

Uso do Biochar Produzido a partir da Fibra do Coco para Remoção de Íons Pb^{2+} em Meio Aquoso

Use of Biochar Produced from Coconut Fiber for Removal of Pb^{2+} ions in Aqueous Medium

Monique B. Oliveira, Edmar I. Melo, Kátia R. A. Belaz,
Bruno E. S. Costa, Gabriella A. P. Barbosa & Luciana M.
Coelho

A eficiência do biochar da fibra de coco foi investigada para remover íons Pb^{2+} em amostras de água. O biochar (10 mg) obtido por pirólise a $300^{\circ}C$ e granulometria $<150\mu m$ indicou condições favoráveis para adsorção em pH 5,0, alcançando remoção superior a 90%. O equilíbrio foi estabelecido com 60 min, sendo que os resultados experimentais se adequaram a cinética de pseudo-primeira ordem. Isotermas de *Langmuir e Freundlich* foram testadas obtendo-se $R^2 > 0,99$, indicando que a de adsorção não pode ser explicado apenas por um mecanismo. O biochar da fibra de coco apresentou potencial para remoção de íons Pb^{2+} com capacidade máxima adsortiva de $15,09\text{ mg g}^{-1}$.

Palavras-chave: *biochar; coco; chumbo.*

The adsorption efficiency of coconut fiber biochar was investigated to remove Pb^{2+} ions in contaminated water samples. Biochar (10 mg) obtained by pyrolysis at $300^{\circ}C$ and particle size $<150\mu m$ indicated conditions developed for adsorption at pH 5.0, achieving removal greater than 90%. Equilibrium was established after 60 min, with pseudo-first order kinetics being the best fit to the experimental data. The Langmuir and Freundlich isotherms were tested with $R^2 > 0.99$, indicating that the adsorption mechanism cannot be explained by just one mechanism. Coconut fiber biochar showed potential for removing Pb^{2+} ions with a maximum adsorptive capacity of 15.09 mg g^{-1} .

Keywords: *biochar; coconut; lead.*

Introdução

A água é um recurso natural necessário ao desenvolvimento de várias atividades econômicas como agricultura, mineração, metalurgia e usinas hidrelétricas. No entanto, com o passar dos anos, a poluição do meio aquático tornou-se um problema global e um dos maiores desafios para a sociedade.^{1,2}

Entre os tipos de poluição da água, a causada por metais tóxicos é perigosa e gera grande preocupação. Os metais tóxicos contaminam a água naturalmente, como por deposição atmosférica e a erosão da matriz geológica, ou através de atividades humanas causadas por águas residuais industriais, esgotos, mineração, resíduos industriais e agroquímicos, situações essas que têm potencial para colocar em perigo a saúde pública, a flora e a fauna devido à sua capacidade de bioacumulação, e carcinogênica.³⁻⁵

Os metais tóxicos são elementos de ocorrência natural e podem ser definidos como espécies que apresentam massa específica superior a $5,00 \text{ g cm}^{-3}$, tais como o chumbo, cromo, mercúrio, cobalto, cádmio, níquel dentre outros.⁶ Alguns desses metais são micronutrientes essenciais ao metabolismo biológico, enquanto outros não são essenciais e possuem propriedades altamente tóxicas, como é o caso do chumbo. E mesmo aqueles considerados essenciais podem se tornar tóxicos quando encontrados em altas concentrações.³⁻⁵

O chumbo (Pb) é encontrado em determinados tipos de minerais principalmente na forma das espécies Pb^{2+} e Pb^{6+} . Segundo Sharm, *et al.*, (2021)³ o chumbo é um dos principais poluentes ambientais e é amplamente aplicado em diversos materiais, como na produção industrial bélica, em soldagem, baterias automotivas, corantes, inseticidas, na mineração, entre outros. Este metal não tem função fisiológica para animais vivos sendo altamente tóxico mesmo em níveis traço.^{1,6,7} A resolução CONAMA nº 357 determina que a quantidade máxima de chumbo total em água doce classe 1, é de $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Já para águas residuárias a resolução estipula a concentração total de chumbo de até $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, dos quais podem ser descartados em recursos hídricos.⁸

Portanto, é de grande importância detectar e remover os íons chumbo provenientes do meio aquático, incluindo

água potável e das águas residuais do ponto de vista sanitário, governamental e científico. Vários métodos são utilizados para a remoção do chumbo em soluções aquosas. Os métodos tradicionais incluem precipitação química, filtração, tecnologia de membrana e uso de adsorventes, como carvão ativado.^{3,9-11}

Diante da necessidade de desenvolver tecnologias para uma remediação limpa, econômica e sustentável, a adsorção é uma das tecnologias alternativas mais favoráveis por oferecer métodos de remediação simples, ecológicos e permite rápida remoção ou imobilização com baixo custo, além da capacidade de remover metais em baixas concentrações.¹¹⁻¹³

Existem vários materiais que se habilitam como adsorventes, sendo os principais o carvão ativado, alumina, argila e resinas orgânicas disponíveis comercialmente. Com o crescente interesse no uso de materiais adsorventes mais acessíveis, o biochar é um bioadsorvente com alta capacidade de adsorção de metais devido à sua natureza porosa, rica em carbono, estruturas aromáticas e grupos funcionais. O biochar é obtido por pirólise ($300\text{-}700^\circ\text{C}$) de diversas fontes de biomassa, geralmente sob condições isentas ou limitadas de oxigênio.¹¹⁻¹⁴

Considerando a diversidade e a grande quantidade de biomassa disponível em todo o Brasil, a tecnologia do biochar obtido da fibra de coco se mostra econômica e ambientalmente atrativa. A fibra do coco é um resíduo lignocelulósico rico em matéria orgânica e apresenta propriedades estruturais com potencial adsorvente para remoção de íons de metais tóxicos, como Pb^{2+} em águas contaminadas.¹¹

Em relação a produtividade de coco, o Brasil ocupa o primeiro lugar com $11.630 \text{ nozes ha}^{-1}$. Logo, os resíduos de casca de coco são materiais atrativos não só pelo baixo custo, mas também porque são recursos facilmente disponíveis, acessíveis, naturais e renováveis. Que podem auxiliar na remediação de metais tóxicos na água.^{15,16}

Como uma solução ecologicamente correta para promover a gestão e utilização sustentável destes resíduos agrícolas, contribuindo para a proteção ambiental e trazendo algum valor econômico aos resíduos, este estudo avaliou a conversão de fibra de coco em biochar com o objetivo de remediação de águas contaminadas com Pb^{2+} .

Metodologia

REAGENTES E MATERIAIS

Solução estoque de Pb^{2+} 100 mg L^{-1} (Specsol) foi preparada com água deionizada, obtida através do sistema Ultrapure Water (Merck, Millipore). O pH das amostras foram controlados através do uso das soluções de HNO_3 (Dinâmica) e NaOH nas concentrações de 0,1 mol L^{-1} , com auxílio de um pHmetro digital (Hanna).

A agitação constante foi proporcionada pelo uso de uma mesa agitadora (Mod. 109) operando em 150 rpm. Para obtenção do biochar, foi utilizado um forno tipo mufla (EDG-3PS). A determinação de chumbo foi realizada utilizando um Espectrômetro de Absorção Atômica por Chama (FAAS) (Perkin Elmer, AAnalyst 400), operando a partir da mistura de gás acetileno (2,5 L min^{-1}) e ar comprimido (10 L min^{-1}), com uso de uma lâmpada de catodo (283,31 nm) e abertura da fenda espectral de 2,7 nm.

Para caracterização estrutural do material adsorvente foram empregados um Espectrômetro no Infravermelho Médio com Transformada de Fourier (FT-IR, Shimadzu, Prestige-21) utilizando amostras prensadas em forma de pastilha com KBr (proporção 100:1 KBr /amostra); Energia Dispersiva de Raios-X (EDX-7000, Shimadzu), com energia variando 0 a 45 keV e 100,0 mg do material; e um Microscópio eletrônico de varredura (Jeol, JSM-6610), utilizando amostras revestidas com filme de ouro (Desk V, Denton Vacuum), fixadas em uma porta amostra de cobre com o auxílio de uma fita de carbono.

PREPARO DO BIOCHAR DA FIBRA DE COCO

Os resíduos de coco verde foram obtidos do comércio local. A fibra de coco foi descascada, desfiada, triturada no liquidificador e lavada com água destilada. Posteriormente o material foi seco na estufa a 90 °C durante 48 horas. A pirólise da fibra de coco foi realizada em três diferentes temperaturas finais de carbonização: 300°C, 500 °C e 700 °C. A mufla foi programada em um tempo de aquecimento de 30 min através de uma rampa crescente na proporção de: 10 °C min^{-1} . Após a pirólise, o biochar foi macerado com auxílio de um almofariz de porcelana.

Utilizou-se peneiras (Berfel) para separação granulométrica do biochar com diâmetros de partícula nas faixas: > 850 μm , 575 μm , 275 μm , 200 μm e 150 μm . O pó do material foi acondicionado em recipientes separados de acordo com cada granulometria.

ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Para cada teste de adsorção avaliado (variação da temperatura de pirólise, da massa e granulometria do biochar, bem como do pH do meio), foi adicionada uma alíquota de 10,0 mL de solução de Pb^{2+} 10 mg L^{-1} em tubo Falcon® contendo 10,0 mg do material adsorvente (biochar). A mistura foi deixada em agitação por 10 min em mesa agitadora (150 rpm). Após esse tempo de contato, a suspensão foi filtrada com auxílio de um papel filtro e funil. O filtrado foi coletado e levado para determinação da concentração remanescente de chumbo por FAAS.

CINÉTICA E ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Ensaio de adsorção foram efetuados para verificação do comportamento cinético do íon Pb^{2+} pelo biochar obtido a 300°C. Neste estudo, uma alíquota de 10,0 mL da solução do metal na concentração de 10,0 mg L^{-1} foi adicionada a 10,0 mg do biochar em tubos Falcon®. As misturas foram agitadas a 150 rpm em intervalos de tempo entre 1,0 e 60 minutos. Após o intervalo de tempo determinado, foi feita a filtração e o sobrenadante (filtrado) foi levado para determinação da concentração remanescente de íons Pb^{2+} por FAAS.

Para aplicação das isotermas de adsorção, frente aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips, foram realizados ensaios com 10,0 mL de solução de Pb^{2+} em concentrações variando de 1,0 a 40,0 mg L^{-1} . O tempo de contato foi de 60 min utilizando 10,0 mg do biochar da fibra de coco, mantendo as demais variáveis fixadas nas condições otimizadas. Em todos os casos a relação de massa do metal que foi adsorvida no equilíbrio, por grama de biochar, (q_e), foi calculada de acordo com a equação 1, da qual, C_0 representa a concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1}); C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}); V é o volume da solução (L), e m é a massa do adsorvente (mg):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Resultados e Discussões

CARACTERIZAÇÃO DO BIOCHAR

A elucidação dos grupos funcionais presentes na estrutura do biochar foi avaliada mediante a obtenção do espectro FT-IR ($4500 - 500 \text{ cm}^{-1}$) apresentado na Figura 1. Observa-se que o espectro apresenta um perfil característico de um material ligno-celulósico, do qual pode se destacar uma banda intensa na região 3419 a 3523 cm^{-1} correspondente às vibrações de estiramentos das ligações $-\text{OH}$, sendo este grupo característico da estrutura da celulose.^{17,18}

A região compreendida entre 1500 cm^{-1} e 1512 cm^{-1} apresentam bandas que podem ser atribuídas aos modos vibracionais do esqueleto aromático provenientes da lignina. O estiramento em 1050 cm^{-1} é referido ao grupo $-\text{C}-\text{O}$ de álcoois e fenóis. Sugere-se que a lignina seja preservada no biochar obtido nas temperaturas de 300°C , 500°C e 700°C pelo fato de sua temperatura de degradação ser superior as temperaturas estudadas.¹⁹ Infere-se, portanto, que os grupos funcionais da fibra de coco verde *in natura* e no biochar, que podem contribuir ativamente na adsorção, estão distribuídos na forma de álcoois, fenóis, ésteres e éter.

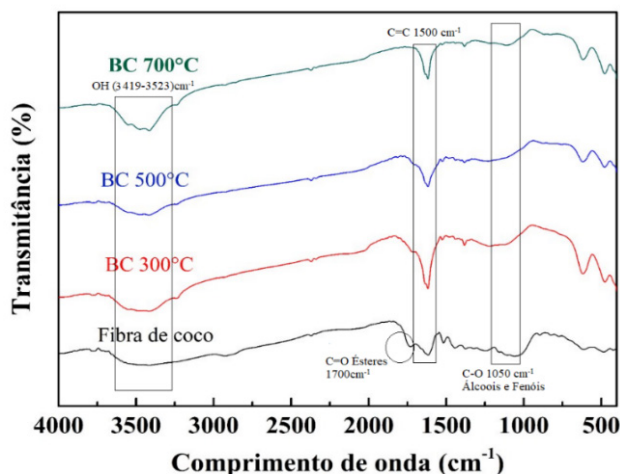


Figura 1. Espectros FT-IR do biochar obtido nas temperaturas de pirólise de 300, 500 e 700°C em comparação com a fibra de coco *in natura*.

A técnica de Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) foi utilizada para análise elementar,

possibilitando a verificação dos elementos químicos que estão presentes na superfície do biochar. Os resultados indicam que o material em estudo é constituído principalmente por potássio, cálcio, ferro, fósforo e silício. Demais elementos, como enxofre, cromo, cobre, manganês e estrôncio, estão presentes em quantidades menores (Figura 2). A técnica de EDX também foi aplicada ao biochar obtido após o processo de adsorção, do qual pode-se verificar uma quantidade relativa na faixa de 0,7-1,3 % em massa de chumbo presente, confirmando a capacidade do material em adsorver ions Pb^{2+} .

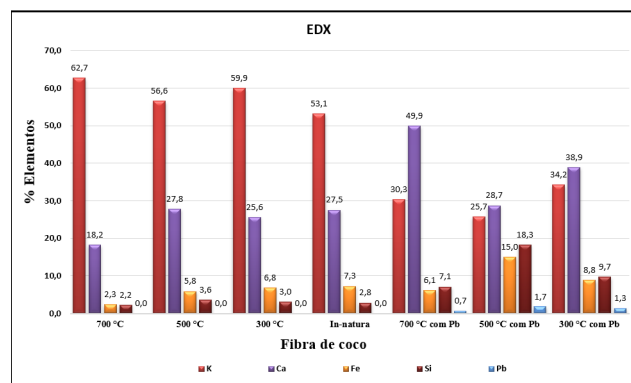


Figura 2. Proporção de massa elementar obtido do espectro de energia dispersiva de Raios-X para o biochar nas temperaturas de pirólise (300 , 500 e 700°C) antes e após o processo de adsorção de Pb^{2+} , e em comparação com a fibra de coco *in natura*.

A microscopia eletrônica de varredura permitiu analisar a morfologia do biochar em comparação com a do material *in natura* (fibras da casca de coco). As imagens de micrografias evidenciam que o biochar obtido da fibra de coco a 300°C obteve um desenvolvimento melhor da porosidade em relação ao material *in natura*. Observa-se uma maior quantidade de cavidades no material, e uma superfície irregular com lacunas vazias, e presença de filamentos e cutículas em algumas partes do biochar. A fibra de coco *in natura* apresenta algumas rugosidades em sua superfície, que pode ser proveniente do processo de trituração do material.

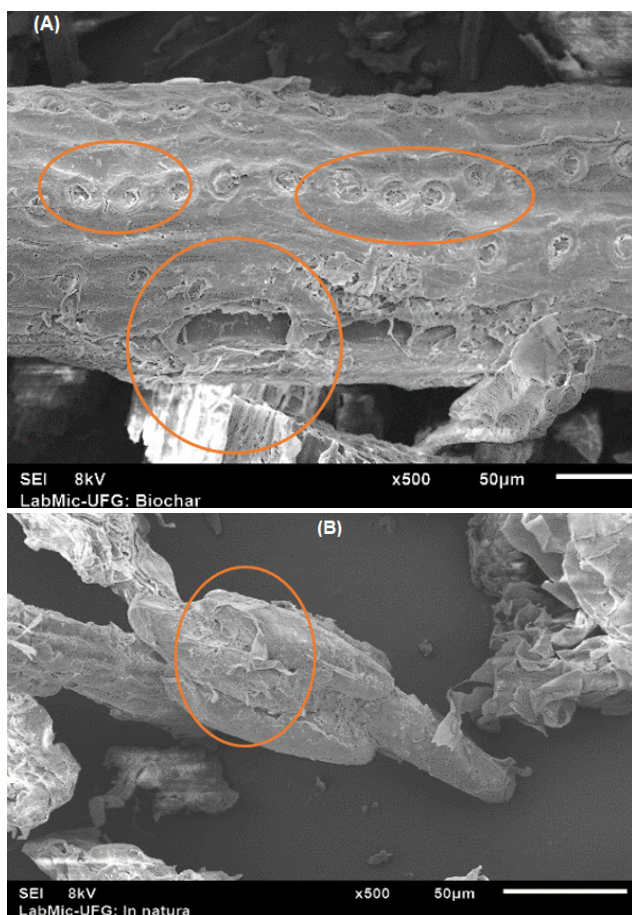


Figura 3. Micrografias obtidas por MEV do biochar (A) e da fibra de coco *in natura* (B) em magnificação de 500X.

ESTUDO DA TEMPERATURA DE PIRÓLISE

A temperatura de pirólise do biochar variou em 300, 500 e 700° C. Essa faixa de temperatura estudada é decorrente de uma pirólise lenta, do qual proporciona um longo tempo de residência, e conseqüentemente a formação de um carvão de melhor qualidade, sem a formação de gases. As distintas temperaturas no decorrer do processo de pirólise geram a criação de micro poros, por causa da perda de moléculas da água na desidratação. Com isso, aumenta a porosidade do material, e desse modo, resulta no aumento da área superficial. A Figura 4 apresenta os resultados da

adsorção de íons Pb^{2+} frente aos carvões obtidos para cada temperatura, em comparação com o uso da fibra de coco *in natura* como adsorvente.

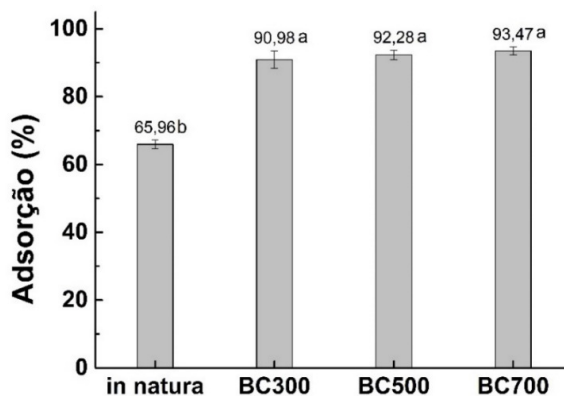


Figura 4. Efeito da temperatura de pirólise do biochar (BC) na eficiência de adsorção de Pb^{2+} em comparação com a fibra de coco *in natura*. A distinção entre as letras indica diferença significativa (95% de confiança) entre os resultados ($n=3$).

Pode-se verificar que a fibra de coco *in natura* apresentou um desempenho inferior, demonstrando que o biochar é mais eficiente no processo de adsorção de íons Pb^{2+} . Foi observado também que não houve diferença significativa na adsorção para as diferentes temperaturas de pirólise do biochar. Portanto optou-se por utilizar o material obtido em 300 °C para realização dos demais experimentos. Em menor temperatura têm-se um gasto menor de energia, constituindo uma vantagem para o processo como um todo.

PONTO DE CARGA ZERO E EFEITO DA VARIAÇÃO DO PH

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é uma variável significativa para caracterização de materiais, e assim permite presumir a presença de carga superficial do adsorvente em função do pH. Os grupos funcionais presentes na estrutura do biochar respondem pela atividade dos sítios ativos, através da carga superficial das partículas provenientes da ionização desses grupos. Estes podem apresentar uma afinidade por íons metálicos mediante interação eletrostática, complexação,

dentre outros mecanismos, e desta forma promover uma adsorção eficiente entre o biochar e o íon Pb^{2+} .

A Figura 5 ilustra o resultado do ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Foi observado que o pH_{PCZ} do biochar da fibra de coco é de 4,6, indicando que neste pH tem-se uma carga superficial líquida do adsorvente nula, devido ao balanço equivalente de cargas positivas e negativas. Pode-se prever que para valores de pH inferiores a 4,6, o biochar apresenta uma maior área de carga positiva, o que favorece a adsorção de ânions. Quando o pH do meio acima do pH_{PCZ} (>4,6), a sua superfície do biochar está carregada negativamente, e conseqüentemente é mais eficaz para a adsorção de espécies catiônicas.

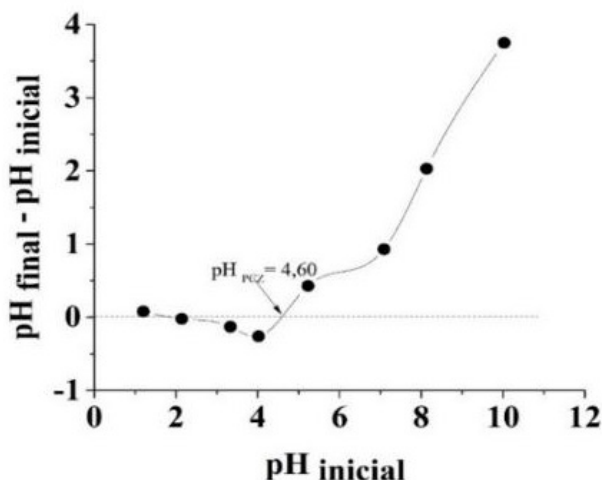


Figura 5. Estudo do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do biochar da fibra de coco.

O estudo do pH foi conduzido em valores compreendido entre 1 e 5. Valores de pH elevados não foram avaliados para evitar precipitação do chumbo na forma de hidróxido. De acordo com a Figura 6, a porcentagem de adsorção de Pb^{2+} é menor entre pH 1 a 3, ocorrendo um acréscimo de adsorção em pH 4, até o alcance do melhor resultado em pH 5, com 91,6 %. Portanto, o pH 5 foi selecionado para as próximas etapas de otimização. Neste pH, a superfície do biochar se encontra carregada negativamente, o que favorece a adsorção do íon Pb^{2+} .

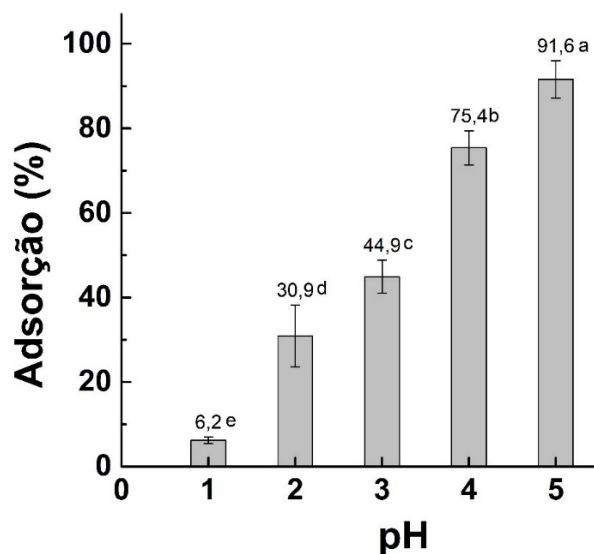


Figura 6. Efeito da variação do pH do meio sobre a adsorção de íons Pb^{2+} . A distinção entre as letras indica diferença significativa (95% de confiança) entre os resultados ($n=3$).

EFEITO DA VARIAÇÃO DA MASSA E GRANULOMETRIA DO BIOCHAR.

As Figuras 7A e 7B apresentam respectivamente, o efeito da variação da massa e do diâmetro de partícula do biochar, sobre a adsorção de íons Pb^{2+} . Observa-se que houve um aumento da adsorção, passando-se de 5 a 10 mg do biochar. Esse aumento na eficiência é devido ao conseqüente aumento do número de sítios ativos presentes na massa do adsorvente responsáveis pela adsorção do metal. Para valores de massa superiores, não foi observado ganho significativo na adsorção de Pb^{2+} , indicando um estabelecimento da condição de equilíbrio entre a disponibilidade de sítios ativos e a quantidade de íons Pb^{2+} no meio.

Já com relação a variação da granulometria do adsorvente, observa-se que a porcentagem de adsorção de Pb^{2+} aumenta à medida que o diâmetro da partícula diminui. Melhores resultados foram obtidos utilizando granulometria <150 μm . Para os demais diâmetros de partícula, não houve diferença significativa mantendo-se o resultado praticamente constante. Sabe-se que o menor diâmetro de partícula está relacionado com uma maior

superfície de contato do adsorvente. O tamanho dos poros também influencia no acesso das moléculas do analito na parte interna do adsorvente e assim, o tamanho dos poros é um importante parâmetro em relação à capacidade de adsorção do biochar.

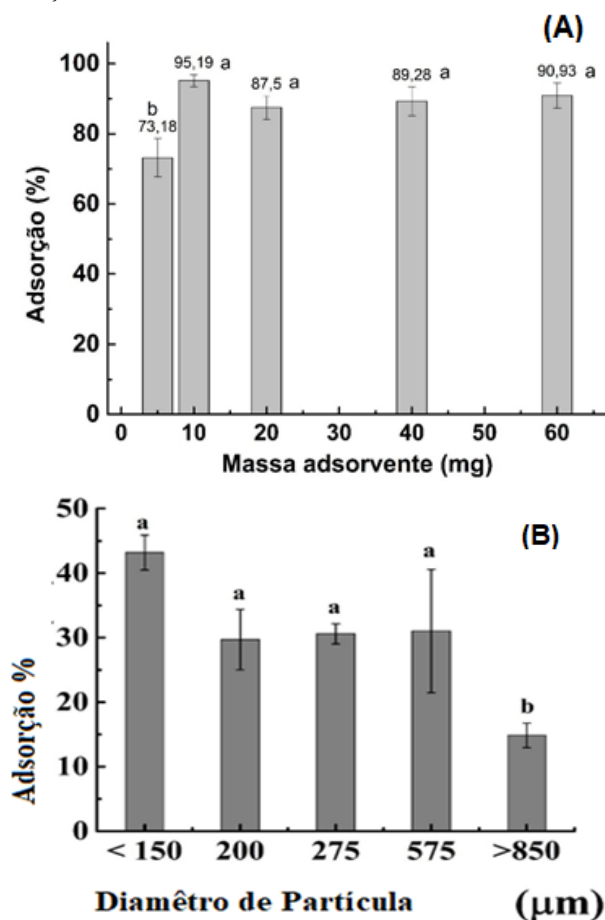


Figura 7. Estudo da variação da massa (A) e granulometria (B) do biochar da fibra de coco. A distinção entre as letras indica diferença significativa (95% de confiança) entre os resultados ($n=3$).

ESTUDO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção avalia o fator determinante da velocidade de adsorção do analito em uma fase líquida em função do tempo. O processo de adsorção pode ser classificado por três diferentes situações: a transferência de massa externa, difusão do poro e difusão na superfície

do material. Os modelos cinéticos são empregados para averiguar qual mecanismo governa o processo de adsorção, sendo os modelos de pseudo-primeira ordem e o pseudo-segunda ordem os mais usuais.²⁰

A cinética de pseudo-primeira ordem explica a adsorção como um fenômeno físico-químico controlado pela quantidade de sítios ativos disponíveis no adsorvente. Já na cinética de pseudo-segunda ordem, a velocidade de adsorção dependente não somente da quantidade de sítios ativos, mas também da relação em massa do analito adsorvido quando o equilíbrio é atingido. Considera-se ainda, que a etapa limitante da adsorção é caracterizada por interações químicas na interface.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem é descrito na equação 2, onde k_1 é a constante de taxa de adsorção (min^{-1}), q_t e q_e são respectivamente a quantidade do analito que é adsorvida por grama de adsorvente em um tempo determinado t em minutos, e no alcance do equilíbrio. Este modelo é fundamentado na habilidade de adsorção de sólidos contaminantes, tais como íons metálicos e poluentes orgânicos.

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

Já o modelo de pseudo-segunda ordem está relacionado com o compartilhamento ou troca de elétrons através dos átomos presentes nos sítios ativos do adsorvente, que podem atuar como ácidos ou bases de Lewis. Este modelo pode ser definido de acordo com a equação 3, em que k_2 é denominada a constante da taxa de adsorção de segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_t - q_e)^2 \quad (3)$$

Um outro modelo denominado cinética de Avrami, relaciona várias ordens de velocidade, que se modifica quando o adsorvato entra em contato com o adsorvente. De acordo com o modelo de Avrami, a taxa de adsorção não se torna constante, ocasionando em valores de ordens fracionárias, conforme o tempo e a concentração inicial do adsorvato. A equação da cinética de Avrami está representada abaixo (equação) :

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_{AV} t)]^{n_{AV}} \quad (4)$$

onde q_t é a quantidade que é adsorvida analito (mg g^{-1}) no tempo t (min); q_e é a quantidade adsorvida do analito (mg g^{-1}) no equilíbrio, k_{AV} é a constante cinética de Avrami, e n_{AV} é a ordem fracionária referente ao mecanismo de adsorção.

A Figura 8 apresenta o ajuste não linear dos resultados experimentais dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e o modelo de Avrami, para adsorção de íons Pb^{2+} usando o biochar da fibra de coco como adsorvente.

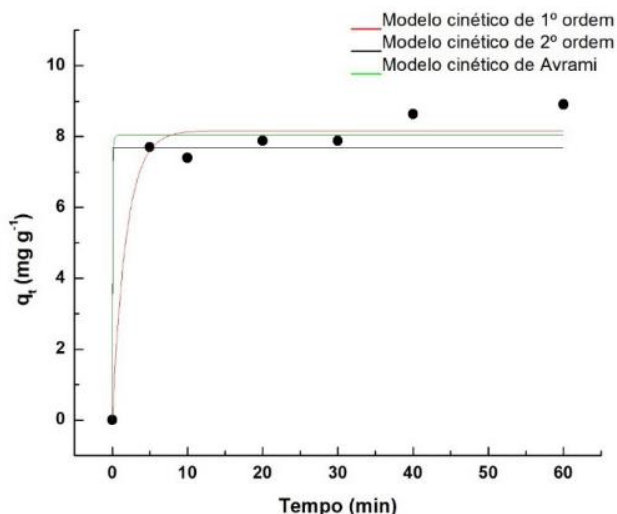


Figura 8. Ajustes não lineares dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami.

Os ajustes dos dados experimentais foram confrontados em relação aos valores do coeficiente de determinação (R^2) obtidos para cada modelo. Para averiguar a discrepância em relação aos valores experimentais com os respectivos valores esperados, utilizou-se o teste Chi-sqr (χ^2), representado pela equação 5. Tais parâmetros foram avaliados em conjunto, a fim de estimar qual modelo cinético melhor se ajusta aos dados experimentais.

$$\chi^2 = \sum_1^n (q_{\text{experimental}} - q_{\text{modelo}})^2 / q_{\text{modelo}} \quad (5)$$

Com base nos resultados expressos na Tabela 1, o modelo que melhor se ajusta é o de pseudo-primeira ordem. Propõe-se que o mecanismo envolvido na adsorção tenha uma contribuição de fisissorção (adsorção física), sendo uma adsorção reversível do analito, que depende

da disponibilidade de sítios ativos do biochar, sendo que a taxa de ocupação é equivalente à quantidade de sítios ativos livres, proporcionando que os íons do analito se liguem a um sítio ativo de cada vez.

Tabela 1. Parâmetros obtidos para os modelos estudados na cinética de adsorção.

Pseudo-primeira ordem				
k_1 (min^{-1})	q_e (mg g^{-1})	R^2	χ^2	
$0,5332 \pm 0,2499$	$8,16799 \pm 0,29567$	0,97428	0,29567	
Pseudo-segunda ordem				
k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	q_e (mg g^{-1})	R^2	χ^2	
$8,5801 \times 10^{19} \pm 1,4921 \times 10^{32}$	$7,68849 \pm 0,30892$	0,95572	0,50895	
Avrami				
k_{AV} (min^{-1})	q_e (mg g^{-1})	R^2	χ^2	n_{AV}
$5,7060 \pm 4,0841 \times 10^{11}$	$8,06053 \pm 0,25953$	0,9707	0,33677	0,1

ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A relação entre a concentração inicial do adsorvato e a sua respectiva quantidade adsorvida quando se estabelece o equilíbrio termodinâmico, é investigada através das isotermas de adsorção. O estudo das isotermas são úteis para estimar a quantidade máxima de adsorvato que pode ser retida em uma determinada massa do adsorvente a uma determinada temperatura constante.

Dentre os modelos existentes para o estudo das isotermas de adsorção, se destacam os de *Langmuir* e de *Freundlich*. A isoterma de *Langmuir* é descrita matematicamente pela similaridade energética entre os sítios ativos, e pela especificidade do processo de interação com o adsorvato. Quando a espécie química é vez adsorvida, esta não interage com outros sítios. A adsorção se limita através da formação de uma camada monomolecular, sendo cada sítio responsável por adsorver uma única espécie química. A isoterma de *Freundlich* considera a relação do adsorvato em sistemas não ideais, envolvendo superfícies de materiais adsorventes não homogêneos. O processo de adsorção acontece com a formação de multicamadas, ocorrendo variação na energia de adsorção à medida que cada sítio ativo está sendo ocupado. A equação 6 representa

o modelo da isoterma de *Langmuir*, enquanto a equação 7 representa o modelo de *Freundlich*.²⁰

$$q = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

Dos parâmetros de *Langmuir*, tem-se que q é igual a fração adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente (mg g^{-1}); q_{\max} representa a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); K_L é a constante de *Langmuir* (L mg^{-1}) e C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}). Dos parâmetros de *Freundlich*, tem-se que q_e é igual à fração adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}); $1/n$ representa a constante da homogeneidade da superfície adsorvente, e K_f é uma constante que está relacionado com a habilidade de adsorção de *Freundlich* (mg g^{-1}) (mg L^{-1})^{-1/n}, do qual tem-se uma alta habilidade de extensão adsorvativa, os materiais que apresentarem $K_f > 50$.

Há ainda um modelo híbrido que combina as isotermas de *Langmuir* e *Freundlich* em uma mesma equação matemática, denominada como modelo de *Sips*. Nesse caso, o processo de adsorção é reduzido a isoterma de *Freundlich* quando se encontra em concentrações menores do analito, sendo apropriada para elucidar o processo de adsorção em superfícies heterogêneas. Já em elevadas concentrações do adsorvato, a isoterma de *Sips* indica uma capacidade de adsorção seguindo a isoterma de *Langmuir* em uma única camada. A equação 9 descreve o modelo da isoterma de *Sips*.

$$q_e = q_{\max} K_s C_e^{ns} / (1 + K_s C_e^{ns}) \quad (9)$$

Dos parâmetros da isoterma de *Sips*, tem-se que q_e é a quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}); K_s é constante de equilíbrio de *Sips* (L mg^{-1}); q_{\max} é capacidade de adsorção máxima e ns é o fator de heterogeneidade, do qual se $n_s = 1$, a equação de *Sips* pode ser reduzida à equação de *Langmuir*, se $n_s < 1$ o processo de adsorção é considerado heterogêneo, e se $n_s > 1$ tem-se a formação várias camadas do adsorvato sobre o adsorvente, característico da isoterma de *Freundlich*.

A isoterma de adsorção dos íons Pb^{2+} pelo biochar da fibra de coco está apresentada na Figura 9, enquanto os parâmetros reativos aos modelos matemáticos de cada isoterma estão apresentados na Tabela 2.

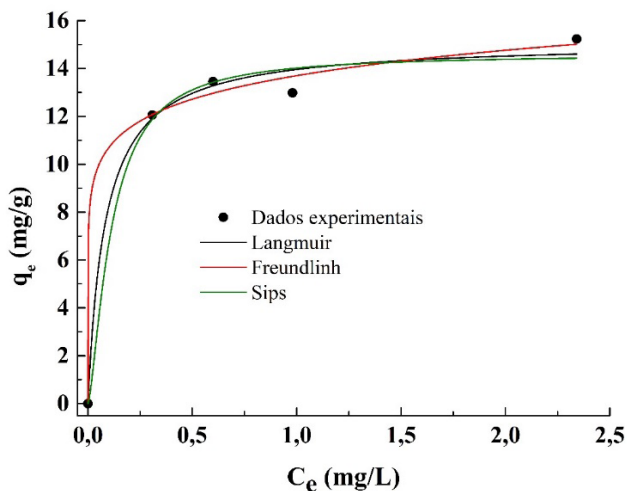


Figura 9. Ajustes não lineares dos modelos de isotermas de adsorção dos íons Pb^{2+} pelo biochar da fibra de coco.

Tabela 2. Parâmetros obtidos para os ajustes dos modelos das isotermas de adsorção.

Freundlich				
n	K_f	R^2	χ^2	
9,29844	13,69945	0,99321	0,25397	
Langmuir				
q_{\max} (mg g^{-1})	K_L	R^2	χ^2	
15,12132	12	0,99088	0,34119	
Sips				
ns	q_{\max} (mg g^{-1})	K_s	R^2	χ^2
1,45	14,60	23,86775	0,98466	0,5738

Segundo os resultados, pode-se verificar que ambos os modelos de *Freundlich* e *Langmuir* apresentaram coeficientes de correlação considerados satisfatórios. Já para o modelo de *Sips*, obteve-se um valor de R^2 inferior, e um maior valor da função erro (χ^2). O índice de heterogeneidade revelou ser

menor que 1, indicando que ocorre a formação de mais de uma camada do adsorvato sobre a superfície do biochar. A capacidade máxima de adsorção (q_{\max}) foi de 15,12132 mg g⁻¹, demonstrando eficiência do biochar em adsorver íons Pb²⁺. De acordo com o valor do parâmetro n (do modelo de Freundlich), a adsorção é considerada favorável, uma vez que está enquadrada na faixa entre os valores de 1 a 10.

Contudo, não se pode inferir que exista a predominância de apenas um mecanismo de adsorção, visto que a natureza complexa da composição do adsorvente reflete em contribuições paralelas de interações eletrostáticas, ligações coordenadas via ácido-base de *Lewis*, bem como uma parcela significativa da adsorção provinda por interações de natureza molecular, envolvendo forças intermoleculares com o solvente e a dupla camada elétrica que pode ser estabelecida na interface imediata com a superfície do biochar.

A Tabela 3 mostra uma comparação da capacidade máxima adsorvativa obtida neste trabalho com outros trabalhos similares da literatura, envolvendo a adsorção de íons Pb²⁺ por outros materiais adsorventes. Com exceção do carvão ativado com ácido fosfórico, observa-se que foram obtidos uma capacidade adsorvativa inferior e uma menor extensão do processo adsorvativo, em relação a performance alcançada pelo biochar da fibra de coco.

Tabela 3. Comparação da capacidade máxima adsorvativa do biochar da fibra de coco frente a outros materiais adsorventes da literatura, aplicados na remoção de íons Pb²⁺.

Material adsorvente	q_{\max} (mg g ⁻¹)	Temperatura (°C)	Referência
Cana de açúcar quimicamente ativada com H ₂ SO ₄ (1 mol L ⁻¹)	4,7	30 °C	Paz <i>et al.</i> , 2018. ²¹
Biocarvão ativado do bagaço de laranja	1,99	25 °C	Carvalho <i>et al.</i> , 2018. ²²
Carvão da banana nanica	14,64 8,11	300 °C 350 °C	Santos <i>et al.</i> , 2020. ²³
Carvão ativado com ácido fosfórico	11,5 69,4	400 °C 800 °C	BUENO <i>et al.</i> , 2007. ²⁴

Conclusão

O procedimento proposto avaliou uso do biochar da fibra de coco como adsorvente para remoção de íons Pb²⁺ em meio aquoso. A caracterização estrutural permitiu elucidar

grupos funcionais típicos de um material de constituição ligno-celulósico. A morfologia do biochar obtido a 300°C, verificada pelas imagens de micrografias, indicou um melhor desenvolvimento de poro em comparação com a fibra de coco *in natura*.

Os testes de otimização das condições que influenciam no processo de adsorção apontaram para remoção superior a 90% de íons Pb²⁺, quando o meio apresenta pH 5,0, e utilizando 10 mg do biochar em menor granulometria (<150 µm).

Os estudos de cinética e isotermas de adsorção demonstraram eficiência de adsorção do material com capacidade máxima adsorvativa de 15,12 mg g⁻¹. O processo de adsorção é rápido, com bons índices de remoção de Pb²⁺ já nos minutos iniciais, com estabelecimento do equilíbrio de adsorção em 60 min. O modelo de pseudo-primeira ordem se ajustou melhor aos dados experimentais, reforçando a dependência da disponibilidade de sítios ativos para adsorção em relação a concentração do metal no meio. O processo de adsorção não pode ser explicado apenas por um único mecanismo, considerando a complexidade do material, entretanto verifica-se uma contribuição significativa de interações físicas reversíveis.

Os resultados obtidos apontam o potencial promissor do biochar da fibra de coco para ser utilizado como adsorvente na remediação de águas contaminadas, visando a remoção de íons Pb²⁺. O biochar da fibra de coco é considerado um subproduto economicamente viável frente a outros adsorventes que são comercializados nas indústrias, além de apresentar fácil disponibilidade, acesso, de uso ecologicamente correto, auxiliando na diminuição de reagentes tóxicos e possibilitando alternativas eficazes nos processos de tratamento de resíduos.

Agradecimentos

Os autores agradecem as agências de fomento CAPES, CNPq e ao Instituto de Química da Universidade Federal de Catalão.

Referências

1. PAULINO, A. T.; GUILHERME, M. R.; REIS, A. V.; TAMBOURGI, E. B.; NOZAKI, J.; MUNIZ, E. C.; J. Hazard. Mater. **2007**, 147, 139.
2. WANG, J. L.; CHENG, C. Biotechnol. Adv. **2009**, 27, 195.
3. SHARM, R.; AGRAWAL, P. R.; KUMAR, R.; GUPTA, G.; Ittishree, B. Current scenario of heavy metal contamination in water. Arif A., Sharf I. S.; Pardeep S. eds.; Contamination of water: Academic Press, Contamination of water, **2021**, cap. 4.
4. CRUZ, B. V. J.; SANTOS, P. E.; SILVA, J. N.; LIMA, O. L. F.; MARTINELLI, P. P.; NETO, V. T. R. J. Res., Soc., Dev. **2021**, 10, 1.
5. WANG J. L.; CHENG C. Biotechnol. Adv. **2006**, 24, 428.
6. BLANCO, A.; PIGNATA, M. L.; LASCANO, H. R.; SALAZAR, M. J. E.; RODRIGUEZ, J. H. (2021). Ciência Ambiental e Pesquisa sobre Poluição, **2021**, 28, 20624.
7. CHOWDHURY, I. R.; CHOWDHURY, S.; MAZUMDER, M. A. J.; Al-Ahmed, A. Appl. Water Sci. **2022**, 12, 185.
8. CONAMA. Resolução no 357, de 17 de março de **2005**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Disponível em <http://www.fatma.sc.gov.br>. Consultado em outubro de 2023.
9. AZIMI, A.; AZARI, A.; REZAKAZEMI, M.; ANSARPOUR, M. ChemBio Eng. Rev. **2017**, 4, 37.
10. ABDULLAH, N.; YUSOF, N.; LAU, W. J.; JAAFAR, J.; ISMAIL, A. F. J. Ind. Eng. Chem. **2019**, 76, 17.
11. NASCIMENTO, F. R.; NETO, S. O. V.; MELO, Q. D.; SOUZA, W. F.; CAVALCANTE, M. C. Uso de bioadsorventes lignocelulósicos na remoção de poluentes de efluentes aquosos. 1ª ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, **2014**.
12. FLECK, L.; TAVARES, M. H. F.; Eyng, E. Revista Eixo. **2013**, 2, 39.
13. AHMED, M.; ZHOU, J. L.; NGO, H. H.; GUO, W. JOHIR, H. A.; BELHAJ, D. Bioresour. Technol. **2017**, 238, 306.
14. LIU, N.; ZHANG, Y.; XU, C.; LIU, P.; JING, L.; LIU, Y. Y.; WANG, Q. J. Hazard. Mater. **2019**, 384, 1.
15. PONGSA, U.; LUMSAKUL, P.; JAMESANG, O.; SAENKHXIAO, P.; SANGRAYUB, P. E PUMCHAN, W. J. Met. Mater. Miner. **2023**, 33, 128.
16. SAIRAM, C. V.; JAYASEKHAR, S. World Coconut Economy: Sectoral Issues, Markets and Trade. Nampoothiri, K. U. K.; Krishnakumar, V., Thampan, P. K., Achuthan Nair, M. eds.; The Coconut Palm (Cocos nucifera L.)-Research and Development Perspectives, Springer, **2018**, cap. 17.
17. JU, Yi-Hsu; HUYNH, Lien-Huong; KASIM, N.; WANG, Jen-Huo; GUO, Ting-Jiang; FAZARY, A. E. Carbohydr. Polym. **2011**, 83, 591.
18. YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Fuel **2007**, 86, 1781.
19. STEWART, D.; WILSON, H. M.; HENDRA, P. J.; MORRISON, I. M. J. Agric. Food Chem. **1995**, 43, 2219.
20. COSTA, B. E. S.; COELHO, N. M. M.; COELHO, L. M. Revista Processos Químicos **2021**, 15, 29.
21. PAZ, J. E. M.; GARNICA, A. I. C.; SILVA C., F. D. Holos **2018**, 8, 3.
22. CARVALHO, R., S.; ARGUELHO, M. L. P. M.; FACCIOLI, G. G.; Oliveira, R. A.; PASSOS, E. S. Silva, A. V.; Santos, B. F. S. Revista Matéria **2021**, 26, e12980.
23. SANTOS, M. R. Avaliação da eficiência dos carvões ativados produzidos a partir da casca da banana nanica (*Musa paradisiaca*) na bioissorção de íons chumbo em água. Dissertação de Mestrado, IFGoiano, **2020**, 62.
24. BUENO, C. I. C.; CARVALHO, W. A. Quim. Nova **2007**, 30, 1911.

Monique B. Oliveira¹, Edmar I. Melo³, Kátia R. A. Belaz¹, Bruno E. S. Costa², Gabriella A. P. Barbosa¹ & Luciana M. Coelho^{1*}

¹Instituto de Química, Universidade Federal de Catalão. Av. Dr. Lamartine Pinto de Avelar, 1120, Setor Universitário, 75.704-020, Catalão – GO

²Campus IFG de Luziânia. R. São Bartolomeu, s/n - Vila Esperança, 72.811-570, Luziânia - GO.

³Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Monte Carmelo, Rodovia LMG-746 km 1, 38.500-000, Monte Carmelo - MG.

*E-mail: lucianamelocoelho@ufcat.edu.br