráfico de isoterma Freudlich de adsorção para fluoreto**Tabela 44.** Valores dos parâmetros de Freundlich para Fósforo e Fluoreto

Analito	Parâmetro		
	K_F (mol g ⁻¹)	1/n	R ²
Fósforo	1,37	0,3391	0,9934
Fluoreto	1,53	0,2826	0,9945

Observando os valores obtidos para $1/n$ para os dois analitos, verificou-se que ambos foram < 1 , indicando boa capacidade adsorptiva do pecíolo de eucalipto na forma de biocarvão, uma vez que valores entre 0 e 1 indicam que a adsorção é favorável. Já os valores de K_F indicam que o biocarvão possui boa capacidade de sorção e interações favoráveis entre o bioadsorvente e o adsorvato.

11 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DO CAPÍTULO 4

O bioadsorvente produzido a partir da calcinação do pecíolo do eucalipto pré-tratado com MgCl_2 a $350\text{ }^\circ\text{C}$ se mostrou eficaz na remoção de fósforo e fluoreto em água, alcançando percentuais de remoção superiores a 72 % e 90 %, respectivamente. Porém, para nitrito os percentuais de remoção foram pouco expressivos com o máximo de 13 % de remoção, enquanto para nitrato a percentual se mostrou negativo entre -0,5 % e -13,5 % (indicando liberação do analito no meio). Estudos realizados por outros autores com biomassas diversas na produção de bioadsorventes com propósito de remoção de múltiplos analitos, também apresentaram eficácia para uns elementos enquanto não obtiveram êxito para outros. Em um trabalho publicado por Hale et al. (2012), foram realizados estudos de sorção para fósforo-fosfato, amônia, e nitrato utilizando biochars feito a partir da casca do cacau e do sabugo de milho calcinados a $300\text{ }^\circ\text{C}$ e $350\text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente. Assim como o biocarvão de pecíolo do eucalipto utilizado neste estudo, os biochars de casca do cacau e do sabugo de milho foram eficientes na remoção do fósforo, enquanto não apresentaram eficiência na remoção do nitrato. O mesmo ocorreu nos experimentos realizados com Yin et. al (2018), que testaram biochar produzido a partir de palha de soja modificada com Mg, Al e MgAl para a remoção de amônio, fosfato e nitrato em águas eutróficas. Os resultados dos experimentos revelaram que a capacidade de sorção para fosfatos foi mais efetiva do que para nitratos. Segundo os autores essa diferença de remoção entre um analito e outro ocorre pelo fato destes elementos serem ânions e competirem entre si pelos sítios ativos do bioadsorvente.

Referente a liberação de nitrato no meio, situação similar ocorreu em um estudo publicado por Yao et al. (2012) onde testaram biochars diversos para a adsorção de nitrato, amônio e fosfatos, dentre eles os biochars feitos de bambu, casca de amendoim e bagaço de cana. Os resultados dos experimentos concluíram que os biochars pirolisados a uma temperatura inferior a $450\text{ }^\circ\text{C}$, não apresentaram capacidade de sorção para nitratos, sendo o oposto, apresentaram taxa de remoção negativa indicando liberação do elemento no meio. Porém, os biochars produzidos em temperaturas acima de $600\text{ }^\circ\text{C}$ apresentaram pequenas taxas de remoção variando de 0,12 % a 3,7 %, indicando que a temperatura utilizada na produção do biochar influencia diretamente na capacidade de sorção ou liberação do nutriente pelo biomaterial.

O efeito do uso de MgCl_2 sobre a capacidade de sorção do bioadsorvente também foi observado por outros autores. Segundo o Luo et al (2019) a modificação realizada pelo MgCl_2 acarretou a redução do teor de cinzas na produção do biochar, aumento da área superficial e

dilatação do diâmetro dos poros. Ainda segundo o autor, o $MgCl_2$ promoveu a remoção do fósforo e fluoretos da água, pois carregou positivamente a superfície do biochar potencializando as ligações químicas que ocorreram no processo de quimissorção.

Para o fluoreto os percentuais de remoção do biocarvão foram bastante significativos, apresentando capacidade de sorção superior a 90% do analito presente na água. Resultados similares foram alcançados em um estudo realizado por García- Sánchez et al. (2018), que utilizaram caule de rosas dopado com íons de alumínio ou lantânio para a remoção de íons fluoretos na água. Os autores reportaram percentual de remoção superior a 90 % do fluoreto em águas na faixa de pH de 6,5 e a 30 °C. As capacidades de remoção dos materiais foram bem similares, com vantagem para o biocarvão do pecíolo de eucalipto que alcançou tais resultados em um tempo bastante inferior em comparação ao bioadsorvente de caule de rosas, sendo 179 minutos e 48 horas respectivamente.

Os dados das isotermas revelaram que os modelos aplicados de Langmuir e Freundlich se ajustaram bem aos dados experimentais de adsorção do fluoreto, sendo o valor R^2 bem próximo a 1. Ademais, os modelos de isotermas de Freundlich apresentou melhor ajuste para os dados de adsorção de fósforo do que o modelo de Langmuir ($R^2 = 0,9914$ e $R^2 = 0,9934$ respectivamente) enquanto os dados das isotermas de fluoreto apresentou ajuste um pouco mais sensível com uma pequena variação entre os modelos de Langmuir e Freundlich ($R^2 = 0,9946$ e $R^2 = 0,9945$ respectivamente).

Analisando os gráficos das isotermas, percebe-se que as linhas de tendência indicam que os processos de adsorção se apresentaram favorável para fluoreto, o que indica que a massa do analito adsorvida por unidade de massa do bioadsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato. Já para o fósforo o gráfico da isoterma apresentou uma tendência um pouco mais linear, indicando que a massa de analito adsorvida por unidade de massa do bioadsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (Nascimento et al., 2014).

12 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A otimização multivariada das condições de operação do sistema de adsorção, permitiu uma avaliação estatística rápida do potencial adsorptivo do pecíolo do eucalipto utilizado nas formas *in natura*, modificado quimicamente com HCl e NaOH e biocarvão. O processo de otimização demonstrou a grande influência da dose da massa do bioadsorvente, bem como do tempo de contato no sistema. A variação de pH se mostrou pouco significativa no processo, o que foi uma surpresa, visto que diversos estudos na literatura reportam que esta é uma variável bastante influente em processos de remoção de substâncias na água.

O pecíolo *in natura* não apresentou eficácia para a remoção da maioria dos analitos em estudo, se mostrando ainda uma potencial fonte de contaminação de fósforo e nitrato no meio em condições específicas. Para o nitrato, a relação de liberação do nutriente no meio foi diretamente proporcional a massa de adsorvente utilizado, ou seja, quanto maior a dosagem da massa maior o percentual de liberação do analito. O fósforo apresentou comportamento inverso, onde na condição de massa máxima de adsorvente (2,5 g) e tempo de contato mínimo (60 minutos) alcançou percentual máximo de remoção de 93,02 %, enquanto as amostras com massa mínima (0,25 g) e tempo de contato máximo (180 minutos) liberaram percentuais de até 46,51 % do nutriente no meio (vide Tabela 4). Já para o nitrito e fluoreto os percentuais de remoção foram inexpressivos, o nitrito alcançou percentual de remoção máximo de 13,53 % nas condições de massa máxima (2,5 g) e tempo de contato máximo (180 min), enquanto o fluoreto alcançou percentual máximo de remoção nas condições de massa máxima e tempo de contato mínimo (60 min).

As modificações químicas realizadas na biomassa não se mostraram eficazes nas condições estudadas. Nos ensaios realizados com o pecíolo modificado com HCl a maioria dos analitos não apresentaram afinidade com a biomassa. Houve liberação de nitrato e fósforo alcançando percentuais de 33,73 % de nitrato no meio nas condições de massa máxima (2,5 g), tempo máximo de contato de (180 min) e pH 4. Para o fósforo os percentuais foram de 23,42 % nas condições de massa máxima (2,5 g), tempo máximo (180 min) e pH 10. O fluoreto apresentou taxa de remoção pouco significativa com percentual máximo de 3,02 % nas condições de massa mínima (0,25 g), tempo de contato máximo (180 min) e pH 4. O nitrito foi o único analito que demonstrou certa afinidade com a biomassa modificada com HCl, alcançando percentual máximo de remoção de 65,43 % do analito presente no meio, nas condições de massa máxima (2,5 g), tempo de contato máximo (180 min) e pH 4.

A modificação do pecíolo utilizando o NaOH se mostrou ainda menos eficaz, uma vez que nenhum dos analitos apresentou afinidade com a biomassa modificada. Houve remoção pouco significativa de nitrato, com percentual máximo de remoção de 6,53 % do analito no meio nas condições de massa máxima (2,5 g), tempo de contato mínimo (60 min) e pH 4. Ao passo que também houve liberação de 10,37 % do nutriente na água nas condições de massa média (1,1 g), tempo de contato médio (120 min) e pH 7. Para o nitrito o percentual máximo de remoção foi 36,06 % no ponto central, ou seja, massa 1,1 g, tempo de contato de 120 min e pH 7. O fósforo apresentou percentual de remoção máximo de 28,13 % com massa mínima (0,25 g), tempo de contato máximo (180 min) e pH 10. O fluoreto apresentou percentual máximo de 3,02 % nas condições de massa mínima (0,25 g), tempo de contato máximo (180 min) e pH 4. Estes dados evidenciam que a modificação química realizada na biomassa utilizando o NaOH e o HCl não conferiram potencial adsorptivo para o biomaterial nas condições estudadas.

Dentre todas as formas em que o pecíolo foi utilizado neste presente trabalho, o biocarvão pré-tratado com $MgCl_2$ foi o que apresentou maior eficiência na remoção dos analitos fósforo e fluoretos nas condições de massa 2,5 g, tempo de contato de 179 minutos e pH 6,5, alcançando percentuais de remoção dos analitos superiores a 72 % e 90 %, respectivamente. Para o nitrito o biocarvão apresentou baixa capacidade de sorção, com percentuais de remoção inferiores a 12 %. Já para nitrato apresentou baixo percentual de remoção ou liberação do analito no meio variando entre -0,5 % e -13,5 % (o sinal negativo indica taxa de remoção negativa, ou seja, liberação do analito no meio). Na literatura situações semelhantes foram reportadas sendo associadas a temperatura de pirólise do biomaterial ser inferior a 450 °C o que propicia a liberação de nutrientes da própria biomassa. Porém, faz-se necessários mais estudos para uma maior compreensão da aplicabilidade desse bioadsorvente, quando produzido em faixas de temperatura mais elevadas e em diferentes condições experimentais de adsorção.

Os testes de Precisão realizados indicaram que o procedimento proposto apresentou boa exatidão e precisão, com valores de RSD < 5 % para ambos os analitos. A robustez indicou que o procedimento proposto é robusto para variações de ± 10 % para o tempo e ± 15 % para a massa, demonstrando que pequenas variações não causarão perdas de eficiência, precisão e exatidão do procedimento proposto. Das isotermas os dados experimentais se ajustaram bem aos modelos de Langmuir e Freundlich, apresentando o valor de R^2 bem próximo a 1 para fósforo e fluoreto, sendo Langmuir $R^2 = 0,9914$ e $R^2 = 0,9934$ respectivamente e Freundlich $R^2 = 0,9946$ e $R^2 = 0,9945$ respectivamente.

Adicionalmente, dentre as vantagens da utilização do biocarvão como tratamento alternativo para remoção de N e/ou P das águas, destaca-se a possibilidade da reutilização do bioadsorvente carregado com os elementos na produção de fertilizantes, uma vez que este apresenta uma liberação lenta dos nutrientes adsorvidos promovendo fertilidade ao solo (YIN et al, 2018).

Este estudo também oferece uma solução para a redução de resíduos agroflorestais, auxiliando na diminuição de seus impactos ambientais adversos no meio ambiente, pois os resíduos utilizados estão disponíveis localmente de forma abundante, sendo economicamente viável a sua utilização para a remoção das concentrações de fósforo e fluoreto em soluções aquosas.

Sugestão para estudos futuros:

- Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios X (EDX) para o biocarvão antes e após o processo de adsorção, visando a caracterização morfológica;
- Análises de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para o estudo dos grupos funcionais presentes na biocarvão;
- Estudos de Brunauer, Emmett e Teller (BET) para a mensuração e classificação da porosidade do biocarvão;
- A aplicação do biocarvão em amostras reais de água que contenha concentrações de fósforo e/ou fluoreto. No estudo presente as amostras de águas naturais coletadas não possuíam concentrações significativas dos analitos de interesse. Portanto, optou-se por utilizar água sintética para a realização dos experimentos.

13 REFERÊNCIAS

- ABDOLALI, Atefeh et al. Application of a breakthrough biosorbent for removing heavy metals from synthetic and real wastewaters in a lab-scale continuous fixed-bed column. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 229, p.78-87, abr. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.016>.
- ABDELWAHAB O, Fouad YO, Amin NK, Mandor H. Kinetic and thermodynamic aspects of cadmium adsorption onto raw and activated guava (*Psidium guajava*) leaves. **Environ Prog Sustain Energy** 34(2):351–358, mai. 2015. Aiche. <https://doi-org.ez10.periodicos.capes.gov.br/10.1002/ep.11991>
- AGUIAR, T. R.; RASERA, K.; PARRON, L. M.; BRITO, A. G.; FERREIRA, M. T. Nutrient removal effectiveness by riparian buffer zones in rural temperate watersheds: The impact of no-till crops practices. **Agricultural Water Management**, [S. l.], v. 149, p. 74–80, 2015. DOI: 10.1016/j.agwat.2014.10.031. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.agwat.2014.10.031>.
- ALI, Mohammed Eid M.; ABDELSALAM, Hazem; AMMAR, Nabila S.; IBRAHIM, Hanan S.. Response surface methodology for optimization of the adsorption capability of ball-milled pomegranate peel for different pollutants. **Journal of Molecular Liquids**, [s.l.], v. 250, p.433-445, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2017.12.025>.
- ALI, Imran. The Quest for Active Carbon Adsorbent Substitutes: Inexpensive Adsorbents for Toxic Metal Ions Removal from Wastewater. **Separation & Purification Reviews**, [s.l.], v. 39, n. 3-4, p.95-171, 30 nov. 2010. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/15422119.2010.527802>
- ANASTOPOULOS, Ioannis et al. A review on waste-derived adsorbents from sugar industry for pollutant removal in water and wastewater. **Journal of Molecular Liquids**, [s.l.], v. 240, p.179-188, ago. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.063>.
- ANASTOPOULOS, Ioannis et al. A review on halloysite-based adsorbents to remove pollutants in water and wastewater. **Journal of Molecular Liquids**, [s.l.], v. 269, p.855-868, nov. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.104>.
- APHA, American Public Health Association. Standard methods for the examination of water and wastewater, 22a. ed., Washington: **American Public Health Association**, 2012.
- ARGUN, Mehmet Emin; DURSUN, Sukru; OZDEMIR, Celalettin; KARATAS, Mustafa. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 141, n. 1, p.77-85, 6 mar. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.095>
- ARAÚJO, N.C.; SCARPONI, G.H.C; CARVALHO, D.C. Utilização de coco in natura e modificado quimicamente como adsorvente alternativo para tratamento de efluente têxtil. **Revista Perquirere**. Patos de Minas, 14(2):178-193, maio/ago. 2017
- AHLUWALIA, S. S; GOYAL, D. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from waste water. **Bioresource Technology**. v.98, n.1, p.2243-2257, 2007.
- BHATNAGAR, Amit; SILLANPÄÄ, Mika; WITEK-KROWIAK, Anna. Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification – A review. **Chemical Engineering**

Journal, [s.l.], v. 270, p.244-271, jun. 2015. Elsevier BV.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.135>.

BELISÁRIO, M.; GALAZZI, R. M.; PIERO, P. B. D.; ZORZAL, P. B., RIBEIRO, A. V. F. N.; RIBEIRO, J. N. O emprego de resíduos naturais no tratamento de efluentes contaminados com fármacos poluentes. **Inter Science Place**, v. 2, n. 10, p. 1-13, 2009.

BHATNAGAR, Amit; KUMAR, Eva; SILLANPÄÄ, Mika. Fluoride removal from water by adsorption—A review. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 171, n. 3, p. 811-840, jul. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.028>.

BHAUMIK, Ria; MONDAL, Naba Kumar. Adsorption of fluoride from aqueous solution by a new low-cost adsorbent: thermally and chemically activated coconut fibre dust. **Clean Technologies and Environmental Policy**, [s.l.], v. 17, n. 8, p.2157-2172, 25 mar. 2015. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10098-015-0937-6>.

BOEYKENS, Susana P. et al. Eutrophication decrease: Phosphate adsorption processes in presence of nitrates. **Journal of Environmental Management**, [s.l.], v. 203, p.888-895, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.05.026>.

CAZETTA, A. L.; SOUZA, I. P. A. P.; BEDIN, C. K.; MARTINS, A. C.; SILVA, T. L.; ALEMIDA, V. C. Adsorption studies of methylene blue onto ZnCl₂ activated carbon produced from buriti shells (*Mauritia flexuosa* L.). **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 20, p. 4401–4407, 2014.

CHAUHAN, Amit Kumar; KATARIA, Navish; GARG, V. K. Green fabrication of ZnO nanoparticles using Eucalyptus spp. leaves extract and their application in wastewater remediation. **Chemosphere**, [S. l.], v. 247, p. 125803, 2020.

CHIO, Chia-pin; LIN, Ming-chao; LIAO, Chung-min. Low-cost farmed shrimp shells could remove arsenic from solutions kinetically. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 171, n. 1-3, p.859-864, nov. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.086>.

COMISSÃO EUROPEIA. Diretiva 2000/60/CE de 23 de outubro de 2000. **Jornal Oficial das Comunidades Europeias**, [S. l.], n. 7, p. 327/1-327/72, 2000.

DAS, Shaon Kumar; GHOSH, Goutam Kumar; AVASTHE, R. K.; SINHA, Kanchan. Compositional heterogeneity of different biochar: Effect of pyrolysis temperature and feedstocks. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 278, n. P2, p. 111501, 2021. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.111501. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111501>.

DAVEY, Andrew J.h.; BAILEY, Letitia; BEWES, Victoria; MUBAIWA, Arthur; HALL, Juliette; BURGESS, Christopher; DUNBAR, Michael J.; SMITH, Philip D.; RAMBOHUL, Justin. Water quality benefits from an advice-led approach to reducing water pollution from agriculture in England. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, [s.l.], v. 296, p. 106925, jul. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.agee.2020.106925>

DAWOOD, Sara; SEN, Tushar Kanti. Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism, and process design. **Water Research**, [s.l.], v. 46, n. 6, p.1933-1946, abr. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2012.01.009>.

DEYDIER, Eric; GUILLET, Richard; SHARROCK, Patrick. Beneficial use of meat and bone meal combustion residue: “an efficient low-cost material to remove lead from aqueous effluent”. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 101, n. 1, p.55-64, jul. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0304-3894\(03\)00137-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0304-3894(03)00137-7).

DEMIRBAS, Ayhan. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 157, n. 2-3, p. 220-229, set. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.024>.

ELSER, James J. Phosphorus: a limiting nutrient for humanity? Current Opinion In **Biotechnology**, [s.l.], v. 23, n. 6, p.833-838, dez. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.copbio.2012.03.001>.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. A Agricultura e o Desafio do Desenvolvimento Sustentável. **Comunicado Técnico 132**. Minas Gerais: 2005.

ESMAEILI, Hossein; FOROUTAN, Rauf. Adsorptive Behavior of Methylene Blue onto Sawdust of Sour Lemon, Date Palm, and Eucalyptus as Agricultural Wastes. **Journal Of Dispersion Science And Technology**, [s.l.], v. 40, n. 7, p.990-999, out. 2018. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/01932691.2018.1489828>.

EPA—Environmental Protection Agency, 2009. National primary drinking water regulations. In: Publication No. EPA816-F-09-0004. EPA—**Environmental Protection Agency**, Washington, DC, pp. P.6

ESTEVEZ, Francisco de Assis. Fundamentos de limnologia. 2. ed. Rio de Janeiro: **Interciência**, 2011. 826 p

FEIZI, Morteza; JALALI, Mohsen. Sorption of aquatic phosphorus onto native and chemically-modified plant residues: modeling the isotherm and kinetics of sorption process. **Desalination And Water Treatment**, [s.l.], v. 57, n. 7, p. 3085-3097, 21 nov. 2014. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2014.981226>.

FERREIRA, Adriana C.; COSTA, Antonio C.s.; KORN, Maria das G.a. Preliminary evaluation of the cadmium concentration in seawater of the Salvador City, Brazil. **Microchemical Journal**, [s.l.], v. 78, n. 1, p.77-83, set. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2004.03.014>

FERREIRA, Sérgio L. C.; DOS SANTOS, Walter N. L.; QUINTELLA, Cristina M.; NETO, Benício B.; BOSQUE-SENDRA, Juan M. Doehlert matrix: A chemometric tool for analytical chemistry - Review. **Talanta**, [S. l.], v. 63, n. 4, p. 1061–1067, 2004. [DOI: 10.1016/j.talanta.2004.01.015](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.01.015).

FERREIRA, Sergio L.c.; SILVA JUNIOR, Mario M.; FELIX, Caio S.a.; SILVA, Daniel L.f. da; SANTOS, Adilson S.; SANTOS NETO, João H.; SOUZA, Cheilane T. de; CRUZ JUNIOR, Raineldes A.; SOUZA, Anderson S. Multivariate optimization techniques in food analysis – A review. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 273, p.3-8, fev. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.11.114>.

FERREIRA, Sergio L.c.; LEMOS, Valfredo A.; CARVALHO, Vanessa S. de; SILVA, Erik G.p. da; QUEIROZ, Antonio F.s.; FELIX, Caio S.a.; SILVA, Daniel L.f. da; DOURADO, Gilson B.; OLIVEIRA, Rafael V. Multivariate optimization techniques in analytical chemistry - an overview. **Microchemical Journal**, [s.l.], v. 140, p.176-182, jul. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2018.04.002>.

GAI, Xiapu; WANG, Hongyuan; LIU, Jian; ZHAI, Limei; LIU, Shen; REN, Tianzhi; LIU, Hongbin. Effects of feedstock and pyrolysis temperature on biochar adsorption of ammonium and nitrate. **PLoS ONE**, [S. l.], v. 9, n. 12, p. 1–19, 2014. DOI: [10.1371/journal.pone.0113888](https://doi.org/10.1371/journal.pone.0113888)

GEBRETSADIK, Hirut; GEBREKIDAN, Abraha; DEMLIE, Libargachew. Removal of heavy metals from aqueous solutions using Eucalyptus Camaldulensis: An alternate low cost adsorbent. **Cogent Chemistry**, [s.l.], v. 6, n. 1, p.02-16, 23 jan. 2020. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/23312009.2020.1720892>.

GONG, R.M., DING, Y., Li, M., 2005. Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution. **Dyes Pigment** 64, 187–192.

GOLIE, Wondalem Misganaw; UPADHYAYULA, Sreedevi. An investigation on biosorption of nitrate from water by chitosan based organic-inorganic hybrid biocomposites. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 97, p.489-502, abr. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.01.066>.

HALE, S. E.; ALLING, V.; MARTINSEN, V.; MULDER, J.; BREEDVELD, G. D.; CORNELISSEN, G. The sorption and desorption of phosphate-P, ammonium-N and nitrate-N in cacao shell and corn cob biochars. **Chemosphere**, [S. l.], v. 91, n. 11, p. 1612–1619, 2013. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.12.057. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.12.057>.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento da água**. Campinas, SP: Editora Átomo, 3ª edição. 2010. 498p.

LI, Hongqing; ZHAO, Yaoyang; ZHENG, Fei. The framework of an agricultural land-use decision support system based on ecological environmental constraints. **Science of The Total Environment**, [s.l.], v. 717, p. 137-149, maio 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137149>.

LIU, Bohan; NAN, Jun; ZU, Xuehui; ZHANG, Xinhui; HUANG, Wanyi; WANG, Wei. La-based-adsorbents for efficient biological phosphorus treatment of wastewater: Synergistically strengthen of chemical and biological removal. **Chemosphere**, [S. l.], v. 255, p. 127010, 2020. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127010>.

LIU, Yun et al. Removal of high-concentration phosphate by calcite: Effect of sulfate and pH. **Desalination**, [s.l.], v. 289, p.66-71, mar. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2012.01.011>.

7HOSSEINI, SS; MAHVI, AH. Freezing process - a new approach to removing nitrate from drinking water. **Desalination and Water Treatment**, [S.L.], v.130, n. 12, p. 109-116, 2018. DOI:10.5004 / dwt.2018.22963.

IGHALO, Joshua O.; ADENIYI, Adewale George. A mini review of the morphological properties of biosorbents derived from plant leaves. **SN Applied Sciences**, [S. l.], v. 2, n. 3, p. 1–16, 2020. DOI: 10.1007/s42452-020-2335-x. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2335-x>.

INYANG, M.; GAO, B.; YAO, Y.; XUE, Y.; ZIMMERMAN, Andrew; PULLAMMANAPPALLIL, Pratap; CAO, Xinde. Removal of heavy metals from aqueous

solution by biochars derived from anaerobical lydigested biomass. **Bioresource Technology**, v.110, n.1, p.50-56, abr. 2012.

GARCÍA-SÁNCHEZ, J. J.; SOLACHE-RÍOS, M.; VENTURA-CRUZ, S.; MARTÍNEZ-MIRANDA, V.; TEUTLI-SEQUEIRA, A. Fluoride removal behavior by aluminum-and lanthanum-doped bioadsorbents. **Desalination and Water Treatment**, [S. l.], v. 118, n. November 2020, p. 274–280, 2018. DOI: 10.5004/dwt.2018.22621.

GUIMARÃES NETO, José Osmar Andrade; LUZ, Lafayette Dantas; AGUIAR JUNIOR, Terencio Rebello. Effects of an aluminum-based chemical remediator on the cyanobacteria population: a study in the northeast of Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, [S. l.], v. 191, n. 12, 2019. DOI: [10.1007/s10661-019-7926-x](https://doi.org/10.1007/s10661-019-7926-x).

JAGRUTI, N., SANDIP, D., MAIND. AND SATISH, A. (2015). Biosorption of Lead (II) and Chromium (VI) Onto Tarminalia Catappa L. Leaves: A Comparative Evaluation. **J. Appli. Chem.**, 4 (6); 1700-1715.

KUMARI, Roshni et al. Eucalyptus leaf powder as an efficient scavenger for Congo red from water: Comprehensive batch and column investigation. **Separation Science and Technology**, [s.l.], p.1-13, 26 set. 2019. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/01496395.2019.1670208>.

KHORAMZADEH, E.; NASERNEJAD, B.; HALLADJ, R. Mercury biosorption from aqueous solutions by Sugarcane Bagasse. **Journal of The Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s.l.], v. 44, n. 2, p.266-269, mar. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2012.09.004>.

MAJED, Nehreen; LI, Yueyun; GU, April Z. Advances in techniques for phosphorus analysis in biological sources. **Current Opinion in Biotechnology**, [s.l.], v. 23, n. 6, p.852-859, dez. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.copbio.2012.06.002>.

MAHDY, Ahmed M.; SALEM, Mohamed Z. M.; ALI, Asmaa M.; ALI, Hayssam M. Optimum Operating Conditions for the Removal of Phosphate from Water Using of Wood-Branch Nanoparticles from Eucalyptus camaldulensis. **Materials**, [S. l.], v. 13, n. 8, p. 1851, 2020. DOI: [10.3390/ma13081851](https://doi.org/10.3390/ma13081851)

MURETH, Risala; MACHUNDA, Revocatus; NJAU, Karoli N.; DODOO-ARHIN, David. Assessment of fluoride removal in a batch electrocoagulation process: A case study in the Mount Meru Enclave. **Scientific African**, [S. l.], v. 12, p. e00737, 2021. DOI: 10.1016/j.sciaf. 2021.e00737. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2021.e00737>.

JACOB-LOPES, Eduardo; MARONEZE, Mariana Manzoni; ZEPKA, Leila Queiroz; VIEIRA, Juliana Guerra; QUEIROZ, Maria Isabel. A tecnologia de remoção de fósforo: gerenciamento do elemento em resíduos industriais. Ambiente e Agua - An Interdisciplinary **Journal of Applied Science**, [s.l.], v. 9, n. 3, p.445-458, 1 set. 2014. Instituto de Pesquisas Ambientais em Bacias Hidrograficas (IPABHi). <http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.1403>.

LUO, Ling et al. The characterization of biochars derived from rice straw and swine manure, and their potential and risk in N and P removal from water. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 245, n. January, p. 1–7, 2019. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.05.072. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.072>.

- MADALA, Suguna; VEERA, Mudumala; REDDY, Narayana; VUDAGANDLA, Sreenivasulu. Modi fi ed leaf biomass for Pb (II) removal from aqueous solution : Application of response surface methodology. **Ecological Engineering**, [S. l.], v. 83, p. 218–226, 2015. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2015.06.025. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.06.025>.
- MAHDY, Ahmed M.; SALEM, Mohamed Z. M.; ALI, Asmaa M.; ALI, Hayssam M. Optimum operating conditions for the removal of phosphate from water using of wood-branch nanoparticles from eucalyptus camaldulensis. **Materials**, [S. l.], v. 13, n. 8, 2020. DOI: 10.3390/MA13081851.
- MALAN, Julie-ann C.; FLINT, Nicole; JACKSON, Emma L.; IRVING, Andrew D.; SWAIN, Dave L. Offstream watering points for cattle: protecting riparian ecosystems and improving water quality?. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, [s.l.], v. 256, p. 144-152, mar. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.agee.2018.01.013>.
- MOHAN, Dinesh; PITTMAN JUNIOR, Charles U. Activated carbons and low-cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 137, n. 2, p.762-811, 21 set. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.060>.
- MUKHOPADHYAY, S.; FANGUEIRO, R. Physical Modification of Natural Fibers and Thermoplastic Films for Composites — A Review. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, [s.l.], v. 22, n. 2, p.135-162, mar. 2009. SAGE Publications. <http://dx.doi.org/10.1177/0892705708091860>.
- NODEH, HAMID RASHIDI ET AL. Enhanced removal of phosphate and nitrate ions from aqueous media using nanosized lanthanum hydrous doped on magnetic graphene nanocomposite. **Journal of Environmental Management**, [s.l.], v. 197, p.265-274, jul. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.004>.
- OMS, 2008. Diretrizes para a qualidade da água potável: incorporando o primeiro e o segundo aditivos à terceira edição, vol. 1 (2008) (Recomendações).
- ONEMA. Agricultural practices and nitrates in aquatic environments. [S. l.], p. 16, 2014. Disponível em: <https://www.eaufrance.fr/publications/agricultural-practices-and-nitrates-aquatic-environments-2010-2011>.
- OGATA, Fumihiko; IMAI, Daisuke; KAWASAKI, Naohito. Adsorption of nitrate and nitrite ions onto carbonaceous material produced from soybean in a binary solution system. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], v. 3, n. 1, p.155-161, mar. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2014.11.025>.
- OKI, Taikan; SHINJIRO, Kanae. Global Hydrological Cycles and Freshwater Resources. **Science**, [S. l.], n. August, p. 1068–1073, 2006.
- OGUZ, Ensar; GÜRSES, Ahmet; CANPOLAT, Nurtaç. Removal of phosphate from wastewaters. **Cement and Concrete Research**, [s.l.], v. 33, n. 8, p.1109-1112, ago. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0008-8846\(03\)00016-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0008-8846(03)00016-4).
- OOI, JECKSIN et al. Assessment of fish scales waste as a low cost and eco-friendly adsorbent for removal of an azo dye: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 245, p.656-664, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.153>

- PAIVA, Ana Carolina da Encarnação; NASCIMENTO, Nathália; RODRIGUEZ, Daniel Andres; TOMASELLA, Javier; CARRIELLO, Felix; REZENDE, Fernanda Silva. Urban expansion and its impact on water security: the case of the paraíba do sul river basin, são paulo, brazil. **Science of The Total Environment**, [s.l.], v. 720, p. 137509, jun. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137509>.
- PANWAR, N. L.; PAWAR, Ashish; SALVI, B. L. Comprehensive review on production and utilization of biochar. **SN Applied Sciences**, [S. l.], v. 1, n. 2, p. 1–19, 2019. DOI: 10.1007/s42452-019-0172-6. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0172-6>.
- PARK, Yaewon; GORMAN, Christopher; FORD, Ericka. Lanthanum carbonate nanofibers for phosphorus removal from water. **Journal of Materials Science**, [s.l.], v. 55, n. 12, p.5008-5020, 6 jan. 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-019-04324-8>.
- PHILIPPI JR., A. Saneamento, saúde e ambiente: fundamentos para um desenvolvimento sustentável. São Paulo: **Manole**, 2005. 850 p.
- PORTO, M. F. A.; BRANCO, S. M.; LUCA, S. J. Caracterização da Qualidade da Água. In: PORTO, R. L. L.; BRANCO, S. M.; CLEARY, R. W. et al. **Hidrologia ambiental**. v.3. São Paulo: Edusp: Associação Brasileira de Recursos Hídricos, 1991.
- RITTMANN, B. E.; MAYER, B.; WESTERHOFF, P.; EDWARDS, M. Capturing the lost phosphorus. *Chemosphere*, v. 84, p. 846-853, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.02.001>.
- RODRIGUEZ, Jessica; PEREZ, Benita; NEBOT, Carolina; FALQUE, Elena; SIMAL-GANDARA, Jesus. Food production link to underground waters quality in A Limia river basin. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, [S. l.], v. 297, n. April, p. 106969, 2020. DOI: 10.1016/j.agee.2020.106969. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.agee.2020.106969>.
- RIBEIRO, A. V. F. N.; BELISÁRIO, M.; GALAZZI, R. M.; BALTHAZAR, D. C., PEREIRA, M. G.; RIBEIRO, J. N. Evaluation of two bioadsorbents for removing paracetamol from aqueous media. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 14, n. 6, p. 1-10, 2011.
- ROBLEDO-PERALTA, Adriana; GARCÍA-QUIÑONEZ, Linda Viviana; RODRÍGUEZ-BELTRÁN, René I.; REYNOSO-CUEVAS, Liliana. Zr-Based Biocomposite Materials as an Alternative for Fluoride Removal, Preparation and Characteristics. **Polymers**, [S. l.], v. 14, n. 8, 2022. DOI: 10.3390/polym14081575.
- RODRIGUEZ, Jessica; PEREZ, Benita; NEBOT, Carolina; FALQUE, Elena; SIMAL-GANDARA, Jesus. Food production link to underground waters quality in A Limia river basin. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, [S. l.], v. 297, n. April, p. 106969, 2020. DOI: 10.1016/j.agee.2020.106969. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.agee.2020.106969>.
- RUTHVEN, DOUGLAS M.- Principles of Adsorption and Adsorption Processes- **John Wiley e Sons** – New York, 1984.
- SAHINKAYA, Erkan; YURTSEVER, Adem; AKTAŞ, Özgür; UCAR, Deniz; WANG, Zhiwei. Sulfur-based autotrophic denitrification of drinking water using a membrane

bioreactor. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 268, p. 180–186, 2015. DOI: 10.1016/j.cej.2015.01.045.

SALLA, Larissa; ARRUDA, Gisele; MASSAROLLO, Ana Clara Daros; PANIS, Carolina; RIZZOTTO, Ketlyn Lucyani Olenka; ARANOME, Adriano Martin Felis; ESTEVAM, Marcelo; MELQUIADES, Fábio Luiz; FOLLADOR, Franciele Aní Caovilla. Electro-oxycoagulation Efficiency for the Treatment of Domestic Effluents. **Water, Air, and Soil Pollution**, [S. l.], v. 231, n. 9, 2020. DOI: [10.1007/s11270-020-04831-4](https://doi.org/10.1007/s11270-020-04831-4).

SEREGHETTI, Guilherme Côrrea. Biomassa inicial do híbrido *Eucalyptus urophylla* vs. *grandis* em diferentes espaçamentos. 2012. 51 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Bocatú, 2012.

SILVA, G. C. V. Avaliação crítica da qualidade das águas da bacia hidrográfica do Rio Joanes / Gildete Clarinda das Virgens Silva. - 2010.

SCHETTINO-JUNIOR, M. A.; FREITAS, J. C. C.; CUNHA, A. G.; EMMERICH, F. G. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. **Química Nova**, v. 30, p. 1663-1668, 2007

SRINIVASULU, D.; NAIDU, Grk; K., Pindi P. Evaluating the effectiveness of Tamarindus indica partially activated seed coat biomass in removing of nitrates from aqueous solutions. **Pollution**, [s.l.], v. 5, n. 1, p.123-133, jan. 2019. University of Tehran. <http://dx.doi.org/10.22059/poll.2018.259755.460>.

SUHAS; GUPTA, V. K.; CARROTT, P. J. M.; SINGH, Randhir; CHAUDHARY, Monika; KUSHWAHA, Sarita. Cellulose: A review as natural, modified and activated carbon adsorbent. *Bioresource Technology*, [S. l.], v. 216, p. 1066–1076, 2016. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.05.106. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.106>.

QIAO, Huanhuan et al. Adsorption of nitrate and phosphate from aqueous solution using amine cross-linked tea wastes. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 483, p.114-122, jul. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.147>

TEJADA-TOVAR, Candelaria; GONZALEZ-DELGADO, Angel Darío; VILLABONA-ORTIZ, Angel. Characterization of Residual Biomasses and Its Application for the Removal of Lead Ions from Aqueous Solution. **Applied Sciences**, [s.l.], v. 9, n. 21, p.06-14, 23 out. 2019. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/app921448>.

TUNDISI, J. G.; MATSMURA TUNDISI, T. **Limnologia**. São Paulo: Ed. Oficina de Textos, 2008.

VON SPERLING, Marcos. Introdução a qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Vol. 1, 3ª. Edição, **DESA, Ed. UFMG**, 2005.

YANG, H.; XU, Z.; FAN, M.; BLAND, A.; JUDKINS, R. Adsorbents for capturing Mercury in coal-fired boiler fluegas. **Journal of Hazardous Materials**. v.146, n.1, p.1-11, abr. 2007.

WANG, Qing; YANG, Zhiming. Industrial water pollution, water environment treatment, and health risks in China. *Environmental Pollution*, [S. l.], v. 218, p. 358–365, 2016. DOI: 10.1016/j.envpol.2016.07.011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2016.07.011>.

WANG, Zhanghong; GUO, Haiyan; SHEN, Fei; YANG, Gang; ZHANG, Yanzong; ZENG, Yongmei; WANG, Lilin; XIAO, Hong; DENG, Shihuai. Biochar produced from oak sawdust by Lanthanum (La)-involved pyrolysis for adsorption of ammonium (NH₄⁺), nitrate (NO₃⁻), and phosphate (PO₄³⁻). **Chemosphere**, [S. l.], v. 119, p. 646–653, 2015. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.07.084. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.07.084>.

WALLACE, Ethan E.; CHAPPELL, Nick A. A statistical comparison of spatio-temporal surface moisture patterns beneath a semi-natural grassland and permanent pasture: From drought to saturation. **Hydrological Processes**, [S. l.], 2020. DOI: [10.1002/hyp.13774](https://doi.org/10.1002/hyp.13774).

YADAV, Deepak et al. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solution using rice husk and fruit juice residue. **Process Safety and Environmental Protection**, [s.l.], v. 94, p.402-409, mar. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2014.09.005>.

YIN, Qianqian; WANG, Ruikun; ZHAO, Zhenghui. Application of Mg–Al-modified biochar for simultaneous removal of ammonium, nitrate, and phosphate from eutrophic water. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 176, p. 230–240, 2018. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.12.117. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.117>.

YAO, Ying; GAO, Bin; ZHANG, Ming; INYANG, Mandu; ZIMMERMAN, Andrew R. Effect of biochar amendment on sorption and leaching of nitrate, ammonium, and phosphate in a sandy soil. **Chemosphere**, [S.L.], v. 89, n. 11, p. 1467-1471, nov. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.06.002>.

ZOLKEFLI, Nurhasliza; SHARUDDIN, Siti Suhailah; YUSOFF, Mohd Zulkhairi Mohd; HASSAN, Mohd Ali; MAEDA, Toshinari; RAMLI, Norhayati. A review of current and emerging approaches for water pollution monitoring. **Water (Switzerland)**, [S. l.], v. 12, n. 12, p. 1–30, 2020. DOI: [10.3390/w12123417](https://doi.org/10.3390/w12123417).