



**Amanda Eugênio de Castro**

**Biocarvões obtidos a partir de casca de café para adsorção do  
corante catiônico pararosanilina**

**LAVRAS – MG**

**2021**

**AMANDA EUGÊNIO DE CASTRO**

**BIOCARVÕES OBTIDOS A PARTIR DE CASCA DE CAFÉ PARA  
ADSORÇÃO DO CORANTE CATIONICO PARAROSANILINA**

Monografia apresentada à  
Universidade Federal de Lavras,  
como parte das exigências do  
Curso de Química, para a obtenção  
do título de Licenciada.

Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira

Orientador

**LAVRAS- MG**

**2021**

**AMANDA EUGÊNIO DE CASTRO**

**BIOCARVÕES OBTIDOS A PARTIR DE CASCA DE CAFÉ PARA  
ADSORÇÃO DO CORANTE CATIONICO PARAROSANILINA**

**BIOCHARS FROM COFFEE HUSKS FOR ADSORPTION OF THE  
PARAROSANILIN CATIONIC DYE**

Monografia apresentada à  
Universidade Federal de Lavras,  
como parte das exigências do  
Curso de Química, para a obtenção  
do título de Licenciada.

Aprovada em: 17 de Março de 2021

Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira - UFLA  
Prof (a). Dra. Evanise Silva Penido - UFLA  
Prof (a). Dra. Maria Lucia Bianchi - UFLA

---

Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira - UFLA

**LAVRAS – MG**

**2021**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e à Nossa Senhora Aparecida pelas inúmeras vezes em que me sustentaram e me fizeram superar meus medos, angústias, inseguranças.

Aos meus pais, que foram meu ponto de apoio, estiveram sempre ao meu lado e sempre acreditaram em mim. Obrigada por tudo, amo vocês!

Ao meu orientador, Prof. Dr. Guilherme que contribuiu para meu crescimento tanto profissional quanto pessoal. Obrigada pelos conselhos, paciência e por todo o conhecimento!

Aos professores, que me acolheram de braços abertos em meio às dificuldades; vocês foram mais do que professores. Obrigada pela empatia!

Aos demais professores que também contribuíram para a minha formação.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, pelo financiamento do projeto.

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Química, pela oportunidade de realizar esta graduação.

Ao Departamento de Física, em especial a Pr<sup>a</sup>. Dra. Jenaina Ribeiro Soares e ao José Romão, pela síntese e fornecimento dos biocarvões.

À Central de Análise e Prospecção Química, CAPQ, pela realização das medidas de FTIR.

Ao Laboratório de Análise de Qualidade de Aguardente, pela disponibilidade na execução das medidas de absorção molecular no UV-visível.

Ao programa PIBIC/UFLA, pelo apoio financeiro durante a graduação.

Aos companheiros de pesquisa Mylene e Felipe, pelas conversas, conselhos e ajuda no desenvolvimento dos trabalhos. E aos demais colegas de laboratório.

Às amigas que a UFLA me proporcionou; obrigada por suportarem minhas ansiedades e desesperos e pela descontração que não me deixou desanimar mesmo quando tudo parecia não dar certo.

À psicóloga Adriana que me reergueu em meus momentos de ansiedade, meu sincero agradecimento!

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização do presente trabalho, muito obrigada!

*“O conhecimento serve para encantar as pessoas, não para humilhá-las.”*

*(Mario Sergio Cortella)*

## RESUMO

O Brasil é o maior produtor mundial de café, gerando, em grande escala, resíduos de cascas de café provenientes do beneficiamento do grão. O destino dado a estes resíduos muitas vezes não encontra a solução mais ambientalmente adequada e economicamente viável, sendo necessário o desenvolvimento de estratégias de aproveitamento das cascas de café. A conversão de biomassa em biocarvões (BC) tem sido avaliada com diferentes objetivos, como condicionamento de solos para melhoria de fertilidade ou desenvolvimento de adsorventes para remediação ambiental. Diante desse contexto, o processo de adsorção em BC obtidos a partir de cascas de café submetida a diferentes temperaturas de pirólise (TP = 400, 500, 750 e 900°C) foi avaliado como adsorvente para remoção do corante pararosanilina (PRA). A caracterização dos BC por FTIR mostrou heterogeneidade de grupos funcionais, indicando que a estrutura da superfície (presença de grupos funcionais) dos BC é determinada diretamente pela TP. Os valores de PCZ obtidos foram maiores que 10 para todos os biocarvões, indicando a presença de uma elevada fração de grupos funcionais do material com altos valores de pKa. O comportamento cinético do PRA para os BC seguiu uma cinética de segunda ordem. O efeito do pH foi avaliado e mostrou que para todos os BC, a quantidade adsorvida de PRA foi maior em valor de pH 7,50. Neste pH, obtiveram-se isotermas de adsorção de PRA para os diferentes BC. Verificou-se que a capacidade de adsorção dos BC seguiu a ordem  $q_e(\text{BC900}) < q_e(\text{BC750}) < q_e(\text{BC500}) < q_e(\text{BC400})$ . Para estabelecer a correlação mais adequada para as curvas de equilíbrio, o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, apresentando valores de  $q_{\text{max}}$  e  $K_L$  mais elevados para o BC400. A caracterização dos BC indicou que BC400 apresentou maior concentração de grupos funcionais oxigenados e os resultados sugeriram que as interações do tipo ligação de hidrogênio foram importantes para a transferência do corante para superfície do BC. Isso mostra que a maior  $q_e$  do BC400 foi favorecida por este tipo de interação e que a temperatura de pirólise é, de fato, um parâmetro-chave nas propriedades adsorptivas dos biocarvões.

**Palavras – chave:** Biomassa. Isotermas. Mecanismos.

## ABSTRACT

Worldwide, Brazil is the largest coffee producer, generating large quantities of coffee husk residues from the processing of coffee beans. The destination given to these residues often does not find the most environmentally and economically appropriate solution. Thus, the development of new strategies for reusing this residue is important. The conversion of biomass into biochar (BC) has been evaluated for different applications, such as soil fertility and the development of adsorbents for environmental remediation. In this context, coffee husk biochars produced in different pyrolysis temperatures (TP = 400, 500, 750 and 900 °C) were evaluated as adsorbents for the removal of pararosaniline dye (PRA). The characterization of the studied BCs by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) showed heterogeneity of functional groups present on BC surfaces submitted to different TP, indicating that the surface structures (presence of functional groups) of the BCs are directly determined by TP. The PCZ values were higher than 10 for all studied biochars, indicating the presence of a high fraction of functional groups with high pKa values. The kinetic behavior of PRA for BC400 and BC500 followed the second-order kinetics model. The effect of pH on the adsorption process was evaluated and showed that for all BCs, the adsorbed amount ( $q_e$ ) of PRA was higher at pH 7.50. At this pH, PRA adsorption isotherms were obtained. It was found that the adsorption capacity of BC followed the order  $q_e(\text{BC900}) < q_e(\text{BC750}) < q_e(\text{BC500}) < q_e(\text{BC400})$ . To establish the most appropriate correlation for the equilibrium curves, the Langmuir model was the one that best fitted the experimental data, presenting higher  $q_{\text{max}}$  and  $K_L$  values for BC400. The characterization of the studied BCs indicated that BC400 presented a higher concentration of oxygenated functional groups. Furthermore, the results suggested that hydrogen bonding interactions were important for the transfer of the dye molecules to the BC surface. Thus, the higher  $q_e$  of BC400 was favored by this type of interaction and the pyrolytic temperature is, in fact, a key parameter in the adsorptive properties of the studied BCs.

**Keywords:** Adsorption. Biomass. Mechanisms.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura do corante Pararosalina .....	9
Figura 2 - Espectros de FTIR dos BC400, BC500, BC750 e BC900 .....	18
Figura 3 - $\Delta\text{pH}$ versus $\text{pH}_{\text{inicial}}$ , a 25°C, para BC400, BC500, BC750 e BC900.....	20
Figura 4 - Porcentagem de remoção de PRA em função do pH .....	22
Figura 5 - Reação entre o corante PRA e a hidroxila em pH 9,00 .....	23
Figura 6- Curvas de cinética de adsorção de PRA: (a) PRA- BC400 e (b) PRA-BC500, a 25°C e pH 7,50. As linhas tracejadas mostram as curvas obtidas pelos modelos cinéticos PPO e PSO .....	24
Figura 7 - Isoterma de adsorção de PRA sobre BC400, a 25°C e em pH 7,50 .....	26
Figura 8 - Isotermas de adsorção de PRA sobre BC400, BC500, BC750 e BC900, em pH 7,50 e 25°C .....	27

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros cinéticos de adsorção de PRA em BC400 e BC500, a 25°C e pH 7,50 .....	25
Tabela 2 - Parâmetros de Langmuir e Freundlich obtidas para análise da adsorção de PRA em biocarvões obtidos em diferentes temperaturas de pirólise .....	29

## LISTA DE ABREVIATURAS

BC – Biocarvões

$C_e$  – Concentração de equilíbrio do adsorvato

$C_i$  – Concentrações inicial

FTIR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

$K_F$  – Constante de Freundlich

$K_L$  – Constante de Langmuir

$k_1$  – constante de velocidade de adsorção de pseudoprimeira ordem

$k_2$  – constante de velocidade de adsorção de pseudosegunda ordem

PCZ – Ponto de carga zero

PPO – Pseudoprimeira ordem

PRA – Pararosanilina

PSO – Pseudo-segunda ordem

$q_e$  – Quantidade adsorvida

$q_{m\acute{a}x}$  – Quantidade máxima adsorvida

$q_t$  – Quantidade adsorvida no tempo t

$q_e \text{ calc}$  – Quantidade adsorvida calculada

$q_e \text{ exp}$  – Quantidade adsorvida experimental

$R^2$  – Coeficiente de determinação

TP – Temperatura de pirólise

% R – Porcentagem de remoção

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>3</b>
2.1	Objetivo Geral	3
2.2	Objetivos Específicos	3
<b>3</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b>	<b>3</b>
3.1	Cascas de café	3
3.2	Biocarvões	4
3.3	Utilização de biocarvões no contexto ambiental	5
3.3.1	Biocarvões como condicionadores de solos	5
3.3.2	Biocarvões para remediação ambiental de solos	5
3.3.3	Biocarvões para remediação ambiental de águas residuárias	6
3.4	Pararosanilina	8
3.5	Adsorção	9
3.6	Cinética de adsorção	10
3.6.1	Modelos cinéticos de adsorção	11
3.7	Isotermas de adsorção	11
3.7.1	Modelo de isotermas	12
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>14</b>
4.1	Materiais	14
4.2	Métodos	14
4.2.1	Preparo dos biocarvões	14
4.2.2	Preparo da solução tampão	14
4.2.3	Determinação do ponto isoelétrico dos biocarvões	15
4.2.4	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	15
4.2.5	Determinação do efeito do pH sobre a capacidade de adsorção de PRA	15
4.2.6	Cinética de adsorção	16
4.2.7	Isotermas de adsorção	17
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>17</b>
5.1	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)	17
5.2	Ponto de carga zero	19

<b>5.3 Efeito do pH .....</b>	<b>21</b>
<b>5.4 Cinética de adsorção .....</b>	<b>24</b>
<b>5.5 Isotermas de adsorção .....</b>	<b>26</b>
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>30</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>31</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor mundial de café, produzindo em torno de 3,6 milhões de toneladas do grão anualmente (CAVATON, 2020) e, conseqüentemente, gera, em grande escala, resíduos agrícolas advindos desta cultura como, por exemplo, as cascas de café. Estima-se que a mesma massa de resíduos proveniente do beneficiamento dos grãos de café é gerada para cada quilograma produzido. Nesse cenário, o destino dado a esses resíduos muitas vezes não encontra a solução mais ambientalmente adequada e economicamente viável. Diante disso, estudos envolvendo o reaproveitamento desses resíduos são de grande relevância e a produção de biocarvões provenientes das cascas de café surgem como uma estratégia para aumentar o valor econômico desses resíduos.

Os biocarvões têm sido propostos para a solução de diferentes problemas como condicionamento de solos para agricultura ou para a remoção de poluentes em solos ou águas residuárias (NOVOTNY et al., 2015). Essas diversas aplicações dos biocarvões estão associados às mudanças que ocorrem na estrutura da biomassa durante o processo de pirólise, isto é, aquecimento na ausência de oxigênio, que influenciam propriedades como a porosidade, capacidade de retenção de água, capacidade de troca de cátions, densidade, dentre outras (REIS, 2020; TRAZZI et al., 2018). Assim, no solo, por exemplo, o biocarvão pode aumentar a disponibilidade de nutrientes, o que o qualifica como um modulador de fertilidade no meio agrícola, propiciando o crescimento vegetal. Além disso, acredita-se na sua contribuição para o sequestro de carbono e pelo fato dos biocarvões serem uma forma estável de carbono (TRAZZI et al., 2018). Em efluentes contendo corantes ou outros contaminantes advindos de atividades industriais com alta toxicidade, materiais como os biocarvões apresentam uma promissora aplicação de tratamento devido aos diferentes grupos funcionais em sua superfície que podem adsorver diferentes tipos de moléculas.

As indústrias têxteis são um dos setores mais poluidores de águas superficiais devido aos seus processos consumirem elevadas quantidades de água, que posteriormente são convertidas em efluentes (PESSÔA, 2019). No processo têxtil são utilizadas substâncias químicas, como os corantes no tingimento dos tecidos, que posteriormente são lançados nos corpos d'água causando problemas ambientais. Essas substâncias turvam e colorem a água, causando impacto visual e reduzindo a penetração de luz solar, desfavorecendo as reações de fotossíntese e a concentração de oxigênio dissolvido na água, sendo prejudicial aos seres vivos aquáticos (MARÍN, 2015). Soma-se a isso o fato de que alguns corantes são mutagênicos e carcinogênicos.

O baixo custo de produção associado a seu caráter ambientalmente sustentável, impulsionaram o número de estudos envolvendo diversas áreas sobre os biocarvões nos últimos anos. Porém, as causas de seus efeitos benéficos envolvidas na aplicação desses materiais ainda são pouco compreendidas. Diante disso, investigar as propriedades destes materiais, como a capacidade de adsorção, e a relação delas com as temperaturas de pirólise, é fundamental para o desenvolvimento de biocarvões com propriedades específicas, como por exemplo, para remoção de corantes em efluentes aquosos.

Nesse contexto, este trabalho investigou o processo de adsorção do corante pararosanilina em biocarvões provenientes de cascas de café, obtidos em diferentes temperaturas de pirólise, a fim de relacionar as propriedades superficiais dos materiais com a capacidade de adsorção dos biocarvões.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Estudar o processo de adsorção do corante pararosanilina em biocarvões obtidos a partir de cascas de café em diferentes temperaturas de pirólise.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Caracterizar os grupos funcionais de superfície dos biocarvões por FTIR;
- Determinar o ponto de carga zero dos biocarvões;
- Avaliar o efeito do pH sobre a adsorção de PRA nos biocarvões obtidos;
- Realizar o estudo cinético de adsorção de PRA sobre os biocarvões;
- Aplicar os modelos de cinética de pseudoprimeira e pseudo-segunda ordens às curvas de cinética obtidas;
- Obter as isotermas de adsorção de PRA sobre os biocarvões;
- Aplicar os modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich às isotermas obtidas.

## **3 REFERENCIAL TEÓRICO**

### **3.1 Cascas de café**

Todos os anos são geradas, em grandes quantidades, as cascas de café, principal subproduto do processamento do café por via seca. Suas aplicações, entretanto, têm sido limitadas. A maior parte da casca do café é descartada em aterros ou terras aráveis (HOSEINI et al., 2021). Devido às suas potencialidades, estudos têm sido desenvolvidos nas mais diversas áreas utilizando essa biomassa em distintas aplicações, sendo o aproveitamento desses resíduos da agroindústria uma opção de baixo custo.

Assis et al. (2011), por exemplo, avaliaram o desenvolvimento de um híbrido de orquídea do gênero *Cattleya* em substratos à base de casca de café, comparativamente ao xaxim e obtiveram que a casca de café pode substituir o xaxim no cultivo,

especialmente em mistura com coco em pó ou casca de arroz carbonizada, porém não é indicada como substrato único.

Outra destinação para as cascas de café é a transformação desta biomassa em biocarvões. Avaliar o potencial uso desta biomassa no processo de adsorção juntamente com mecanismos envolvidos e a relação delas com as temperaturas de pirólise, é fundamental para o desenvolvimento de biocarvões com propriedades específicas, onde se observa uma aptidão nas mais diversas áreas.

### **3.2 Biocarvões**

Os biocarvões têm conquistado o interesse de muitos cientistas nos últimos anos, impulsionando pesquisas em diversas áreas devido a ampla disponibilidade de suas matérias-primas. Isso torna a produção de BC muito menos dispendiosa quando comparada à produção de carvão ativado, principalmente em relação ao número de etapas necessárias para a obtenção do material (GOPINATH et al., 2020).

Os biocarvões são materiais carbonáceos obtidos por meio da pirólise, processo físico-químico que abrange várias fases de decomposição térmica, na ausência total ou parcial de oxigênio, sob uma atmosfera inerte, em geral gás nitrogênio ou argônio. Estes materiais, além de possuírem um alto teor calorífico, apresentam cerca de 70 a 80% de teor de carbono (REIS, 2020).

Qualquer tipo de biomassa pode ser utilizado para a produção de biocarvão, sendo que a composição química superficial dos biocarvões depende muito da escolha dessa matéria-prima e das condições de produção (KWON et al., 2020). Dentre essas condições, os parâmetros envolvidos na pirólise, incluindo diferentes temperaturas finais de aquecimento e rampas de aquecimento, afetam diretamente a estrutura e composição dos biocarvões alterando suas propriedades físicas e químicas, tais como porosidade, área superficial específica, pH, capacidade de troca iônica, dentre outras. O aumento da temperatura de pirólise na produção do biocarvão ocasiona a formação de estruturas aromáticas mais ordenadas, as quais propiciam a formação de poros e, conseqüentemente, maior área superficial específica (OGINNI; SINGH, 2020). Esse aumento na área superficial é associado à remoção progressiva de compostos voláteis, gerando poros no material. Além disso, a elevação da temperatura de pirólise afeta diretamente a formação de grupos funcionais na superfície do biocarvão, que posteriormente irão influenciar na capacidade de adsorção, ou seja, influencia na natureza de grupamentos funcionais ácidos ou básicos. Geralmente, o aumento da

temperatura de pirólise tende a elevar os grupamentos básicos e diminuir os ácidos do material (OLIVEIRA, 2018).

### **3.3 Utilização de biocarvões no contexto ambiental**

#### **3.3.1 Biocarvões como condicionadores de solos**

Biocarvões têm sido amplamente utilizados em todo o mundo, uma vez que estudos envolvendo esses materiais mostram grande potencial no condicionamento de solos (CARNEIRO et al., 2021). Quando aplicados em solo, os biocarvões geralmente melhoram sua qualidade, previnem a lixiviação de nutrientes, promovem a capacidade de troca iônica e aumentam o pH do solo (NOVOTNY, 2015; MANDAL et al., 2021). Isso ocorre, em parte, porque em seu processo de formação o biocarvão promove um rearranjo dos átomos de carbono, aumentando a porosidade do material e proporcionando melhoria nas propriedades químicas, principalmente elevada área de superfície específica, o que resulta em aumento da retenção de nutrientes (TRAZZI et al., 2018).

Avaliando a capacidade de interação do biocarvão com o solo, Petter et al. (2012) mostraram que a aplicação de biocarvão de eucalipto afetou positivamente a fertilidade do solo, aumentando a disponibilidade de Ca e P, o pH e o conteúdo de carbono orgânico total. Zhao et al. (2014) concluíram que a aplicação de biocarvão de palha de arroz aumentou a produtividade de arroz e trigo e a absorção de N, P, K, Ca e Mg pelas plantas, devido principalmente à disponibilidade de P, K, Ca e Mg dos solos incorporados com biocarvão. Yang et al. (2020) sugeriram que a aplicação de biocarvão em solos ajudará a aumentar as reservas e a disponibilidade de fósforo, além de diminuir as perdas por lixiviação desse nutriente do solo. Porém, estudos adicionais são necessários para elucidar ainda mais os efeitos de longo prazo da adição de biocarvões nas transformações de fósforo no solo.

#### **3.3.2 Biocarvões para remediação ambiental de solos**

Com base no grande impacto ambiental que diversos poluentes apresentam e na melhoria da eficiência de controle desses compostos, é crescente a tendência de adicionar aos solos materiais que possam promover a sorção ou auxiliar na sua degradação (MARÍN BENITO et al., 2018). Os biocarvões possuem um grande potencial de remediação em solos devido a sua elevada área superficial e alta densidade de cargas, podendo adsorver espécies químicas catiônicas, tais como o íon amônio e

uma variedade de íons metálicos, além de adsorver espécies aniônicas, como, por exemplo, fosfato e nitrato (ZHENG et al., 2010).

Metais tóxicos são elementos de ocorrência natural com inúmeras aplicações industriais, domésticas, agrícolas, médicas e tecnológicas que levaram à sua ampla distribuição no meio ambiente. Esse processo gerou preocupações quanto aos seus efeitos potenciais à saúde e ao meio ambiente, pois ameaçam a qualidade do solo e, conseqüentemente, a sobrevivência das plantas e a saúde humana e animal (GUILHEN, 2018).

A remediação de metais tóxicos em solos merece atenção, porém é prejudicada pelo custo desses processos. Assim, os biocarvões demonstram-se como adsorventes potenciais para remediação de solos contaminados por esses metais por possuir grande área superficial, o que implica, geralmente, em alta capacidade para adsorção e imobilização no solo, evitando a lixiviação (PAZ-FERREIRO, 2014).

Zhou et al. (2013) mostraram que os biocarvões modificados provenientes de bambu, bagaço de cana, madeira de nogueira e derivados de casca de amendoim removeram Pb (II), Cd (II) e Cu (II) com eficiência na faixa de 18-35%, 11-18% e 4-16%, respectivamente.

Além da capacidade de remoção de metais pesados, os biocarvões podem reter contaminantes orgânicos, como os herbicidas. A baixa sorção proporciona que os herbicidas fiquem disponíveis no solo com maior potencial de lixiviação (OUYANG et al., 2016). A retenção e mobilidade dos herbicidas no solo estão relacionadas aos processos de adsorção e dessorção cuja extensão depende tanto das características do solo quanto da estrutura dos herbicidas (DI MARSICO et al., 2018). Silva (2018) verificou que o biocarvão produzido a partir da palha do fruto do cafeeiro, apresentou potencial para remediação de solos contaminados por herbicida atrazina, além de contribuir para o desenvolvimento de plantas e pH do solo.

Desta forma, na agricultura, além da sua potencialidade para condicionamento de solos, a adição de biocarvão pode promover a remediação de solos para substâncias orgânicas e inorgânicas pelo processo de adsorção, podendo promover a mitigação da lixiviação dos herbicidas no solo (JIN et al., 2016; DECHENE et al., 2014).

### **3.3.3 Biocarvões para remediação ambiental de águas residuárias**

Dentre os diversos usos dos biocarvões para a remediação ambiental, a remoção de contaminantes orgânicos ou inorgânicos a partir de águas residuárias merece

destaque, sendo a elevada capacidade de adsorção desses materiais uma propriedade fundamental nesse contexto. (SILVA, 2018). Os compostos orgânicos que podem ser removidos de efluentes utilizando biocarvões incluem os corantes, compostos fenólicos, pesticidas, solventes e antibióticos. Dentre os compostos inorgânicos incluem-se a remoção de vários cátions e ânions, tais como íons de metais tóxicos (MOHAN et al., 2014). Para além da variedade de compostos que podem ser removidos de meio aquoso utilizando essa classe de materiais, biocarvões obtidos a partir de diferentes tipos de biomassa e em diferentes condições de pirólise têm sido utilizados.

Lui et al. (2011) obtiveram biocarvões provenientes de casca de arroz e de espiga de milho com alta capacidade de sorção para fenol preparados em temperaturas fixas e diferentes tempos de residência, parâmetro importante que é definido como o tempo decorrido desde a entrada do biocarvão no sistema de pirólise até a saída do mesmo. O biocarvão preparado em tempo de residência de 1,6 s exibiu uma capacidade de adsorção de fenol mais elevada, de  $589 \text{ mg g}^{-1}$ .

Oh et al. (2012) obtiveram biocarvões a partir de cascas de laranja e lodo de tratamento de água a 400, 600 e 700°C que foram usados para a adsorção de flúor. Os biocarvões de casca de laranja produzidos a 600 e 700°C adsorveram maiores quantidades do ânion.

Sem desprezar o potencial de toxicidade de diferentes contaminantes, os corantes merecem destaque no contexto dos processos de remediação. Os efluentes contendo corantes provenientes de várias atividades industriais, como de tingimento, impressão e têxtil, apresentam grande impacto na saúde humana devido à toxicidade dessa classe de moléculas. Portanto, esses corantes devem ser removidos antes de o efluente ser descartado no meio ambiente (PARK et al. 2019).

Qiu et al. (2009) mostraram altas capacidades de adsorção dos corantes azul brilhante reativo e rodamina B em biocarvões a base de palha e obtiveram um resultado eficaz para remoção dos corantes em águas residuais. Sewu et al. (2017) produziram biocarvões a partir de repolho coreano, palha de arroz e cavaco de madeira, sendo que o biocarvão produzido a partir de repolho coreano se mostrou como uma boa alternativa para produção de um adsorvente barato e industrialmente viável para a remoção dos corantes vermelho do congo (aniônico) e o violeta de cristal (catiônico) em águas residuais.

Chen et al. (2018) obtiveram que um biocarvão derivado de resíduos de macroalgas apresentou alta capacidade de adsorção para o corante verde malaquita,

alcançando quantidade de adsorção da ordem de  $5306,2 \text{ mg g}^{-1}$ , mostrando-se promissor em processor de remediação ambiental e economicamente viável. Zazycki et al. (2019) verificaram que biocarvão derivado de quitina foi eficiente para tratar efluente colorido contendo violeta de metila com porcentagem de remoção de 95%.

Ahmad et al. (2020) estudaram a remoção do corante azul de metileno utilizando biocarvões de casca de arroz, esterco de vaca e lodo doméstico. O biocarvão obtido a partir de esterco de vaca mostrou-se um adsorvente mais eficaz na remoção do corante, em que as eficiências de remoção variaram de 97,0 a 99,0% na faixa de pH variando de 2,0 a 11,0.

Chahinez et al. (2020) exploraram a viabilidade do biocarvão obtido através de uma pirólise direta de pecíolos de tamareira para a remoção do corante violeta cristal de solução aquosa obtendo uma capacidade de remoção média de  $24,36 \text{ mg g}^{-1}$ , concluindo a viabilidade do material para a remoção do referido corante de efluentes.

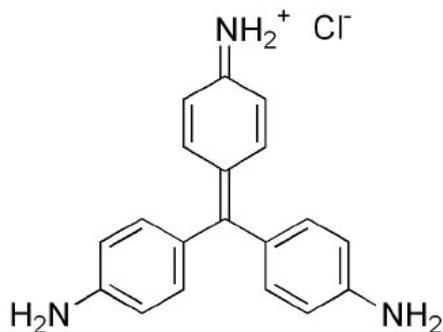
Cascas de café também já foram usadas para sínteses de biocarvões para adsorção. Guimarães et al. (2020) sintetizaram biocarvões a partir de cascas de café arábica por um processo de pirólise a 350 e 600°C e utilizaram para adsorção de Fe(II). O resultado obtido foi que ambos os biocarvões demonstraram eficiências semelhantes na remoção do metal, com uma capacidade máxima de adsorção de cerca de 110 mg de Fe por grama de biocarvão, tendo um potencial uso na adsorção em soluções aquosas.

Fica claro dos estudos acima que materiais econômicos e tecnologias eficientes, como os biocarvões, apresentam um alto interesse científico e público, o que mostra a importância de estudos associados a processos adsorptivos de corantes com uma promissora aplicação no tratamento de águas residuais poluídas por esses contaminantes.

### **3.4 Pararosanilina**

A pararosanilina (PRA) é um corante, isto é, um composto químico capaz de interagir com distintas superfícies conferindo-lhes cor. É um corante catiônico, pertencente à família dos trifenilmetanos. Apresenta um átomo de carbono central substituído por 2 ou 3 anéis de benzeno que, por sua vez, estão substituídos por grupos aminos. A Figura 1 apresenta a estrutura do corante PRA.

**Figura 1.** Estrutura do corante Pararosalina.



**Fonte:** CASTRILLON (2017)

A pararosanilina é um composto considerável tóxico, suspeito de ser carcinogênico e é pouco solúvel em água (na faixa de 1 a 4 g L<sup>-1</sup>, a 20°C). Para o PRA, é observado um máximo de absorção em  $\lambda_{\text{máx}}$  igual a 540 nm (CASTRILLON, 2017).

Ensaio potenciométricos de PRA mostram que este corante é um ácido monoprótico fraco (pKa = 8,78) e a partir da técnica espectrofotometria estima-se seu coeficiente de absorvidade molar é igual a 1,48 x 10<sup>4</sup> Lmol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> (JÚNIOR et al., 2010).

Historicamente, os corantes catiônicos foram utilizados no tingimento de algodão, couro e papel, mas foram descobertas aplicações nas mais diversas áreas como medicina e indústria alimentícia (MELLO, 2006). Atualmente catálise enzimática e multieletrocatálise, desenvolvimento de sensores em alimentos e obtenção de impressões digitais são algumas das aplicações do corante PRA. Devido as suas diversas aplicações fica evidente que a espécie química é empregada em uma ampla variedade de áreas científicas e industriais aproveitando suas propriedades físico-químicas únicas em solução.

### 3.5 Adsorção

Adsorção é um fenômeno físico-químico em que uma espécie, o adsorvato, se concentra sobre a superfície de outra espécie, o adsorvente (ATKINS, 1999). A adsorção pode ser química ou física. No caso de adsorção física, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de Van der Waals. A adsorção química, entretanto, envolve a troca ou compartilhamento de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química. Enquanto a adsorção química é altamente específica (capacidade de se ligar ao sítio ativo) a adsorção física por sua vez,

é não específica. Como nem todas as superfícies sólidas dos materiais possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato, os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química, que não são, portanto, independentes.

Vários são os fatores que influenciam a adsorção como a área superficial, a temperatura do sistema, natureza do solvente, pH do meio e as propriedades do adsorvente e do adsorvato. As propriedades do adsorvente incluem: área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, a natureza do adsorvato inclui sua polaridade, o tamanho da molécula/íon, solubilidade e acidez ou basicidade. (NASCIMENTO et al., 2014)

A adsorção é um dos métodos mais utilizados para a remoção de contaminantes a partir de diferentes meios. Na tentativa de entender apropriadamente o processo de adsorção relacionado ao uso de biocarvões em diferentes processos de remediação ambiental é essencial estabelecer os parâmetros cinéticos e de equilíbrio deste processo, que serão discutidos nas seções 3.5 e 3.6.

### **3.6 Cinética de adsorção**

Estudos de cinética de adsorção permitem avaliar a taxa de remoção do adsorvato da fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para a superfície ou interior da partícula do adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014).

A cinética de adsorção depende muito das propriedades físicas e químicas do material adsorvente como porosidade, área específica e do adsorbato como a concentração no adsorbato na solução e as interações existentes entre o adsorbato e o adsorvente. Além disso, outros fatores como temperatura, pH, força iônica, agitação podem afetar a velocidade de adsorção (FRANCISKI, 2018)

O tempo de contato durante o processo de adsorção é um fator importante que indica o comportamento cinético da adsorção para um determinado adsorvente numa determinada concentração inicial do adsorvato. Este tempo de contato pode levar minutos, horas ou até mesmo dias, até que o processo de remoção alcance o equilíbrio.

Os estudos cinéticos de adsorção são essenciais, visto que descrevem a velocidade de adsorção que por sua vez controla o tempo de residência do adsorbato na interface solução-adsorvente. Para isso, diferentes modelos cinéticos podem se ajustar aos dados

obtidos a fim de fornecer informações sobre o mecanismo de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014).

### 3.6.1 Modelos cinéticos de adsorção

Vários modelos cinéticos lineares são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção. Contudo, os modelos empregados mais frequentemente são os de pseudoprimeira ordem e de pseudo-segunda ordem (ROCHA et al., 2012).

A equação de pseudoprimeira ordem, também conhecida como equação de Lagergren, foi a primeira formulada para descrever empiricamente a adsorção em sistemas líquido-sólido (FRANCISKI, 2018). A forma linearizada desse modelo é representada pela Equação 1:

$$\log (q_e - q_t) = \log (q_e) - (k_1 / 2,303) t \quad (1)$$

em que  $q_e$  é a quantidade adsorvida do adsorbato no equilíbrio,  $q_t$  é a quantidade adsorvida no tempo  $t$ , e  $k_1$  é a constante de velocidade de adsorção de pseudoprimeira ordem. A equação de Lagergren é amplamente utilizada para descrever a cinética de adsorção de corantes (VADIVELAN et al., 2005).

No modelo cinético de pseudosegunda ordem, a velocidade da adsorção é dependente da quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorbente e da quantidade adsorvida no equilíbrio, podendo ser expressa na forma linearizada pela Equação 2 (HO e McKAY, 1998):

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

em que  $q_e$  é a quantidade adsorvida do adsorbato no equilíbrio,  $q_t$  é a quantidade adsorvida das espécies no tempo de contato  $t$  e  $k_2$  é a constante de velocidade de adsorção de pseudosegunda ordem.

### 3.7 Isotermas de adsorção

Isotermas de adsorção são curvas de equilíbrio que mostram a variação da quantidade adsorvida de um dado adsorbato sobre um sólido adsorbente em função da

pressão parcial (fase gasosa) ou da concentração (fase líquida) do adsorvato, em uma determinada temperatura, ou seja, ela descreve as relações de equilíbrio entre a quantidade do material adsorvido e a quantidade remanescente na fase fluida (ATKINS, 2003).

As isotermas de adsorção carregam informações muito importantes para o estudo do processo de adsorção. Por meio delas é possível estimar a quantidade máxima que um determinado adsorvente poderá adsorver de um determinado adsorvato. Além disso, elas fornecem informações sobre a termodinâmica de adsorção, permitindo avaliar as constantes de equilíbrio entre o adsorvato e o adsorvente durante o processo. Para o levantamento de uma isoterma é necessário adicionar quantidades conhecidas do adsorvato a uma solução em contato com o adsorvente, mantendo-os em contato durante o tempo necessário para que o sistema atinja o equilíbrio termodinâmico, à temperatura constante (PINHEIRO, 2018). A quantidade adsorvida de um material em um dado adsorvente, pode ser obtido através da Equação 3:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (3)$$

em que  $C_i$  e  $C_e$  são, respectivamente, as concentrações inicial e de equilíbrio em solução, apresentadas em  $\text{mg L}^{-1}$ ,  $V$  é o volume de solução, em L, e  $m$  é a massa de adsorvente, expressa em g (FERREIRA, 2016). Por meio das isotermas de adsorção se têm dados com informações essenciais sobre a capacidade de retenção das partículas, assim como a força de ligação entre o adsorvato e o adsorvente. Desta forma, muitas equações de isotermas foram propostas com dois ou mais parâmetros para ajustar os dados experimentais. Dentre elas, as isotermas de Langmuir e Freundlich.

### 3.7.1 Modelo de isotermas

Para estabelecer uma correlação apropriada para as curvas de equilíbrio de adsorção, modelos de isotermas são utilizados, como os modelos de Langmuir e Freundlich. O modelo de Langmuir assume que a adsorção ocorre em sítios específicos e homogêneos na superfície do adsorvente, sendo cada sítio responsável pela adsorção de apenas uma molécula de adsorvato, não podendo ocorrer nenhuma adsorção adicional (LANGMUIR, 1916). A Equação 4 representa a equação da isoterma de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

em que  $q_e$  é a quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $q_{max}$  é a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $K_L$  é a constante de interação adsorvato/adsorvente ( $\text{L mg}^{-1}$ ) e  $C_e$  é a concentração do adsorvato na solução na condição de equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

A Equação 4 então pode ser linearizada para regressão e obtenção dos parâmetros  $q_{max}$  e  $K_L$  de uma forma mais simples do que a regressão não linear (Equação 5).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad (5)$$

O modelo da isoterma de Freundlich é um modelo empírico que é utilizado para a descrição de sistemas nos quais o adsorvente possui superfície heterogênea, onde ocorre adsorção em multicamadas com interação entre as moléculas de adsorbato (FREUNDLICH, 1906). A Equação 6 representa a isoterma de Freundlich:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

em que  $q_e$  é a quantidade de soluto adsorvido ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $C_e$  é a concentração de equilíbrio em solução ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $n$  é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície, e  $K_F$  é a constante de Freundlich associada à capacidade de adsorção ( $\text{mg}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1}) \text{L}^{1/n}$ ). A linearização da Equação 6 fornece a Equação 7:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (7)$$

em que os parâmetros  $K_F$  e  $n$  podem ser calculados, respectivamente, pela interseção com o eixo das ordenadas e pela inclinação da curva de  $\log q_e$  versus  $\log C_e$  (NASCIMENTO et al., 2014).

## **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1 Materiais**

Foi utilizada uma câmara de controle de temperatura do tipo B.O.D. Solab (SI – 200). Os reagentes utilizados foram o corante pararosanilina pureza 90% (Sigma Aldrich), ácido acético pureza 99,7% (Synth), ácido bórico pureza 99,5% (Synth) e ácido fosfórico pureza 85% (Synth). Os biocarvões de granulometria 100 mesh utilizados, foram fornecidos pelo Departamento de Física da UFLA, preparados sob orientação da professora Jenaina Ribeiro Soares. Todas as soluções foram preparadas utilizando água deionizada. A análises de espectroscopia de absorção molecular no ultravioleta-visível foram realizadas em um espectrofotômetro UV-1601PC (Shimadzu).

### **4.2 Métodos**

#### **4.2.1 Preparo dos biocarvões**

Os biocarvões foram produzidos seguindo a metodologia descrita por Franca (2020). De forma simplificada, a biomassa (cascas de café) seca e triturada foi submetida a um programa de aquecimento específico em um forno do tipo tunel (EDG/série FT-HI) horizontal e inclinável, bipartido, com 3 zonas de aquecimento independentes. A amostra foi aquecida a uma taxa de 10°C por minuto sob fluxo de 400 mL min<sup>-1</sup> de gás argônio. Para cada temperatura final de pirólise (400, 500, 750 e 900 °C), o material permaneceu por um tempo de 2h e então foi deixado resfriar naturalmente até a temperatura ambiente.

#### **4.2.2 Preparo da solução tampão**

O tampão utilizado foi o Britton-Robinson. Para o preparo do tampão, inicialmente foi preparada uma mistura de ácidos com concentração final 0,100 mol L<sup>-1</sup>. Utilizaram-se 5,70 mL de ácido acético, 6,2141 g de ácido bórico e 6,70 g de ácido fosfórico. Após a total dissolução, o ácido bórico foi adicionado a um balão de 1,00 L, juntamente com o ácido acético, ácido fosfórico, e completado com água deionizada até o menisco. Por fim, o pH foi ajustado para o valor desejado adicionando-se uma solução de NaOH (2 molL<sup>-1</sup>), utilizando-se o pHmetro mPA-210 (Tecnopon).

### **4.2.3 Determinação do ponto isoelétrico dos biocarvões**

Para a determinação do ponto isoelétrico, uma solução de NaCl  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  foi preparada. Para cada biocarvão desejado pesou-se uma massa de  $0,0250 \text{ g}$  do material e adicionaram-se  $25,00 \text{ mL}$  da solução de NaCl com pH inicial ajustado. O pH da solução de NaCl foi ajustado adicionando-se solução de HCl ( $0,1$  ou  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) ou de NaOH ( $0,1$  ou  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ), utilizando-se um pHmetro mPA-210 (TecnoPON). Os valores de pH iniciais investigados foram  $3,00$ ;  $4,00$ ;  $5,00$  pH da solução,  $9,00$  e  $11,00$ . As amostras contendo as misturas do biocarvão com cada solução de pH ajustado foram agitadas em intervalos de  $10$  minutos após decorrerem  $10$  minutos,  $12$  horas e  $24$  horas a partir da mistura dos componentes. Após a última agitação, as amostras permaneceram em repouso por mais  $24 \text{ h}$ , e então foram submetidas a leitura do pH. Durante todo o tempo, as amostras foram mantidas na B.O.D. à  $25^\circ\text{C}$ . Cada análise foi realizada em duplicada.

### **4.2.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

Os espectros no infravermelho (IV) dos biocarvões foram obtidos na faixa entre  $400 \text{ cm}^{-1}$  e  $4000 \text{ cm}^{-1}$  utilizando o espectrômetro IRAfinity-1 no modo de reflexão total atenuada (ATR). Cada espectro foi obtido a partir de  $32$  varreduras da amostra com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

### **4.2.5 Determinação do efeito do pH sobre a capacidade de adsorção de PRA**

Uma solução de PRA foi preparada dissolvendo a massa do corante ( $0,0227 \text{ g}$ ) em  $200 \text{ mL}$  de solução, obtendo uma concentração final de  $102 \text{ mg L}^{-1}$ . Em frascos de  $40,00 \text{ mL}$ , adicionou-se uma massa de  $0,0200 \text{ g}$  de cada biocarvão,  $1,30 \text{ mL}$  da solução estoque de PRA e  $8,70 \text{ mL}$  do tampão (pH  $2,00$ ;  $6,00$ ;  $7,50$ ;  $9,00$  ou  $12,00$ ). Uma amostra referência foi preparada seguindo o mesmo procedimento, porém na ausência do corante.

As amostras, em cada valor de pH, foram agitadas ininterruptamente por  $10$  minutos após  $1$ ,  $12$  e  $24 \text{ h}$  a partir do tempo de preparo das amostras, mantendo-as na B.O.D. à  $25^\circ\text{C}$ . Após o sistema alcançar o equilíbrio ( $48$  horas), foram coletados os sobrenadantes, que foram diluídos com água deionizada quando necessário.

As amostras foram submetidas à análise no espectrofotômetro UV-visível. Durante a troca de cada amostra, a cubeta foi devidamente lavada com água destilada e

etanol. O software utilizado foi UV-Probe, padronizando a faixa de leitura de 350 a 750 nm, com comprimento de onda de máxima absorvância selecionado igual a 541 nm (pH igual a 2,00; 6,00; 7,50 e 9,00) e 284 nm (pH igual a 12,00). Todas as análises foram realizadas em duplicada.

A porcentagem de remoção (%R), que mostra a capacidade que o adsorvente tem em remover o adsorbato (corante) da solução, foi obtida por meio da Equação 8:

$$\%R = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (8)$$

em que  $C_i$  e  $C_e$  são as concentrações inicial e de equilíbrio em solução, que são proporcionais a absorvância da solução, antes e após a adsorção.

#### 4.2.6 Cinética de adsorção

Para avaliar o comportamento cinético de adsorção do corante PRA, curvas de quantidade adsorvida em função do tempo foram construídas para os BC400 e BC500 em soluções tampões de pH 7,50. Para a realização de cada experimento, uma solução de PRA foi preparada obtendo-se uma concentração final de  $150 \text{ mg L}^{-1}$ .

Para a determinação da quantidade adsorvida de corante para cada biocarvão em função do tempo, em diferentes tubos de vidro de 40 mL foram adicionados 0,0200 g de biocarvão, 8,50 mL da solução tampão de pH 7,50, 1,00 mL da solução de PRA ( $150 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 0,50 mL de água. Após a preparação das amostras, colocaram-se as mesmas sob agitação constante de 120 rpm durante diferentes intervalos de tempo entre 0 e 24h. Após a agitação, as amostras foram recolhidas, centrifugadas por cinco minutos em rotação de 2000 rpm, sendo coletadas alíquotas do sobrenadante que foram levadas para análise em um espectrofotômetro de absorção molecular no UV-visível (espectrofotômetro UV-1601PC, Shimadzu) para a determinação da concentração do corante na solução em contato com o biocarvão. As análises no UV-vis foram realizadas por meio do software UV-Probe na faixa de 350 nm a 750 nm. O comprimento de onda de máxima absorção foi de 541 nm. Todas as análises foram realizadas em duplicada e durante as trocas das amostras em análise, a cubeta foi devidamente lavada com água destilada e etanol. A mesma metodologia foi utilizada para os dois biocarvões.

#### **4.2.7 Isotermas de adsorção**

Para a obtenção das isotermas, uma solução estoque do corante pararosalinina foi preparada dissolvendo-se uma massa de corante em água deionizada e mantendo sobre agitação até total dissolução. Após a dissolução, a solução foi transferida para um balão de 200,00 mL, obtendo-se uma concentração final do corante de cerca de 150,0 mg L<sup>-1</sup> para cada biocarvão trabalhado. Para cada isoterma, em diferentes frascos adicionaram-se: 0,0200 g do BC desejado e 10,00 mL de soluções contendo solução tampão em pH 7,50 e diferentes proporções, em volume, da solução do corante pararosanilina e de água deionizada, de forma que a concentração de corante variou entre 0 e 60,0 mg g<sup>-1</sup>.

As amostras contendo a solução do corante e o biocarvão foram agitadas manualmente por 10 minutos a partir da adição dos reagentes em intervalos de tempo de 1 hora, 6 horas, 12 horas e 24h. O sistema foi deixado durante todo o processo na B.O.D. na temperatura determinada para o estudo. Após o equilíbrio do sistema e decantação do material sólido (48 horas), o sobrenadante de cada amostra foi coletado, sendo adequadamente diluído com solução tampão quando necessário, obtendo-se um volume final de 5,00 mL.

Amostras padrões do corante com concentração conhecida também foram preparadas para obtenção da curva analítica. As amostras diluídas e os padrões foram submetidos a análise no espectrofotômetro UV-visível. Durante a troca de cada amostra, a cubeta foi devidamente lavada com água destilada e etanol. O software utilizado foi UV-Probe, padronizando a faixa de leitura de 350 a 750 nm, sendo o comprimento de onda de máxima absorbância selecionado igual a 541 nm. O procedimento foi repetido para cada biocarvão.

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)**

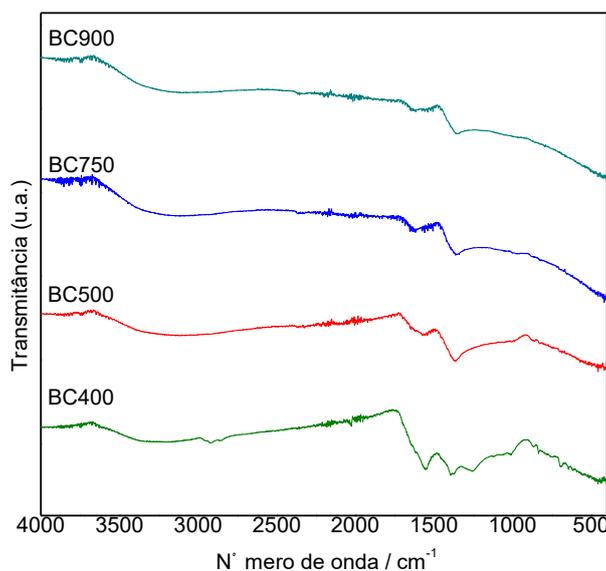
A espectroscopia vibracional de infravermelho por transformada de Fourier é uma técnica de caracterização que mostra transições vibracionais entre os níveis de energia das moléculas. A condição para que a radiação infravermelha seja absorvida por uma molécula é que haja variação do momento de dipolo elétrico da molécula como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional. Somente nessas

circunstâncias, o campo elétrico alternante da radiação incidente interage com a molécula, originando os espectros (MAGNO, 2013).

A análise de FTIR também permite a obtenção de informações sobre os grupos funcionais presentes na superfície dos biocarvões produzidos nas diferentes temperaturas de pirólise. Essas informações são obtidas por meio dos espectros de absorção que apresentam as bandas de vibrações dos grupos funcionais específicos, que podem atuar como sítios de adsorção (POLASTRELI, 2019). Diante disso, investigar os grupos funcionais presentes nos materiais adsorventes é fundamental para ajudar a desvendar os mecanismos de adsorção.

A Figura 2 apresenta os espectros de FTIR dos biocarvões provenientes de cascas de café obtidos em diferentes temperaturas de pirólise (400, 500, 750 e 900°C).

**Figura 2.** Espectros de FTIR dos BC400, BC500, BC750 e BC900.



**Fonte:** CASTRO (2021)

Os espectros de FTIR demonstraram heterogeneidade de grupos funcionais presentes nos biocarvões submetidos a diferentes temperaturas de pirólise. Comparando os espectros dos biocarvões, observa-se a presença de bandas de vibração em  $3250\text{ cm}^{-1}$  para todos os espectros, associadas à presença de grupos hidroxilas (atribuídos aos compostos fenólicos, álcoois, celulose). Entretanto, espera-se que essa banda seja pouco intensa (ou inexistente) para os BC à medida que a temperatura de pirólise aumenta (RODRIGUEZ et al., 2020).

Para o BC400, observa-se um conjunto de bandas em torno  $2900\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento vibracional simétrico e assimétrico de grupos  $\text{CH}_2$  (CASTRO, 2003). Observa-se que há o desaparecimento das bandas em  $2920\text{ cm}^{-1}$  e  $2947\text{ cm}^{-1}$  à medida que a temperatura de pirólise aumenta, indicando a perda de grupos de carbono alifáticos na estrutura do material.

Para todos os biocarvões, observa-se a banda em  $1625\text{ cm}^{-1}$  atribuída a  $\text{C}=\text{C}$  de aromático. A banda em  $1591\text{ cm}^{-1}$  é observada para todos os biocarvões, exceto para o BC900. Esta banda é atribuída aos grupos funcionais com dupla ligação com oxigênio, especificamente os grupos carboxilatos (NANDA et al., 2013).

As bandas em torno de  $1000\text{ cm}^{-1}$ , observadas para os biocarvões obtidos a 400 e 500, são correspondentes aos estiramentos do grupo  $\text{C}-\text{O}$  da celulose, hemiceluloses e lignina ou  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  da celulose e hemicelulose, e apresentam tendência de desaparecimento à medida que a temperatura de pirólise se eleva (VEIGA, 2016).

Os resultados indicam que a temperatura de pirólise empregada influencia diretamente a estrutura da superfície (presença de grupos funcionais) dos biocarvões e como consequência, devem afetar a capacidade adsorptiva de cada biocarvão.

Rodriguez et al. (2020) obtiveram biocarvões produzidos em temperatura de pirólise de 300, 400, 500, 600 e 700 °C a partir de resíduos agrícolas e industriais. Os dados de FTIR também evidenciaram a presença de grupos funcionais de carbonos alifáticos e hidroxilas, grupos funcionais comumente encontrados em BC, além de carboxilatos e aromáticos. Observa-se que à medida que a TP aumentou, ocorreu a atenuação da banda associada a hidroxila e grupos  $\text{CH}_2$ . Além disso, o tipo de resíduo também influenciou diretamente a estrutura dos biocarvões obtidos.

Albalasmeh et al. (2020) caracterizaram biocarvões provenientes de resíduos agrícolas e a análise por FTIR indicou que a superfície do biocarvão era rica em grupos hidroxila, fenólicos, carbonila e alifáticos. Porém, a temperatura de pirólise afetou os grupos funcionais, com diferenças pronunciadas entre os biocarvões preparados a 300°C e aqueles preparados a 600°C. A diferença mais notável foi o desaparecimento da banda correspondente ao grupo hidroxila de todos os biocarvões preparados a 600°C.

## 5.2 Ponto de carga zero

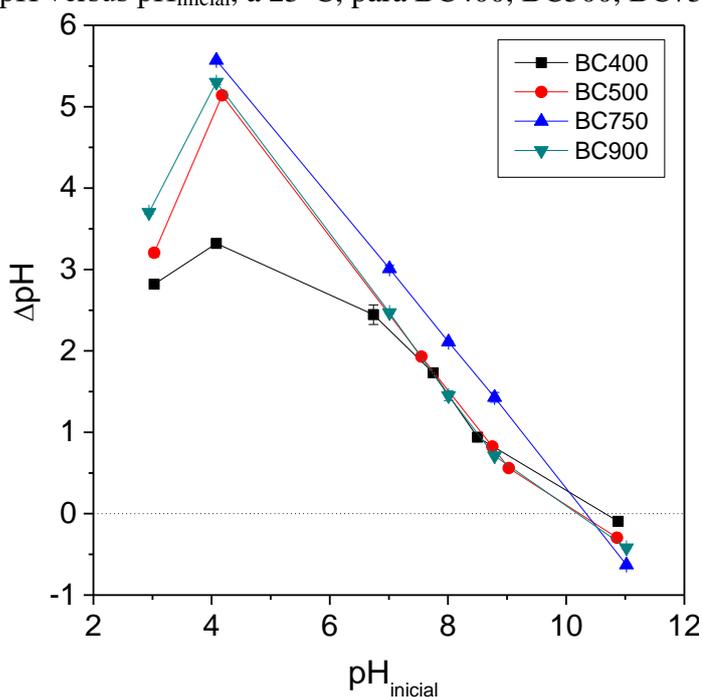
O ponto de carga zero (PCZ) consiste em uma caracterização para materiais adsorventes. Esse parâmetro indica o valor de pH no qual o adsorvente apresenta a

carga eletricamente nula em sua superfície, ou seja, em que o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas (OLIVEIRA, 2018).

Dentre as técnicas utilizadas para a caracterização dos biocarvões, o PCZ é de máxima importância visto que fornece informações sobre as possíveis interações que a superfície do biocarvão pode sofrer quando aplicados em determinados meios reacionais (POLASTRELI, 2019). Na adsorção, as cargas do adsorvato e do adsorvente devem ser opostas para que haja uma maior interação eletrostática entre ambos. Se as cargas forem iguais, o processo de adsorção será prejudicado, pois haverá repulsão eletrostática (NASCIMENTO et al., 2014). Ou seja, o pH é um parâmetro fundamental na adsorção em solução, pois determina a carga da superfície do adsorvente e governa as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato.

A Figura 3 mostra os resultados de  $\Delta\text{pH}$  versus  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  obtidos para determinação do PCZ dos biocarvões em diferentes temperaturas de pirólise.

**Figura 3.**  $\Delta\text{pH}$  versus  $\text{pH}_{\text{inicial}}$ , a 25°C, para BC400, BC500, BC750 e BC900.



**Fonte:** CASTRO (2021)

A partir do gráfico da Figura 3, por interpolação das curvas, obtiveram-se os valores de PCZ para os BC400, BC500, BC750 e BC900 que foram 10,66, 10,17, 10,33 e 10,07, respectivamente. Para valores de pH abaixo do PCZ de cada BC, a superfície do adsorvente é positiva, enquanto acima deste valor, é negativa. Esses valores são

bastantes elevados, indicando a presença de uma elevada fração de grupos funcionais do material com alto valor de pKa.

Ahmad et al. (2020) obtiveram biocarvões pirolisados a 500°C a partir de diferentes biomassas, obtendo valores de PCZ mais baixos. Os valores foram 7,8, 6,3 e 6,0 para os biocarvões de esterco de vaca, casca de arroz e lodo doméstico, respectivamente. Diante de estudos podemos aferir que o tipo de biomassa utilizada na produção do biocarvão, assim como a temperatura de pirólise, afetam diretamente as propriedades do biocarvão e, conseqüentemente, a adsorção (GUILHEN, 2018).

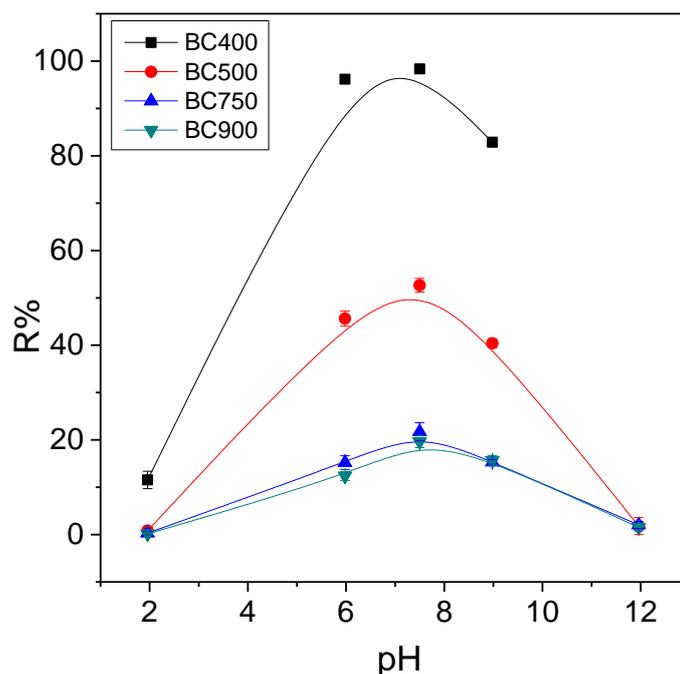
### **5.3 Efeito do pH**

O pH é um parâmetro importante que influencia fortemente a carga das espécies que participam do processo de adsorção. A intensidade desse efeito pode ser maior ou menor conforme o adsorvente, uma vez que as cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características da superfície, influenciando fortemente a adsorção (NASCIMENTO et al., 2014).

Em efluentes, por exemplo, para a remoção de contaminantes é fundamental saber quais as espécies presentes no meio, já que a distribuição de algumas delas, assim como suas cargas, são dependentes do pH. Assim, a variação deste parâmetro poderá favorecer ou não a adsorção, sendo que a carga do adsorvato deve ser analisada juntamente com a carga do adsorvente nesse processo.

A Figura 4 mostra a porcentagem de remoção (%R) de PRA em diferentes valores de pH para os biocarvões obtidos em temperaturas de pirólise iguais a 400, 500, 750 e 900°C.

**Figura 4.** Porcentagem de remoção de PRA em função do pH.



**Fonte:** CASTRO (2021)

A Figura 4 mostra que a quantidade adsorvida de PRA dependeu do valor do pH do sistema, indicando um papel importante das interações eletrostáticas no processo adsorptivo, sendo essa dependência mais intensa para os BC obtidos em menores temperaturas de pirólise. Os menores valores de %R foram obtidos em pH 2,00, sendo próximos de zero para os biocarvões obtidos nas temperaturas mais altas. Neste pH, o corante, com  $pK_a = 8,78$ , e os biocarvões, com PCZ maior que 10,00 estão positivamente carregados, indicando repulsão eletrostática entre eles e desfavorecendo a adsorção. Um aumento gradual de %R ocorre até alcançar um valor máximo em pH 7,50, independente da TP.

O aumento de %R observado na faixa de pH entre 2,00 a 7,50 ocorreu como resultado do decréscimo da intensidade das interações eletrostáticas repulsivas entre o corante e o BC, devido a redução da carga positiva na superfície dos biocarvões com o aumento do pH. Apesar de estas interações repulsivas ainda se manterem nesta faixa de pH, a remoção ocorreu com valores em torno de 80%, indicando que outros tipos de interações entre o corante e os BC foram importantes para a adsorção acontecer.

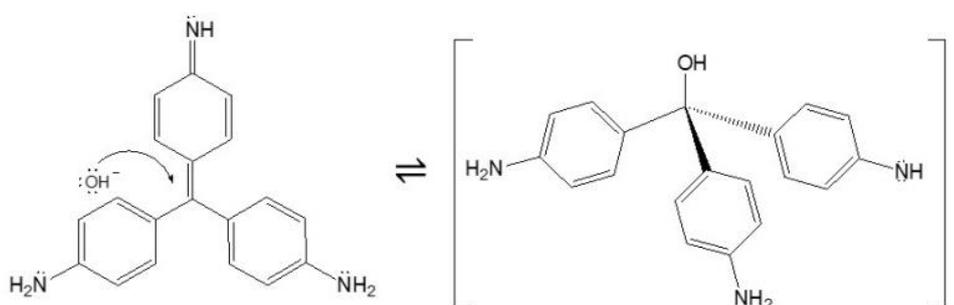
Observa-se que a TP determinou os valores de quantidade adsorvida, embora o efeito do pH tenha sido similar para todos os biocarvões, o BC400 independente do pH apresentou a maior %R. Isso sugere que as diferentes TP influenciaram as propriedades

superficiais dos BC e conseqüentemente a magnitude das interações intermoleculares determinando a adsorção. As análises de FTIR comprovam esta hipótese pelas diferentes composições superficiais obtidas, que mostraram o aumento da quantidade de grupos funcionais oxigenados com a diminuição da TP. A principal evidência desse aspecto foi a queda de intensidade da banda associada ao estiramento da ligação O-H, para os BC obtidos a 750 e 900°C.

Os grupos funcionais oxigenados presentes na superfície dos BC, ácidos ou básicos, possibilitam a formação de ligações de hidrogênio com o corante. Este tende a atuar como aceptor de ligações de hidrogênio, por meio dos elétrons livres sobre os átomos de nitrogênio do corante, ou como doador de ligação de hidrogênio, por meio dos átomos de hidrogênio ligados aos átomos de nitrogênio. Este tipo de interação se mostrou favorecida com o BC400, material com maior teor superficial de grupos funcionais oxigenados que possibilitou os maiores valores de  $q_e$  apresentados.

Em pH igual a 9,00 observa-se a redução da quantidade adsorvida. O corante encontra-se parcialmente desprotonado ( $\text{pH} > \text{pKa}$ ) neste pH, o que possibilita um ataque nucleofílico no carbono central pelas hidroxilas presentes no meio, fazendo-o mudar sua geometria e adquirir uma carga negativa. A Figura 5 apresenta a reação do ataque nucleofílico da hidroxila no carbono central da molécula do corante PRA em meio básico.

**Figura 5.** Reação entre o corante PRA e a hidroxila em pH 9,00.



**Fonte:** CASTRO (2021)

Em pH 12,00 a adsorção é reduzida a quase zero novamente. Além do corante apresentar carga negativa neste pH, o BC também começa a adquirir cargas negativas, pela remoção dos átomos de hidrogênio ácidos da superfície do BC, reduzindo também a capacidade de formação de ligações de hidrogênio. Com ambos negativamente

carregados, as interações eletrostáticas repulsivas entre o corante e o BC voltam a dominar o sistema.

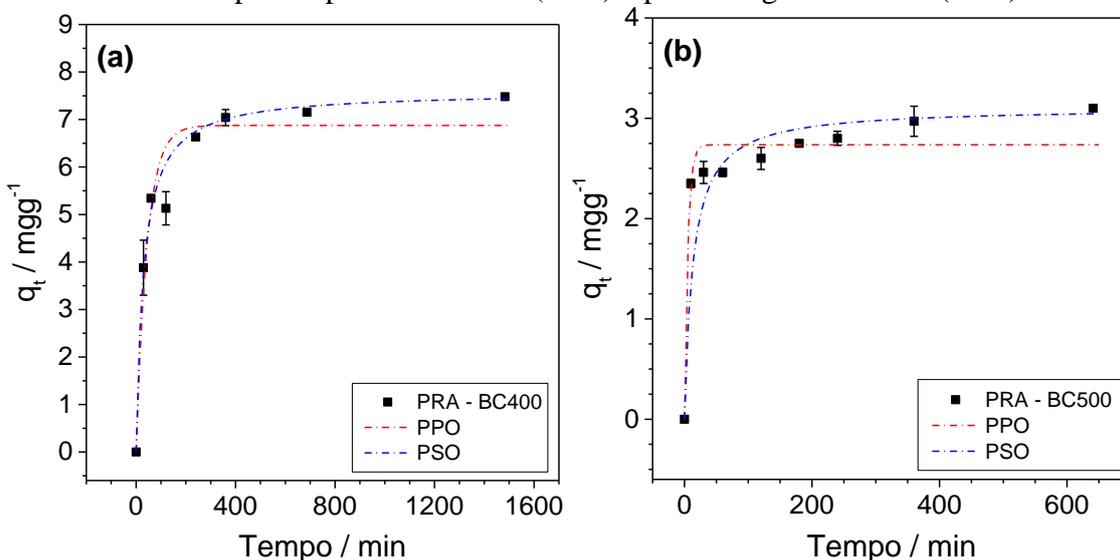
Diante dos resultados de efeito do pH, nos estudos apresentados a seguir utilizou-se o pH 7,50 de maior adsorção.

#### 5.4 Cinética de adsorção

O estudo cinético é importante, pois revela a influência do tempo de contato sobre a quantidade de corante adsorvida pelo material adsorvente (SILVA, 2018). Os dados cinéticos permitem a modelagem da velocidade de reação de adsorção e a determinação dos mecanismos envolvidos, tais como reação química e transferência de massa, a partir da comparação entre os dados experimentais e os calculados a partir dos modelos (GUILHEN, 2018).

A Figura 6 apresenta as curvas de cinética de adsorção para o corante PRA em contato com o BC400 e BC500.

**Figura 6.** Curvas de cinética de adsorção de PRA: (a) PRA- BC400 e (b) PRA-BC500, a 25°C e pH 7,50. As linhas tracejadas mostram as curvas obtidas pelos modelos cinéticos pseudoprimeira ordem (PPO) e pseudosegunda ordem (PSO).



Fonte: CASTRO (2021)

Podemos então plotar gráficos de  $\log (q_e - q_t)$  versus  $t$ , para determinar as constantes de velocidade e o equilíbrio de adsorção na representação modelo de PPO indicando que a velocidade de remoção do adsorvato com o tempo é diretamente proporcional a diferença na concentração de saturação. Enquanto no modelo PSO, a velocidade da reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do

adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio (CARVALHO, 2010). Para confirmar isso, foi necessário plotar um gráfico de  $t/qt$  versus  $t$ . Assim, pode-se avaliar cineticamente o processo de adsorção, temos que avaliar os parâmetros cinéticos dos processos obtidos pelas regressões lineares dos gráficos dos modelos de pseudoprimeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO).

A Tabela 1 apresenta os valores dos parâmetros cinéticos de adsorção obtidos a partir da aplicação dos modelos de PPO e PSO. As curvas referentes a esses ajustes são mostradas na Figura 6.

**Tabela 1.** Parâmetros cinéticos de adsorção de PRA em BC400 e BC500, a 25°C e pH 7,50.

Parâmetro	PRA – BC400	PRA – BC500
<b>Modelo Cinético de Pseudoprimeira Ordem</b>		
$q_e(\text{exp}) / \text{mg g}^{-1}$	7,48	3,10
$q_e(\text{teo}) / \text{mg g}^{-1}$	3,69	1,16
$K_1 / \text{min}^{-1}$	$4,22 \times 10^{-3}$	$6,24 \times 10^{-3}$
$R^2$	0,8192	0,7651
<b>Modelo Cinético de Pseudosegunda Ordem</b>		
$q_e(\text{exp}) / \text{mg g}^{-1}$	7,48	3,10
$q_e(\text{teo}) / \text{mg g}^{-1}$	7,59	3,11
$K_2 / (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	$4,43 \times 10^{-3}$	$2,45 \times 10^{-2}$
$R^2$	0,9989	0,9976

**Fonte:** CASTRO (2021)

Com base nos resultados apresentados na Tabela 1, avalia-se de forma quantitativa os modelos através de comparações dos coeficientes de correlação ( $R^2$ ). Observa-se que os valores de  $R^2$  para o modelo de cinética de pseudoprimeira ordem foram inferiores aos valores obtidos para o modelo pseudosegunda ordem, o que mostra que os processos de adsorção para ambos os adsorventes se ajustam melhor ao segundo mecanismo. A escolha pela utilização deste ajuste também é confirmada através de comparações entre os valores de  $q_e$  determinados experimentalmente ( $q_e(\text{exp})$ ) com os valores de  $q_e$  calculados ( $q_e(\text{calc})$ ), sendo que no modelo cinético de pseudosegunda ordem, esses valores são muito próximos entre si.

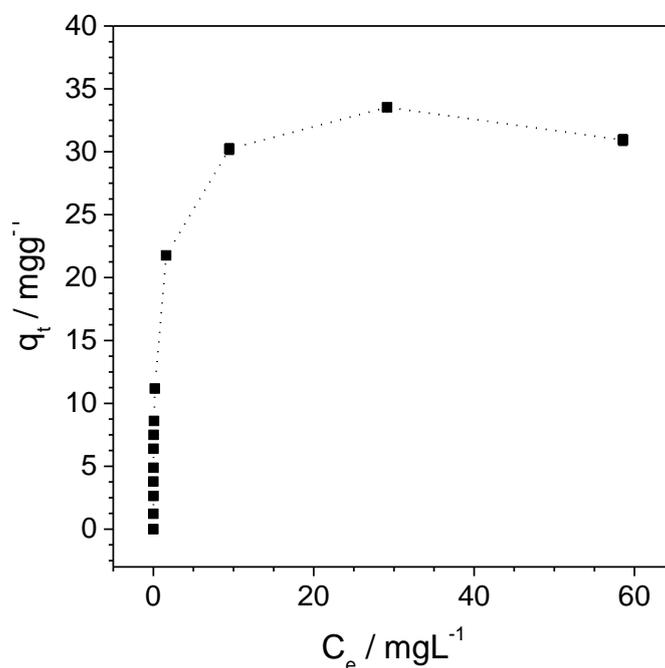
Os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem e de pseudosegunda ordem são usualmente aplicados em investigações da cinética de adsorção. Chen et al. (2019) obteve para o biocarvão proveniente de lodo e casca de arroz dados cinéticos de quatro corantes que mostraram boa correlação com o modelo de pseudosegunda ordem. Silva et al. (2020) produziram um biocarvão a partir do resíduo sólido produzido após a

extração do óleo de mamona. Este biocarvão foi ativado com ácido sulfúrico que promoveu uma adsorção eficiente do corante azul de metileno. Estudos cinéticos mostraram que o modelo de pseudosegunda ordem ( $R^2 \geq 0,99$ ) se ajustou melhor aos dados. Eltaweil et al. (2020) obtiveram um compósito magnético baseado em biocarvão derivado de palha de milho, eficiente para a adsorção do corante verde malaquita e seguiu cinética de segunda ordem.

### 5.5 Isotermas de adsorção

As isotermas são as representações mais comuns de dados de adsorção, que possibilitam interpretações moleculares a respeito do processo de interação entre um soluto e uma interface. Elas descrevem as relações de equilíbrio entre a quantidade do soluto adsorvido, expressa em  $\text{mg g}^{-1}$  de material, e a quantidade remanescente na solução. A Figura 7 mostra a isoterma de adsorção do corante PRA sobre o BC400, a  $25^\circ\text{C}$  e em pH 7,50.

**Figura 7.** Isoterma de adsorção de PRA sobre BC400, a  $25^\circ\text{C}$  e em pH 7,50.



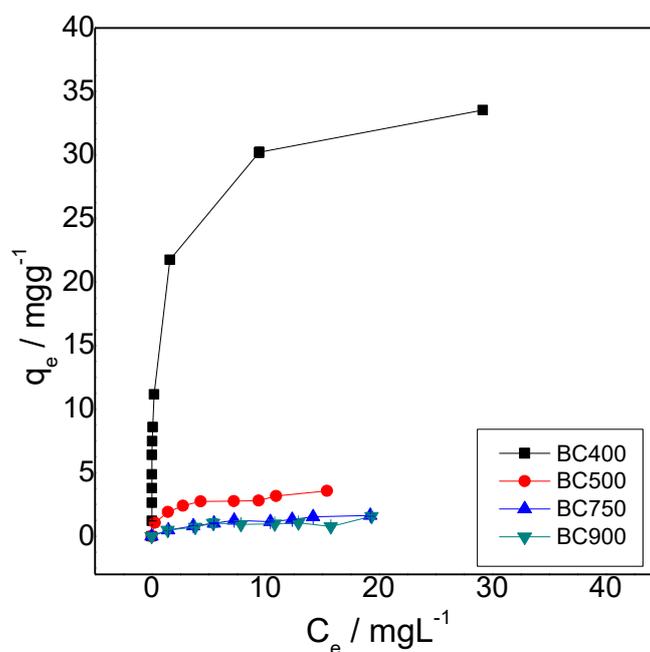
Fonte: CASTRO (2021)

A partir da isoterma de adsorção é possível observar o aumento da quantidade adsorvida ( $q_e$ ) à medida que a concentração do corante PRA aumenta. Para este biocarvão, nota-se que em valores menores a  $1 \text{ mg L}^{-1}$  de corante na solução, o valor de

$q_e$  aumenta abruptamente e então, a inclinação da curva diminui, alcançando um patamar em concentração de aproximadamente  $10 \text{ mg L}^{-1}$ .

Os fenômenos de adsorção são resultados de diversos fatores que interferem ou contribuem para adsorção. Desta forma, são vários os fatores que influenciam o processo de adsorção como a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio. Para avaliar o efeito da propriedade do adsorvente sobre a capacidade de remoção do corante PRA, isotermas de adsorção de PRA sobre biocarvões obtidos em diferentes temperaturas de pirólise, a  $25^\circ\text{C}$  e em pH 7,50 foram obtidas (Figura 8). Os dados do BC400 foram apresentados na faixa entre 0 e  $30 \text{ mg L}^{-1}$  para facilitar a visualização da escala.

**Figura 8.** Isotermas de adsorção de PRA sobre BC400, BC500, BC750 e BC900, em pH 7,50 e  $25^\circ\text{C}$ .



Fonte: CASTRO (2021)

A comparação entre as isotermas de adsorção mostra que a adsorção de PRA dependeu da temperatura de pirólise a qual o biocarvão foi submetido. Observa-se que o BC400 apresentou a maior capacidade adsorptiva, com valores de  $q_e$  superiores a  $30 \text{ mg g}^{-1}$ . O aumento da temperatura de pirólise do BC fez os valores de  $q_e$  diminuírem, alcançando valores mais do que 6 vezes menores do que aqueles observados para o BC400. Para os biocarvões BC750 e BC900, os valores de  $q_e$  ficaram praticamente

constantes, indicando que o aumento da temperatura para além de 750°C não promove alterações importantes nas propriedades adsorptivas para o PRA.

Contudo, é importante ressaltar que para compreender as diferenças entre as quantidades adsorvidas de PRA pelos biocarvão obtidos pelos diferentes tratamentos térmicos, é necessário entender os resultados obtidos a partir das propriedades dos adsorventes já mencionadas. O BC400 apresentou uma maior capacidade de adsorção devido ao efeito que os grupos funcionais presentes na superfície dos biocarvão provocam na adsorção. A maior concentração de grupos oxigenados superficiais desse biocarvão favoreceu a formação de ligações de hidrogênio entre o corante e os grupos ácidos e básicos da superfície, determinando os maiores valores de quantidade adsorvida de PRA no BC400. Provavelmente grupos funcionais que interagem com o corante nos biocarvão de menor temperatura foram completamente removidos nas temperaturas de 750 e 900°C.

Cabe destacar também que as diferenças de comportamento adsorptivo não resultam de questões eletrostáticas, visto que no pH avaliado, todos os biocarvão estão abaixo de seu PCZ, estando ambos corante e biocarvão positivamente carregados.

Para estabelecer uma comparação mais adequada para as curvas de equilíbrio de adsorção de PRA nos diferentes BC, modelos de isotermas podem ser ajustados aos dados experimentais. Dentre eles pode-se citar os modelos de Langmuir e Freundlich. Estes modelos foram utilizados para interpretar os dados experimentais de adsorção do PRA pelo fato de esses modelos serem muito utilizados em sistemas utilizando biocarvão (NASCIMENTO et al., 2014).

A Tabela 2 mostra os parâmetros das equações de Langmuir e Freundlich obtidos para análise da adsorção de PRA sobre BC400, BC500, BC750 e BC 900.

**Tabela 2.** Parâmetros de Langmuir e Freundlich obtidas para análise da adsorção de PRA em biocarvões obtidos em diferentes temperaturas de pirólise.

<b>Parâmetros</b>	<b>BC 400</b>	<b>BC 500</b>	<b>BC 750</b>	<b>BC 900</b>
<b>Langmuir</b>				
$q_{\text{máx}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	13,11	3,62	2,03	1,30
$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	27,40	0,70	0,18	0,34
$R^2$	0,9467	0,9774	0,9582	0,7019
<b>Freundlich</b>				
N	2,06	3,58	2,15	3,19
$K_F$ (mg <sup>1-(1/n)</sup> (g <sup>-1</sup> ) L <sup>1/n</sup> )	28,89	1,66	0,43	0,48
$R^2$	0,7317	0,9646	0,9579	0,6236

**Fonte:** CASTRO (2021)

Analisando os dados experimentais e os modelos das isotermas, observa-se que, segundo os valores de  $R^2$  de alta significância, o modelo de isoterma que melhor se ajusta aos dados experimentais é o de Langmuir. Como pode ser observado, com o aumento da temperatura de pirólise, o valor de  $q_{\text{máx}}$  diminui, assim como o valor de  $K_L$ . Isso ocorre, pois, em geral, adsorventes eficientes apresentam altos valores de  $q_{\text{máx}}$  e  $K_L$ , em que  $K_L$  está relacionado à energia livre de adsorção, que corresponde ao quão favorável é a formação do par adsorvato-sítio na superfície do adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014).

Ao aplicar modelos de isotermas de adsorção, o ajuste deve estar de acordo com a realidade do sistema. Avaliando os resultados, os espectros de FTIR demonstraram heterogeneidade de grupos funcionais. Entretanto, o modelo de Langmuir assume que a adsorção ocorre em sítios específicos e homogêneos na superfície do adsorvente, sendo cada sítio responsável pela adsorção de apenas uma molécula de adsorvato. Diante disso, podemos inferir que apesar de os biocarvões apresentarem diferentes sítios em sua estrutura, o corante PRA consegue acessar apenas alguns sítios ou se ligar de forma mais intensa a eles. Provavelmente, estes grupos funcionais são os que interagem com o corante pela interação do tipo ligação de hidrogênio, principalmente nos BC obtidos em menor TP. Embora estes materiais apresentem diferentes sítios, a energia de interação semelhante possibilita o melhor ajuste ao modelo de Langmuir.

Ganguly et al. (2020) obtiveram biocarvão a partir da casca de arroz pirolisada a em temperatura de 400 a 600°C. O adsorvente mostrou-se eficiente para a remoção do corante verde malaquita. A isoterma de equilíbrio que melhor se ajustou dentre as avaliadas foi de Langmuir com  $R^2 = 0,999$ . Chahinez et al. (2020) avaliaram a remoção do corante violeta cristal utilizando biocarvão pirolisado a partir de pecíolos de tamareira a 700°C. A capacidade máxima de adsorção foi calculada a partir do modelo de Langmuir que foi de 209 mg L<sup>-1</sup> em pH 7,0.

## 6 CONCLUSÃO

Este estudo investigou os mecanismos envolvidos no processo de adsorção do corante PRA sobre os biocarvões obtidos a partir da casca de café para diferentes temperaturas de pirólise. Parâmetros de cinética e de isotermas foram determinados a fim de avaliar a eficiência de adsorção dos biocarvões.

O processo de adsorção demonstrou-se dependente do pH do meio, apresentando maiores capacidade de adsorção em pH 7,50 para os biocarvões obtidos em menores temperaturas de pirólise. As ligações de hidrogênio foram as principais interações que determinaram a transferência do corante para superfície do biocarvão, especialmente para o BC400, que apresentou maior concentração de grupos oxigenados superficiais. O comportamento cinético do PRA para os BC seguiu uma cinética de segunda ordem, apresentando valores próximos dos parâmetros  $q_e$  exp e  $q_e$  calc.

Os parâmetros das isotermas de adsorção demonstraram que o processo seguiu o modelo de Langmuir, que melhor se ajustou aos dados experimentais.

Diante dos resultados obtidos e avaliados concluiu-se que a temperatura de pirólise influencia diretamente a estrutura da superfície (presença de grupos funcionais) dos BC, modulando a capacidade adsortiva dos materiais. Além disso, os biocarvões obtidos de resíduos de casca de café em baixas temperaturas de pirólise mostram potencial para aplicação na remoção de corantes catiônicos em efluentes.

## REFERÊNCIAS

AHMAD, A.; KHAN, N.; GIRI, B.S.; CHOWDHARY, P.; CHATURVEDI, P. Remoção do corante azul de metileno usando casca de arroz, esterco de vaca e lodo de biochar: caracterização, aplicação e estudos cinéticos. **Bioresource Technology**, v. 306, p. 123202, 2020.

ALBALASMEH, A.; GHARAIBEH, M. A.; MOHAWESH, O.; AJLOUNI, M.; QUZAIH, M.; MASAD, M.; HANANDEH, A. Caracterização e Modelagem de Redes Neurais Artificiais da adsorção de metileno de biochar derivado de resíduos agrícolas: efeito do tipo de biomassa, temperatura de pirólise, tamanho de partícula. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 24, p. 811-823, 2020.

ASSIS, A. M.; UNEMOTO, L. K.; YAMAMOTO, L. Y.; LONE, A. B.; SOUZA, G. R. B.; FARIA, R. T.; ROBERTO, S. R.; TAKAHASHI, L. S. A. Orchid cultivation on substrates with coffee husk. **Bragantia**, v. 70, p. 544-549, 2011.

ATKINS, P. W.; DE PAULA, J. **Atkins físico-química**. LTC- Livros Técnicos e Científicos v.2, 7ª ed., Rio de Janeiro, 2003.

ATKINS, P. W. **Físico-Química**, LTC- Livros Técnicos e Científicos, v. 3, 6ª ed., Rio de Janeiro, 1999.

CARNEIRO, J. S. S.; RIBEIRO, I. C. A.; NARDIS, B. O.; BARBOSA, C. F.; FILHO, J. F. L.; MELO, L. C. A. Long-term effect of biochar-based fertilizers application in tropical soil: agronomic efficiency and phosphorus availability. **Science of the Total Environment**, v. 760, p. 143955, 2021.

CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Adsorção do Corante Reativo Laranja 16 de Soluções Aquosas por Zeólita Sintética. **Química Nova**, v. 33, p. 358-363, 2010.

CASTRO, G. R. Síntese, caracterização e aplicação de celulose funcionalizada com ligante p-Aminobenzoico em pré-concentração de íons metálicos. Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo, 2003.

CAVATON, T. Produção dos Cafés do Brasil atinge 61,62 milhões de sacas de 60kg em 2020, volume 25% maior que 2019. **Embrapa Café**, Brasília, 29 Set. 2020. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/56084554/producao-dos-cafes-do-brasil-atinge-6162-milhoes-de-sacas-de-60kg-em-2020-volume-25-maior-que-2019.html>>]

CHAHINEZ, H.-O.; ABDELKADER, O.; LEILA, Y.; TRAN, H. N. Preparação de biochar derivado do pecíolo de palma em uma etapa: Caracterização e aplicação para adsorção de corante violeta cristal em água. **Tecnologia Ambiental e Inovação**. v. 19, p. 100872, 2020.

CHEN, S.; QIN, C.; WANG, T.; CHEN, F.; LI, X.; HOU, H.; ZHOU, M. Estudo da adsorção de corantes com diferentes propriedades pelo biochar lodo-casca de arroz: capacidade de adsorção, isoterma, cinética, termodinâmica e mecanismo. **Journal of Molecular Liquids**, v. 285, p. 62-74, 2019.

CHEN, Y.; LIN, Y. C.; HO, S.H.; ZHOU, Y.; REN, N. Adsorção altamente eficiente de corantes por biochar derivado de macroalgas extraídas de pigmentos e pirolisadas em diferentes temperaturas. **Bioresource Technology**, v. 259, p. 104-110, 2018.

DI MARSICO, A.; SCRANO, L.; AMATO, M.; GÁMIZ, B.; REAL, M.; COX, L. Mucilage from seeds of chia (*Salvia hispanica* L.) used as soil conditioner; effects on the sorption-desorption of four herbicides in three different soils. **Science of The Total Environment**, v. 625, p. 531-538, 2018.

ELTAWAIL, A. S, ALI MOHAMED, H.; ABD EL-MONAEM, E. M.; EL-SUBRUITI, G. M. Composto de biochar magnético mesoporoso para adsorção aprimorada de corante verde malaquita: Caracterização, cinética de adsorção, termodinâmica e isotermas. **Advanced Powder Technology**, v. 31. p. 1253-1263, 2020.

FERREIRA, G. M. D. Estudo da adsorção de moléculas-modelo sobre a superfície de nanotubos de carbono: uma abordagem termodinâmica. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Viçosa, 2016.

FRANCA, J. R. Produção e caracterização de biocarvões contendo óxido de grafeno para incorporação de boro. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Lavras, 2020.

FRANCISKI, M. A. Obtenção e caracterização de carvão ativado a partir de bagaço de malte oriundo de cervejarias para utilização como adsorvente do corante azul de metileno. Tese (Mestrado), Universidade Federal de Santa Maria, 2018.

FREUNDLICH, H. M. F. über die adsorption in lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 57, p. 385-470, 1906.

GANGULY, P.; SARKHELB, R.; DAS, P. Synthesis of pyrolyzed biochar and its application for dye removal: Batch, kinetic and isotherm with linear and non-linear mathematical analysis. **Surfaces and Interfaces**, v. 20, p. 100616, 2020.

GOPINATH, K. P.; VO, D-V. N.; PRAKASH, D. G.; JOSEPH, A. A.; VISWANATHAN, S.; ARUN, J. Environmental applications of carbon-based materials: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, p. 557-582, 2021.

GUILHEN, S. N. Síntese e caracterização de biocarvão obtido a partir do resíduo de coco de macaúba para remoção de urânio de soluções aquosas. Tese (Doutorado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2018.

GUIMARÃES, T.; TEIXEIRA, A. P. C.; OLIVEIRA, A. F.; LOPES, R. P. Biochars obtained from arabica coffee husks by a pyrolysis process: characterization and application in Fe(II) removal in aqueous systems. **New Journal of Chemistry**, v. 44, p. 3310-3322, 2020.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, p. 115-124, 1998.

HOSEINI, M.; COCCO, C.; CASUCCI, C.; CARDELLI, V.; CORTI, G. Coffee by-products derived resources. A review. **Biomass and Bioenergy**, v. 148, p. 106009, 2021.

JUNIOR, H. S.; FREITAS, G. R. S.; NÉRI, D. R. F.; PEREIRA, F. R. S.; FARIAS, R. F.; PEREIRA, F. C. Monitoramento do corante pararosanilina em amostras biológicas. **Eclética Química**, v. 35, p. 147-156, 2010.

KWON, G.; BHATNAGAR, A.; WANG, H.; KWON, E.E.; SONG, H. A Review of Recent Advancements in Utilization of Biomass and Industrial Wastes into Engineered Biochar. **Journal of Hazardous Materials**, v. 400, p. 123242, 2020.

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 38, p. 2221-2295, 1916.

LIU, W.-J.; ZENG, F.-X.; JIANG, H.; ZHANG, X.-S. Preparação de bio-carvão de alta capacidade de adsorção a partir de resíduos de biomassa. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 8247-8252, 2011.

MAGNO, L. N. Látex de mangabeira para aplicações biomédicas e tecnológicas. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Goiás, 2013.

MANDAL, S.; PU, S.; ADHIKARI, S.; MA, H.; KIM, D-H.; BAI, Y.; HOU, D. Progresso e perspectivas futuras em compósitos de biochar: Aplicação e reflexão no ambiente do solo. **Avaliações críticas em ciência e tecnologia ambiental**, v. 51, p. 219-271, 2021.

MARIN, S. L. A. Remoção dos corantes têxteis CI Reactive Blue 203 e CI Reactive Red 195 mediante o uso de bagaço de maçã como adsorvente. Dissertação (Mestrado), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2015.

MELLO, P. H. Estudo teórico sobre corantes catiônicos e possíveis modelos que expliquem a interação com a argila do tipo montmorilonita. Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo, 2006.

MOHAN, D.; SARSWAT, A.; OK, Y. S.; JÚNIOR, C. U. P. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – A critical review. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 191–202, 2014.

MUI, E.L.K.; CHEUNG, W.H.; MCKAY, G. Tyre char preparation from waste tyre rubber for dye removal from effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p. 151-158, 2010.

NANDA, S.; MOHANTY, P.; PANT, K. K.; NAIK, S.; KOZINSKI, J. A.; DALAI, A. K. Characterization of North American lingo cellulosic biomass and biochars in terms of their candidacy for alternate renewable fuels. **Bioenerg. Res**, v. 6, p. 663-677, 2013.

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

NOVOTNY, E. H.; MAIA, C. M. B. F.; CARVALHO, M. T. M.; MADARI, B. E. Biochar: pyrogenic carbon for agricultural use - a critical review. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 39, p. 321-344, 2015.

OH, T. K.; CHOI, B.; SHINOGI, Y. Efeito das condições de pH na adsorção real e aparente de flúor por biochar em fase aquosa. **Water Air Soil Pollut**, v. 223, p. 3729-3738, 2012.

OLIVEIRA, Y. R. Estudo da adsorção de Cu (II) utilizando biocarvões de palha de café conilon. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Espírito Santo, 2018.

OGINNI, O.; SINGH, K. Influence of high carbonization temperatures on microstructural and physicochemical characteristics of herbaceous biomass derived biochars. **Engineering**, v. 8, p. 104169, 2020.

OUYANG, W.; ZHAO, X.; TYSKLIND, M.; HAO, F. Typical agricultural diffuse herbicide sorption with agricultural waste-derived biochars amended soil of high organic matter content. **Water Research**, v. 92, p. 156-163, 2016.

PAZ-FERREIRO, J.; LU, H.; FU, S.; MÉNDEZ, A.; GASCÓ, G. Use of phytoremediation and biochar to remediate heavy metal polluted soils: a review. **Solid Earth**, v. 5, p. 65–75, 2014.

PESSÔA, T. S. Caracterização e aplicação de biocarvão obtido a partir do endocarpo do açaí para adsorção de corantes têxteis. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Pernambuco, 2019.

PETTER, F. A.; MADARI, B. E.; SILVA, M. A. S.; CARNEIRO, M. A. C.; CARVALHO, M. T. M.; JÚNIOR, B. H. M.; Pacheco, L. P. Soil fertility and upland rice yield after biochar application in the Cerrado. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 47, p. 699-706, 2012.

PINHEIRO, I. M. V. B., Adsorção de corantes fenotiazínicos em superfícies de biocarvões: efeito da estrutura do adsorvente e de grupos metílicos na estrutura do adsorvato. Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal de Lavras, 2018.

POLASTRELI, D. L., Caracterização química de biocarvão proveniente da casca de eucalipto da espécie “*Eucalyptus grandis*” em diferentes condições de pirólise. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Espírito Santo, 2019.

QIU, Y.; ZHENG, Z.; ZHOU, Z.; SHENG, G. D. Eficácia e mecanismos de adsorção de corante em um biochar à base de palha. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 5348-5351, 2009.

REIS, E. C., Biocarvão e bio-óleo de cascas de coco (*cocos nucifera* L.) sob diferentes temperaturas de pirólise. Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal de Alagoas, 2020.

ROCHA, O. R. S.; NASCIMENTO, G. E.; CAMPOS, N. F.; SILVA, V. L.; DUARTE, M. M. M. B. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**, v. 35, p. 1369-1374, 2012.

RODRIGUEZ, A.; FILHO, J.F.L.; MELO, L.C.A.; ASSIS, I.R., OLIVEIRA, T.S. Influência da temperatura de pirólise e da matéria-prima nas propriedades dos biochars produzidos a partir de resíduos agrícolas e industriais. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 149, p. 104839, 2020.

SEWU, D.D.; BOAKYE, P.; WOO, S.H. Adsorção altamente eficiente de corante catiônico por biochar produzido com resíduos de repolho coreano. **Bioresource Technology**, v. 224, p. 206-213, 2017.

SILVA, L. F. V. Biocarvão da palha do fruto do cafeeiro na remediação do solo e na complementação de substratos. Trabalho de Conclusão de curso, Universidade Federal de Uberlândia, 2018.

SILVA, R.V.S.; GONÇALVES, A.D.; VINHAL, J.O.; CASSELLA, R.J.; SANTOS, R.C.; SASSO, M.A.; PEIXORO, B.S.; BORBA-SANTOS, L.P.; ROZENTAL, S.; AZEVEDO, D. A.; ROMEIRO, G. A. Bioprodutos da pirólise da torta de mamona: capacidade básica de adsorção de corantes do biochar e atividade antifúngica da fase aquosa. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 104825, 2020.

TRAZZI, P.A.; HIGA, A. R.; DIECKOW, J.; MANGRICH, A. S.; HIGA, R. C. V. Biocarvão: realidade e potencial de uso no meio florestal. **Ciência Florestal**, v. 28, p. 875-887, 2018.

VADIVELAN, V.; KUMAR, K. V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, p. 90-100, 2005.

VEIGA, T. R. L. A. Síntese e caracterização de biocarvões de biomassa de casca de café e de madeira de eucalipto. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Lavras, 2016.

YANG, L.; WU, Y.; WANG, Y.; AN, W.; JIE, J.; SUN, K., WANG, X. Effects of biochar addition on the abundance, speciation, availability, and leaching loss of soil phosphorus. **Science of the Total Environment**, v. 758, p. 143657, 2020.

ZHENG, W.; GUO, M.; CHOW, T.; BENNETT, D. N.; RAJAGOPALAN, N. Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, p. 121-126, 2010.

ZHOU, Y.; GAO, B., ZIMMERMAN, A.R.; FANG, J.; SUN, Y.; CAO, X. Sorção de metais pesados em biochars modificados com quitosana e seus efeitos biológicos. **Chemical Engineering Journal**, v. 231, p. 512- 518, 2013.

ZAZYCKI, M. A.; BORBA, P. A.; SILVA, R. N. F.; PERES, E. C.; PERONDI, D.; COLLAZZO, G. C.; DOTTO, G. L. Chitin derived biochar as an alternative adsorbent to treat colored effluents containing methyl violet dye. **Advanced Powder Technology**, v. 30, p. 1494-1503, 2019.