



FELIPE DA SILVA MARTINHO

**EFEITO DA TEMPERATURA FINAL DE PIRÓLISE DE
BIOCARVÕES DE CASCA DE CAFÉ SOBRE A ADSORÇÃO
DE VIOLETA DE METILA 10B:
DA PESQUISA A UM ESTUDO DE CASO PARA O ENSINO
SUPERIOR EM QUÍMICA.**

**LAVRAS - MG
2022**

FELIPE DA SILVA MARTINHO

**EFEITO DA TEMPERATURA FINAL DE PIRÓLISE DE BIOCÁRVÕES DE CASCA
DE CAFÉ SOBRE A ADSORÇÃO DE VIOLETA DE METILA 10B:
DA PESQUISA A UM ESTUDO DE CASO PARA O ENSINO SUPERIOR EM QUÍMICA.**

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

Professor Dr. Guilherme Max Dias Ferreira
Orientador

**LAVRAS - MG
2022**

FELIPE DA SILVA MARTINHO

EFEITO DA TEMPERATURA FINAL DE PIRÓLISE DE BIOCARVÕES DE CASCA DE CAFÉ SOBRE A ADSORÇÃO DE VIOLETA DE METILA 10B: DA PESQUISA A UM ESTUDO DE CASO PARA O ENSINO SUPERIOR EM QUÍMICA.

EFFECT OF FINAL PYROLYSIS TEMPERATURE OF BIOCHARS FROM COFFEE HUSKS ON THE ADSORPTION OF METHYL VIOLET 10B: FROM RESEARCH TO A CASE OF STUDY FOR GRADUATION IN CHEMISTRY.

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

APROVADA em 20 de abril de 2022

Dr. Jonas Leal Neto
Dr. Paulo Ricardo da Silva

Professor Dr. Guilherme Max Dias Ferreira
Orientador

LAVRAS - MG
2022

A Deus,
OFEREÇO.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado sabedoria para agir quando pensei em desistir, por ter me mantido de pé as inúmeras vezes que me questionei.

Ao Guilherme Max Dias Ferreira, por todos os ensinamentos. Você foi a peça fundamental para meu desenvolvimento durante minha graduação. Serei eternamente grato por tudo que fez por mim. A você todo meu respeito, admiração e carinho.

Agradeço a professora Rita de Cassia Suart, que me auxiliou na germinação das ideias durante todo o processo de desenvolvimento do trabalho. Grato por tudo.

Aos professores Jonas Leal Neto e Paulo Ricardo da Silva, por aceitarem meu convite e fazer parte desse momento tão especial para mim.

Ao meu pai Antony, por não ter poupado esforços para que eu pudesse estudar. Obrigado por confiar em mim.

À minha mãe Hilânia, pilar fundamental da minha formação como ser humano. Sua existência me ensinou o que é resiliência.

À minha namorada, Ruliane, por todo companheirismo ao longo da graduação. Sua forma de encarar a vida, trouxe a leveza que faltava na minha.

Ao Mário Pontieri, por ter despertado em mim a paixão pela docência.

Aos meus colegas de laboratório Amanda e João, pelo apoio, suporte e ajuda, principalmente nos momentos difíceis. Muito obrigado.

À professora Jenaina Ribeiro Soares, pelo fornecimento dos biocarvões utilizados na pesquisa.

À UFLA pela bolsa concedida, através programa institucional de bolsa de pesquisa PIBIC/UFLA.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

	CAPÍTULO 1 EFEITO DA TEMPERATURA FINAL DE PIRÓLISE DE BIOCARVÕES DE CASCA DE CAFÉ SOBRE A ADSORÇÃO DE VIOLETA DE METILA 10B	9
1	INTRODUÇÃO	9
2	OBJETIVOS.....	10
2.1	Objetivo Geral	10
2.2	Objetivos específicos.....	10
3	REFERENCIAL TEÓRICO.....	10
3.1	Biocarvão	10
3.2	Corantes	13
3.3	Adsorção de corantes por biocarvões.....	14
3.4	Modelos de isotermas	16
4	MATERIAIS E MÉTODOS	19
4.1	Materiais	19
4.2	Métodos	19
4.2.1	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier.....	19
4.2.2	Ponto de carga zero dos biocarvões	19
4.2.3	Preparo de solução tampão	20
4.2.4	Determinação do efeito do pH sobre a capacidade de adsorção dos biocarvões	20
4.2.5	Obtenção das isotermas de adsorção	21
4.2.6	Cinética de adsorção	22
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
5.1	Análise vibracional na região do infravermelho (FTIR)	23
5.2	Ponto de carga zero (PCZ) dos biocarvões	24
5.3	Efeito de pH	25
5.4	Cinética de adsorção	28
5.5	Isoterma de adsorção	31
6	CONCLUSÃO	34
	CAPÍTULO 2 PROPOSTA DE ESTUDO DE CASO PARA A DISCIPLINA DE FÍSICO-QUÍMICA EXPERIMENTAL UTILIZANDO COMO REFERENCIAL O PROJETO DE PESQUISA DESENVOLVIDO.....	36
1	INTRODUÇÃO	36
2	OBJETIVO	38
3	JUSTIFICATIVA.....	39
4	HIPÓTESE	39
5	METODOLOGIA	40
6	ESTUDO DE CASO.....	40
7	DISCUSSÃO.....	42
8	CONCLUSÃO	55

RESUMO

Pesquisas científicas e educação, por vezes, são observadas com certo distanciamento no cenário acadêmico. Nessa perspectiva, esse trabalho buscou aliar esses dois cenários, em torno do tema adsorção. Na última década, uma intensa discussão tem sido dedicada aos benefícios dos biocarvões (BC) como condicionadores em solos para melhorar a fertilidade, efeito este observado nos solos antrópicos amazônicos ricos nesses materiais carbonáceos. Apesar dos avanços em processos de síntese e uso de BC na agricultura, os mecanismos envolvidos no processo de adsorção nestes materiais, importantes para determinar a capacidade de o solo reter contaminantes e nutrientes essenciais para o crescimento vegetal, bem como para sua atuação como adsorventes na remoção de contaminantes em águas residuais, ainda são pouco conhecidos. Num primeiro momento, investigou-se o processo de adsorção do corante violeta de metila 10B (VM10B) sobre BC obtidos da casca de café em diferentes temperaturas de pirólise. A biomassa foi submetida às temperaturas de pirólise (TP) de 400, 550, 750 e 900 °C, gerando os biocarvões BC400, BC550, BC750 e BC900, respectivamente. O processo de adsorção do corante foi avaliado pela obtenção de isotermas de adsorção na faixa de concentração inicial entre 0 e 25 mg/L, a 25 °C. Estudos de efeito do pH foram conduzidos para todos os biocarvões. Observou-se que a quantidade adsorvida (q_e) dos BC variou com o aumento da TP, seguindo a ordem $q_e(\text{BC400}) > q_e(\text{BC550}) > q_e(\text{BC750}) \approx q_e(\text{BC900})$. Esse resultado concordou com a diminuição dos tipos de grupos funcionais oxigenados na superfície dos BC induzidos pelo aumento da TP, que desfavoreceu interações de hidrogênio entre o corante e o biocarvão. O aumento do pH de 2 para 7,5 favoreceu a adsorção do VM10B devido à redução das interações eletrostáticas repulsivas BC-VM10B. Para valores de pH acima do PCZ dos biocarvões, interações de caráter hidrofóbico determinaram o mecanismo de adsorção. De forma geral os resultados mostraram que o processo de adsorção do corante VM10B dependeu da estrutura superficial dos BC que determinou as interações VM10B-BC. Discussões no cenário educacional vêm sendo levantadas sobre metodologias que privilegiam o papel do aluno na construção do conhecimento e que possam ser utilizadas no ensino superior de ciências. Dentre as metodologias, destaca-se o estudo de caso, que permite o aluno vivenciar aspectos próximos da realidade da sua profissão. Assim, num segundo momento, este trabalho buscou desenvolver um estudo de caso que possa ser aplicado no ensino de físico-química experimental, usando como base a pesquisa de adsorção desenvolvida. O estudo de caso elaborado foi construído seguindo as diretrizes de um bom caso proposto por Herreid, sendo possível identificar todas as diretrizes, classificando-o como um bom caso. A tomada de decisão proposta por Kortland foi utilizada no trabalho a fim de orientar os alunos sobre as estratégias a serem utilizadas na solução do caso. Portanto, este trabalho permitiu observar uma nova perspectiva de pesquisa no âmbito acadêmico.

Palavras-chave: VM10B. Isoterma. Adsorção. Tratamento térmico. Estudo de caso.

ABSTRACT

Scientific research and education sometimes are disconnected one from each other in the academic scenario. From this perspective, it is important combining these two aspects around important and current themes, as adsorption. In the last decade, intense discussion has been devoted to the benefits of biochars (BC) as soil conditioners to improve fertility, which is observed in Amazonian soils rich in those materials. Before the advances in the processes of synthesis and use of BC, the nutrients involved in the adsorption process in these materials, important to determine the ability of the soil to retain contaminants and essential for plant growth, as well as act as adsorbents to remove contaminant from water, are still poorly understood. Here, the process of adsorption of the dye methyl violet 10B (VM10B) on BC obtained from coffee husks was investigated. The biomass was pyrolyzed at temperatures (TP) of 400, 550, 750 and 900°C, generating BC400, BC550, BC750 and BC900 biochars. The dye adsorption was evaluated from adsorption isotherms obtained in the range from 0 to 25 mg/L, at 25 °C. The pH effect was also investigated. It was observed that the adsorption capacity of BC changed with the increase of TP, following the order $q_e(\text{BC400}) > q_e(\text{BC550}) > q_e(\text{BC750}) \approx q_e(\text{BC900})$. This result agreed with the decrease in the types of oxygenated functional groups on the surface of BC induced by the increase in TP, which disadvantages the hydrogen bonding interactions between the dye molecules and the biochar. The increase of the pH from 2 to 7.5 favoured the adsorption due to the reduction electrostatic repulsions between the dye and the biochar surface. For pH values above the PCZ of the biochars, adsorption mechanism was determined by hydrophobic interactions. In general, the results showed that the VM10B dye adsorption process depended on the BC surface structure that determined the VM10B-BC interactions. Thus, the first chapter of this work allowed an understanding of how the TP of BC determines the adsorption of VM10B on coffee husk biochars. Discussions in the educational scenario have been raised around methodologies that privilege the student's role in the construction of knowledge and that can be used in higher education. Among the methodologies, the study of case stands out, which allows the student to experience aspects close to the reality of its profession. Then, in the second chapter of this work, we developed a study of case that could be applied for teaching experimental physical chemistry, using as a basis the adsorption research developed. The case developed was built following the guidelines of a good case proposed by Herreid, being possible to identify all the guidelines, classifying it as a good case. The decision-making proposed by Kortland was used in the work to guide students on the strategies to be used in the solution of the case. Therefore, this work allowed us to observe a new perspective of research in the academic field.

Keywords: VM10B. Isotherm. Adsorption. Heat treatment. Study of case.

CAPÍTULO 1

EFEITO DA TEMPERATURA FINAL DE PIRÓLISE DE BIOCÁRVÕES DE CASCA DE CAFÉ SOBRE A ADSORÇÃO DE VIOLETA DE METILA 10B.

1 INTRODUÇÃO

Os benefícios dos biocárvoes (BC) como condicionadores de solos capazes de alterar positivamente as propriedades químicas, físicas e biológicas deles, têm despertado o interesse e provocado discussões científicas entre pesquisadores (SINGH *et al.*, 2015). Esse efeito pode ser notado nas fertilidades aumentadas dos solos amazônicos antrópicos de povos pré-colombianos, ricos em BC, para os quais pesquisas recentes mostraram que as estruturas de superfície desses materiais não resultaram do intemperismo local, mas sim, da forma como eles foram obtidos (AJAYI e HORN, 2016). Nesse contexto, a síntese de BC a partir de biomassa surge como solução para melhorar práticas agrícolas e reduzir a concentração de gases do efeito estufa na atmosfera (CHAN *et al.*, 2007).

Biocárvoes têm sido propostos recentemente como novos materiais adsorventes para corantes (BERTOLINI; FUNGARO, 2011). O uso de biocárvoes surge como uma alternativa para o tratamento de efluentes contendo contaminantes tais como os corantes, uma vez que esses grupos de compostos possuem a capacidade de alterar ciclos biológicos, afetando processos fotossintéticos por meio da redução da passagem de luz nomeio aquático devido à alta intensidade de sua coloração (TOALDO, 2015).

Os efeitos maléficos dos corantes não se limitam apenas ao meio ambiente, podendo ser prejudiciais à saúde do ser humano, causando disfunções no sistema reprodutivo, fígado cérebro, sistema nervoso e rins (YAGUB *et al.*, 2014).

Dentre as biomassas de origem vegetal utilizadas para produzir BC, destacam-se os resíduos agrícolas. Nesse cenário, o Brasil ganha notoriedade em âmbito mundial, por exemplo, na produção de resíduo obtidos a partir da cultura de café, sendo o maior produtor mundial do grão, com uma produção estimada de cerca de 1,5 milhão de toneladas de palha, em sua maioria formada por cascas do grão, por ano o que a torna uma fonte de recurso natural, para o desenvolvimento de biocárvoes (PASSOS *et al.*, 2016). A estabilização destes materiais na forma de biocárvoes visa, além da produção de um condicionador do solo, ao atendimento de uma premissa legal, possibilitando a utilização agrícola da palha de café.

Apesar dos avanços em pesquisas sobre síntese e utilização de BC para melhorar a qualidade de solos, não há muitos estudos dos mecanismos envolvidos no processo de adsorção em BC, aspecto importante na determinação das propriedades dos solos (JING; PAN; CHEN, 2018). Assim, novos estudos de obtenção de isothermas de adsorção em biocarvões com diferentes estruturas poderão permitir resolver questões importantes que envolvem como a química superficial dos BC altera os processos de transferência de matéria em solos ou para processos de remediação de ambientes envolvendo a remoção de contaminantes.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Compreender os mecanismos envolvidos no processo de adsorção do corante violeta de metila 10B sobre a superfície de biocarvões obtidos a partir da casca de café em diferentes temperaturas de pirólise.

2.2 Objetivos específicos

- Determinar os grupos funcionais presentes na estrutura de superfície dos biocarvões obtidos em diferentes rotas de pirólise utilizando análise espectroscópica vibracional na região do infravermelho (FTIR);
- Determinar o ponto de carga zero dos diferentes biocarvões produzidos;
- Obter as curvas de cinética de adsorção do corante VM10B sobre os biocarvões obtidos;
- Obter as isothermas de adsorção do corante VM10B sobre os biocarvões obtidos;
- Avaliar o efeito do pH sobre o processo de adsorção do corante VM10B para os diferentes biocarvões investigados.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Biocarvão

A partir da década de 1870, naturalistas e geólogos que viajavam pela Amazônia observaram que algumas regiões com machas escuras nos solos apresentavam fertilidade superior as demais regiões amazônicas. Possuindo poucos nutrientes em sua composição, os solos amazônicos possuem como características, um solo arenoso e argiloso, o que resulta na sua baixa fertilidade (MANGRICH; MAIA; NOVOTNY, 2011).

Devido a sua fertilidade e capacidade de reter carbono no solo, os solos escuros amazônicos, vêm despertando cada vez mais o interesse dos cientistas. A presença de uma alta concentração de carbono nestes solos, possui sua origem antropogênica atribuída a queima de material orgânico em condições especiais (baixa disponibilidade de oxigênio) por antigos povos indígenas (MANGRICH; MAIA e NOVOTNY, 2011).

As características atribuídas as terras pretas de índio (TPI) incentivaram pesquisadores do mundo inteiro, a estudar a produção de um fertilizante orgânico condicionador de solo que imite suas características (DIAS, 2014). O produto obtido a partir dessas pesquisas ficou conhecido como biocarvão (biochar, em inglês).

A incorporação de materiais carbonáceos estáveis no solo demonstra grande potencial tecnológico para retenção do carbono orgânico e redução de emissão de gases de efeito estufa, melhorando as propriedades físicas, química e biológicas do solo. A presença do biocarvão (biomassa tratada termicamente) no solo demonstra vantagens se comparado a incorporação de biomassas que não tenham passado por processamento. Isso porque o carbono presente no biocarvão apresenta-se mais estável e inerte, persistindo no meio ambiente por um período maior (VEIGA, 2016).

A pirólise é um processo termoquímico de conversão de biomassa que antecede a gaseificação, comumente utilizado para produção de biocarvões (MORALES *et al.*, 2015). Esse processo consiste na degradação térmica do material orgânico com ausência total ou parcial de oxigênio. O processo de pirólise pode ser dividido em dois tipos: pirólise lenta ou rápida. A pirólise lenta (convencional) ocorre geralmente em temperaturas menores (300 a 700 °C) com tempo de residência do sólido maior (600 a 6000 s), sendo este um processo indicado para obtenção de carvão vegetal. A pirólise rápida ocorre em temperaturas maiores (600 a 1000 °C), porém com tempo de residência do sólido no reator, menor (0,5 a 5 s), sendo esta dirigida à obtenção principalmente de gases e líquidos.

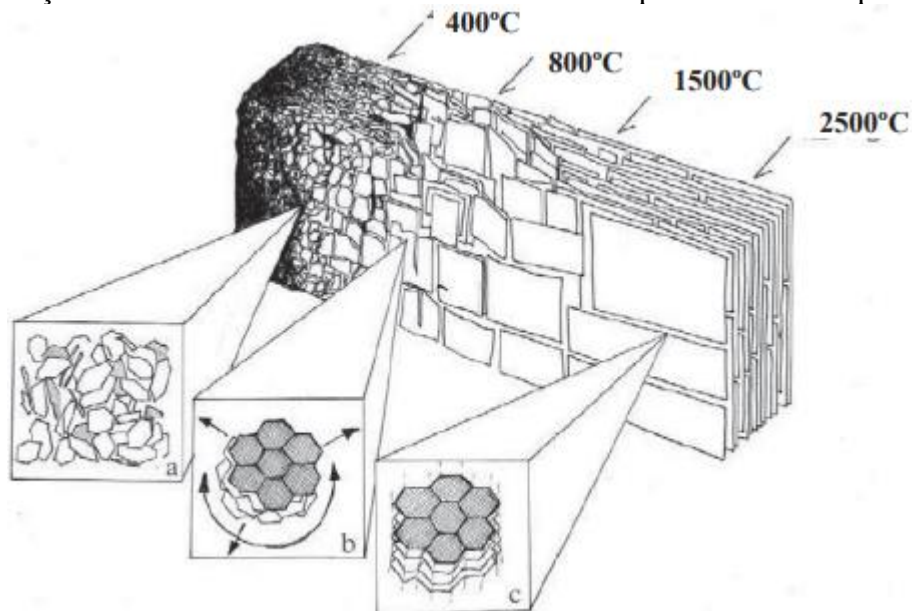
A escolha do tipo de biomassa para produção do biocarvão e as condições de pirólise contribuem para formação da estrutura final do biocarvão, que conseqüentemente influencia na sua estabilidade e resistência a degradação (VEIGA, 2016).

O biocarvão, assim como os carvões minerais, possuem estruturas comuns entre si, tal como o arranjo de carbono orgânico sob forma de compostos aromáticos estáveis, que contrário à matéria prima proveniente do processo de pirólise, não retorna facilmente para atmosfera sob forma de CO₂, mesmo que exista condições ambientais e biológicas favoráveis no solo.

No que diz respeito à estrutura e composição do biocarvão, este apresenta características

que dependem da temperatura de pirólise. A Figura 1, apresenta uma estrutura química ideal de biocarvão de acordo com a temperatura à qual foi submetido no tratamento de pirólise (DIAS, 2014).

Figura 1 - Variação de estrutura ideal de biocarvões com a temperatura final de pirólise



Legenda: (a) proporção aumentada de carbono aromático, altamente desordenado em massa amorfa; (b) folhas de carbono aromático conjugado em crescimento; (c) estrutura grafítica tridimensional.

Fonte: DIAS, 2014.

A temperatura de carbonização ao qual o biocarvão é submetido é o principal fator que influencia suas propriedades físicas (TROMPOWSKY *et al.*, 2005). A perda de compostos voláteis tais como hemicelulose, celulose e lignina oriundos da carbonização contribui para formação de macro, meso e microporos que consequentemente favorecem um aumento da área de superfície específica do biocarvão. O aumento da superfície específica do biocarvão em função da temperatura de tratamento aumenta até determinada temperatura (BROWN *et al.*, 2006). Em temperaturas elevadas (maiores que 1000°C) as pilhas grafitadas sofrem um processo de “derretimento” em função da degradação dos compostos voláteis, acarretando a perda de carbonos e diminuição da porosidade (HAN *et al.*, 2016).

Biocarvões têm sido propostos recentemente como novos materiais adsorventes para corantes (BERTOLINI; FUNGARO, 2011). Entretanto, biocarvões apresentam áreas superficiais muito menores do que aquelas apresentadas pelos carvões ativados, o que resulta em menores capacidades adsorptivas. Sendo assim, estudos que visem a uma melhor

compreensão do efeito da estrutura do biocarvão sobre a capacidade de remoção de corantes ainda são necessários.

3.2 Corantes

Os corantes são compostos químicos que possuem a capacidade de se ligar às superfícies de diferentes tipos de materiais conferindo-lhes coloração. Contribuindo como uma das principais fontes de poluição, os corantes sintéticos são utilizados em diferentes áreas da indústria, tais como indústrias de curtimento de couro, têxteis, processamento de alimentos, de papel, de borracha, plásticos, cosméticos e impressões (YAGUB *et al.*, 2014).

Grupos cromóforos e grupos auxiliares estão presentes nas estruturas dos corantes, sendo os grupos cromóforos responsáveis por atribuir cor ao composto, enquanto os grupos auxiliares são responsáveis por conferir a interação entre a molécula de corante e a fibra, seja ela natural, têxtil ou sintética. A fixação do corante pode ocorrer por meio de reações química ou por adsorção. A presença de estruturas complexas tais como anéis aromáticos, confere a dificuldade de remoção dessas substâncias (TOALDO, 2015).

Mesmo em baixas concentrações (menores que 1 mgL^{-1}), os corantes possuem coloração muito forte. Na indústria têxtil cerca de 10 a 15% dos corantes utilizados são perdidos durante a síntese, processamento e aplicação, gerando cerca de 250 a 300 m^3 de efluentes por tonelada de produto (TOALDO, 2015).

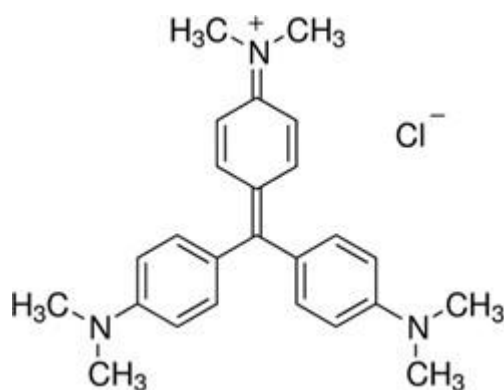
O tratamento de efluentes contendo corantes é de grande importância, uma vez que esses compostos, possuem a capacidade de alterarem ciclos biológicos, afetando o processo de fotossíntese por meio da redução da passagem de luz no meio aquático (TOALDO, 2015).

Os efeitos maléficos dos corantes não se limitam apenas ao meio ambiente, podendo ser prejudiciais à saúde do ser humano, causando disfunções no sistema reprodutivo, fígado, cérebro, sistema nervoso e rins (YAGUB *et al.*, 2014).

Dentre os corantes sintéticos utilizados para as mais diversas aplicações, podemos destacar o corante catiônico violeta metila 10B (VM10B) da família dos triarilmetanos. Esse corante possui elevada estabilidade e coloração violeta intensa. Em virtude dos problemas ambientais e biológicos relacionados ao uso deste corante, é preciso investigar uma forma eficaz de removê-los de efluentes aquosos e solos contaminados. Ao mesmo tempo, eles são ótimos candidatos como moléculas modelos para busca da compreensão de processos adsorptivos ocorrendo na superfície de materiais carbonáceos, como os biocarvões. O violeta metila 10B é

um corante de fórmula molecular $C_{25}H_{30}ClN_3$, coloração violeta intenso e inodoro, sendo parcialmente solúvel em água e solúvel em etanol. Ele possui dois grupos ionizáveis, com dois valores de pK_a (1,15 e 1,8). Desta forma, quando em meios ácidos ($pH \leq 1$), seus três átomos de nitrogênio estão carregados positivamente e o corante é trivalente. Para valores de pH maiores do que 2, a maior parte das espécies corantes têm todos os seus nitrogênios desprotonados, resultando em uma molécula com uma carga positiva. Nessa faixa de pH estreita entre 1,15 e 1,8, há uma mistura complexa de espécies com cargas +3, +2 e +1 devido ao equilíbrio ácido-base do sistema (SALGADO, 2016). A estrutura do corante VM10 está representada na Figura 2.

Figura 2 - Estrutura molecular do corante VM10B.



Fonte: Sigma-aldrich (2022)

3.3 Adsorção de corantes por biocarvões

Os biocarvões têm despertado a atenção da comunidade científica devido ao seu potencial uso como material adsorvente no tratamento de água e efluentes contaminados por compostos orgânicos e inorgânicos. Essas aplicações resultam da sua natureza porosa, área superficial específica elevada e abundante quantidade de grupos funcionais na superfície (MOHAN *et al.*, 2014).

As águas residuais de indústrias de tintura contêm corantes ou pigmentos que contaminam as águas superficiais (CARNEIRO *et al.*, 2010), águas subterrâneas (DUBEY *et al.*, 2010) e até mesmo solos por meio de irrigação (TOPAÇ *et al.*, 2009; ZHOU; WANG, 2010). Os corantes sintéticos representam inúmeras desvantagens orientadas para o meio ambiente quando lançadas em receptores de corpos d'água naturais (YAGUB *et al.*, 2014). Atribuído a esse contexto, o violeta cristal é um veneno mitótico e, como já discutido, pertence

ao grupo trifenilmetano, sendo usado como corante biológico e em operações têxteis para aplicações de tingimento (SAEED *et al.*, 2010). Os efeitos nocivos do violeta de metila ou violeta cristal, aumentam a necessidade de eliminar esse corante de águas residuais industriais, antes de serem despejadas nos corpos d'água receptores. Nesse sentido, a remoção de corantes e pigmentos de soluções aquosas via processos de adsorção é um método simples e conhecido por ser relativamente de baixo custo. Tal tecnologia eficaz, tem sido amplamente adotada pelas estações de tratamento de água. Exemplos dos benefícios do uso de adsorção são a facilidade de operação, alta eficiência e simplicidade de design, baixo custo de operação comparativo (LI *et al.*, 2013) e ampla disponibilidade (CHATTERJEE *et al.*, 2009).

A eficiência de remoção de corantes via adsorção depende principalmente da escolha dos adsorventes empregados. No entanto, atenção recente tem sido dada a alguns materiais alternativos de baixo custo de adequação e seletividade suficientes para a remoção de corantes de correntes aquosas. Os biocarvões normalmente carregam uma carga líquida negativa em suas superfícies devido à dissociação de grupos funcionais contendo oxigênio (YUAN *et al.*, 2011; INYANG *et al.*, 2010) e, portanto, podem ser usados como adsorventes para remover poluentes orgânicos.

Alguns trabalhos investigaram a remoção adsorptiva de poluentes orgânicos de soluções aquosas usando biocarvões (YANG; SHENG, 2003; CHUN *et al.*, 2004; ZHU *et al.*, 2005; WANG; XING, 2007; CAO *et al.*, 2009). Para exemplo, o biocarvão obtido da palha de arroz tem sido usado com respectivo sucesso na remoção do corante catiônico, verde malaquita de soluções aquosas apresentando capacidade de remoção de 148,74 mg/g (HAMEED; EL-KHAIARY, 2008). A remoção bem-sucedida de corantes por biocarvão de serragem de madeira também foi relatada, ao qual se observou até 71% de remoção de corante laranja 30 (ATES; UR, 2013).

Nesse sentido alguns trabalhos têm sido propostos a fim de avaliar a capacidade de remoção de corante violeta de metila utilizando como material adsorvente biocarvões (SEWU *et al.*, 2017; WATHUKARAGE *et al.*, 2019; XU *et al.*, 2011). Sewu *et al.* (2017), investigou a capacidade adsorptiva, bem como os mecanismos adsorptivos, dos biocarvões obtidos de repolho coreano, palha de arroz e lascas de madeiras na remoção de corante violeta de metila. Os resultados demonstraram que o pH teve pouco efeito na adsorção do violeta de metila, para os três biocarvões investigados. Os dados cinéticos mostraram que a adsorção de violeta de metila em todos os biocarvões foram predominantemente por quimissorção. A capacidade de remoção de corante violeta de metila pelos biocarvões apresentaram os seguintes valores: 1304 mg/g

para o repolho coreano, 620,3 mg/g para a palha de arroz e 195,6 mg/g para lasca de madeira (SEWU *et al.*, 2017, 2017).

Xu *et al.* (2011) buscaram investigar a adsorção de violeta de metila por biocarvões de resíduos de colheita, sendo as matérias primas a palha de amendoim, palha de soja, casca de arroz e palha de canola. Nesse trabalho, observou-se que a capacidade de adsorção variou com a matéria-prima na seguinte ordem: palha canola > palha de amendoim > palha de soja > casca de arroz. Esta ordem adsortiva foi consistente com a quantidade de carga negativa presente nos biocarvões. O PCZ (ponto de carga zero) e resultados de FTIR (Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy), combinados com isotermas de adsorção e avaliação de efeitos da força iônica, indicaram que a adsorção de violeta de metila em biocarvões envolveu atração eletrostática, interação específica entre o corante e os grupos carboxilato e hidroxila fenólica nos biocarvões e precipitação superficial. Experimentos de lixiviação mostraram que 156 g de carvão de casca de arroz removeram quase completamente o violeta de metila a partir de 18,2 L de água contendo 1,0 mmol/L de violeta de metila.

Em trabalhos mais recentes, o uso de biocarvões obtidos a partir da árvore *Gliricidia sepium* também foi proposto (WATHUKARAGE *et al.*, 2019). Biocarvões obtidos em diferentes temperaturas de pirolises foram obtidos em temperaturas de 300°C, 500°C e 700°C, obtendo respectivamente os biocarvões GBC300, GBC500 e GBC700. Os estudos conduzidos avaliaram o potencial uso desses materiais na adsorção de violeta cristal (VC). Diferentes experimentos foram conduzidos a fim de avaliar o efeito do tempo de reação, do pH e carga sobre o processo de adsorção do corante. Os resultados demonstraram que a maior adsorção foi obtida com GBC700 (7,9 mg g⁻¹), seguidos de GBC500 (4,9 mg g⁻¹) e GBC300 (4,4 mg g⁻¹), para valores de pH 8. Nesse sentido o estudo demonstrou a dependência do processo de adsorção de VC em relação ao pH do meio, área superficial e volume de poros dos biocarvões (GBC). Os dados cinéticos obtidos seguiram o modelo de pseudo-segunda ordem, sugerindo que o processo de adsorção está atribuído ao mecanismo de quimissorção. No geral, o trabalho demonstrou que os biocarvões produzidos como subprodutos da indústria podem ser um remédio promissor para remoção do corante violeta cristal (violeta de metila) de um ambiente aquoso (WATHUKARAGE *et al.*, 2019)

3.4 Modelos de isotermas

A migração de poluentes em meio aquoso e o subsequente desenvolvimento de medidas de contenção desses poluentes resultaram no uso da adsorção como metodologia de remediação

(AYAWEI *et al.*, 2017). As informações de equilíbrio de adsorção são as informações mais importantes necessárias para um entendimento adequado de um processo de adsorção (SHOOTO *et al.*, 2016).

Um entendimento e interpretação adequados das isotermas de adsorção, utilizando modelos de adsorção, são críticos para a melhoria geral das vias dos mecanismos de adsorção e o design eficaz do sistema de adsorção (EL-KHAIARY, 2008).

Nos últimos tempos, a análise de regressão linear tem sido uma das ferramentas mais aplicadas para definir os modelos de adsorção mais adequados, pois quantifica a distribuição de adsorvidos, analisa o sistema de adsorção e verifica a consistência das premissas teóricas do modelo isotérmico de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Os modelos matemáticos propostos por Langmuir e Freundlich podem ser empregados para interpretar processos adsorptivos devido à facilidade em transformar suas equações para uma forma linear.

- Isoterma de Langmuir

A isoterma adsorção de Langmuir, que foi projetada principalmente para descrever a adsorção em fase gás-sólido, também é usada para quantificar e contrastar a capacidade de adsorção de vários adsorventes e meio aquoso. A isoterma de Langmuir é responsável pela cobertura da superfície, equilibrando as taxas relativas de adsorção e dessorção (equilíbrio dinâmico) (ELMORSI, 2011). A adsorção é proporcional à fração da superfície do adsorvente que está aberta, enquanto a dessorção é proporcional à fração da superfície do adsorvente coberta (GÜNAY; ARSLANKAYA; TOSUN, 2007). A equação de Langmuir pode ser escrita da seguinte forma linear:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_l} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1)$$

em que C_e é a concentração de adsorvato em equilíbrio (mg g^{-1}). K_l é a constante de Langmuir relacionada à capacidade de adsorção (mg g^{-1}), que pode ser correlacionada com a variação da área adequada e porosidade do adsorvente, o que implica que grande área superficial e volume de poros resultarão em maior capacidade de adsorção.

- Isoterma de Freundlich

O modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas. Este modelo empírico é aplicável a sistemas não ideais e a processos de adsorção que ocorrem em superfícies heterogêneas. O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsortivas (FREUNDLICH, 1906 apud FEBRIANTO, 2009). A equação da isoterma de Freundlich assume a forma:

$$q = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (2)$$

A equação acima pode ser expressa na forma linearizada aplicando-se o logaritmo em ambos os membros. Dessa forma:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

em que q_e é quantidade de soluto adsorvido (mg g^{-1}); C_e é a concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1}); $1/n$ é constante relacionada à heterogeneidade da superfície e K_f é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{-1}(1/n) \text{ g}^{-1} \text{ L}^{1/n}$).

Assim, as constantes de equilíbrio de Freundlich podem ser determinadas a partir do gráfico de $\log q_e$ versus $\log C_e$, com base na forma linear da equação de Freundlich (FEBRIANTO *et al.*, 2009).

O valor de n indica o grau de não linearidade entre a concentração da solução e a adsorção da seguinte forma: se $n=1$, a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção; se $n<1$, então a adsorção é um processo químico, favorecendo interação entre o adsorvato e o adsorvente; e se $n>1$, a adsorção é um processo físico e o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente, sugerindo que há uma forte atração intermolecular entre os dois (DELLE, 2001). A situação $n > 1$ é mais comum e pode ser atribuída a uma distribuição de locais de superfície ou a qualquer fator que cause uma diminuição na interação adsorvente-adsorvido com o aumento da densidade superficial. Os valores de n dentro do intervalo de 1 a 10 representam boa adsorção.

É importante ter em mente que a equação de Freundlich é incapaz de prever dados de

equilíbrio de adsorção quando são utilizadas faixas de concentrações extremamente elevadas. Além disso, esta equação não é reduzida à expressão de adsorção linear, quando se tem uma concentração muito baixa. No entanto, geralmente, os trabalhos encontram-se dentro de uma faixa de concentração considerada moderada, podendo assim ser utilizada para ajuste de dados (COONEY, 1999).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os biocarvões utilizados foram gentilmente fornecidos pela professora Jenaína Ribeiro Soares do Departamento de Física da UFLA e foram obtidos a partir de casca de café (*Coffea arabica*), em temperaturas de pirólise iguais a 400 (BC400), 550 (BC550), 750 (BC750) e 900°C (BC900) (FRANCA, 2020). O corante violeta metila 10B (VM10B) foi comprado da Sigma-Aldrich. Água deionizada foi utilizada para o preparo de todas as soluções.

4.2 Métodos

4.2.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier

Espectros de FTIR dos biocarvões foram obtidos em um espectrofotômetro Varian 600-IR Series no modo de reflectância total atenuada. Os espectros foram coletados na faixa entre 500 e 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e um total de 32 varreduras.

4.2.2 Ponto de carga zero dos biocarvões

Para obtenção do ponto de carga zero dos biocarvões preparou-se uma solução de NaCl 0,1 molL^{-1} , que foi fracionada para ajuste do pH com a adição de HCl 0,1 molL^{-1} ou NaOH 0,1 molL^{-1} . Os valores de pH foram ajustados para 3, 5, 6, 8, 9, 11 utilizando um pHmetro Mpa210A (TecnoPON).

Finalizado o ajuste de cada valor inicial de pH (pH_i), adicionou-se 25,0 ml da solução de NaCl com pH ajustado, em um frasco contendo 0,0250 g de cada biocarvão. Esse procedimento foi repetido para cada um dos quatro biocarvões em estudo (BC400, BC550, BC700 e BC900), sendo cada sistema preparado em duplicata.

As amostras foram levadas a uma câmara BOD Solab (SI – 200) em temperatura controlada de $(25,0 \pm 0,5)$ °C, agitadas e mantidas em repouso por 48 horas até alcançarem o equilíbrio termodinâmico. O tempo de agitação foi de 10 minutos ininterruptos, sendo as amostras agitadas após uma hora, doze horas e vinte e quatro horas a partir do preparo.

Após as amostras alcançarem o estado de equilíbrio, alíquotas das amostras foram recolhidas e o pH final (pH_f) de cada amostra foi medido. Após a análise, os valores obtidos foram registrados e utilizados para cálculo do ponto de carga zero de cada biocarvão.

A diferença entre valor do pH inicial e o pH final ($\Delta pH = pH_i - pH_f$) de cada amostra foi calculada. Obteve-se o ponto de carga zero de cada biocarvão determinando-se o ponto de intercepção da curva de ΔpH versus pH_i com a abscissa.

4.2.3 Preparo de solução tampão

Para obtenção das isotermas de adsorção, soluções tampões foram preparadas utilizando o método Britton-Robinson (B-R). Inicialmente preparou-se uma mistura de três diferentes ácidos (ácido fosfórico, ácido bórico e ácido acético) de forma que a concentração final de cada um dos ácidos na solução foi de $0,1 \text{ molL}^{-1}$. Cada solução tamponante no pH desejado foi obtida adicionando-se uma solução de hidróxido de sódio $2,0 \text{ molL}^{-1}$. O ajuste de pH foi realizado utilizando o pHmetro Mpa210A (Tecnopon).

4.2.4 Determinação do efeito do pH sobre a capacidade de adsorção dos biocarvões

Para analisar o efeito do pH sobre a capacidade de remoção dos biocarvões para o corante VM10B, porcentagens de remoção do corante (%R) foram obtidas em diferentes valores de pH para os biocarvões BC400, BC550, BC750 e BC900.

Para cada um dos biocarvões citados, alíquotas contendo 0,0200 g dos biocarvões foram preparadas utilizando soluções tampões B-R ajustadas para os valores de pH 2, 6, 7,5 e 9.

Soluções estoques de corante violeta de metila 10B com concentrações finais de 150 mgL^{-1} foram preparadas em água deionizada. Sistemas contendo volume final igual a 10 mL foram obtidos para cada valor de pH adicionando-se 8,5 mL da solução tampão e 1 mL de solução estoque de corante VM10B, sendo o volume restante completado com água deionizada de forma que cada amostra possuísse concentração final do corante de $15,0 \text{ mgL}^{-1}$.

Após o preparo das referidas amostras, elas permaneceram em repouso em uma câmara

BOD Solab (SI – 200) em temperatura controlada de $(25,0 \pm 0,5)$ °C. As amostras sofreram agitações após uma hora, doze horas e vinte e quatro horas a partir o preparo, sendo o tempo de agitação de 10 minutos ininterruptos.

Após as amostras alcançarem o estado de equilíbrio, alíquotas das amostras foram recolhidas e diluídas mantendo a mesma proporção de tampão: água da amostra original e posteriormente levadas para análise em um espectrofotômetro de absorção molecular no UV-visível para determinação da porcentagem de remoção. As análises foram feitas em diferentes comprimentos de onda, uma vez que o pH do meio modifica o comportamento do sistema, fazendo com que o ponto de máxima absorção seja diferente para cada uma das soluções. Todas as análises foram feitas em duplicata.

Para cada biocarvão, a porcentagem de remoção (%R) dos corantes estudados, em cada pH, foi obtida comparando os dados do valor do branco (C_i) com os dados das amostras (C_e) para cada solução. Para cálculo da remoção de corante utilizou-se a equação 4:

$$(\%R) = \frac{C_i - C_e}{C_i} \quad (4)$$

em que C_e é a concentrações de equilíbrio e C_i a concentração inicial do corantena solução.

4.2.5 Obtenção das isotermas de adsorção

Para avaliar a capacidade de adsorção dos biocarvões analisados para o corante investigado, isotermas de adsorção para cada tipo de biocarvão (BC400, BC550, BC750 e BC900) utilizando diferentes concentrações do corante VM10B foram obtidas em soluções tampões de pH 7,5.

Para realização de cada experimento, preparou-se uma solução estoque de VM10B. As soluções estoques do corante violeta de metila 10B foram preparadas dissolvendo a massa do respectivos corantes (0,0153 g) em água deionizada e mantendo-os sob agitação até total dissolução. Após a dissolução do corante, a solução foi transferida para um balão de 100,00 mL, obtendo-se uma concentração final do corante de 150 mgL^{-1} . As diluições foram realizadas utilizando-se uma pipeta automática (Kasvi, modelo K1-1000B com volume 100-1000 μl).

Para obtenção da isoterma para cada tipo de biocarvão, utilizou-se a solução tampão Britton-Robinson ajustada em pH 7,5. Volumes de 8,5 ml da respectiva solução foram adicionadas em diferentes tubos de 40 mL contendo 0,0200 g de biocarvão. Volumes de solução

corante (VM10B) foram adicionados aos tubos de forma que suas concentrações variaram de 2,50 até 20,00 mg/l. Ao final todos os tubos foram completados com água deionizada de forma que o volume final total fosse de 10 mL por sistema.

Após o preparo das referidas amostras, elas foram levadas a uma câmara BOD Solab (SI –200) em temperatura controlada de $(25,0 \pm 0,5)$ °C, agitadas e mantidas em repouso até alcançarem o equilíbrio termodinâmico. O tempo de agitação foi de 10 minutos ininterruptos, sendo as amostras agitadas após dez minutos, uma hora, seis horas, doze horas e vinte e quatro horas a partir o preparo.

Após as amostras alcançarem o estado de equilíbrio, alíquotas das amostras foram recolhidas e diluídas adequadamente (o solvente de diluição manteve a mesma proporção em volume de tampão: água deionizada utilizada para preparo das isoterms) para análise em um espectrofotômetro de absorção molecular no UV-visível para determinação da concentração de equilíbrio do corante na solução em contato com o biocarvão. Os espectros do corante foram obtidos nos comprimentos de onda na faixa de 590 nm e 700 nm para o VM10. As análises de cada concentração inicial investigadas foram feitas em duplicatas.

Para cada biocarvão, a quantidade de corante adsorvida (q_e) foi determinada para o VM10B e os dados plotados em função das concentrações iniciais utilizadas. Para o cálculo de quantidade adsorvida, a equação 5 foi utilizada:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{m} \quad (5)$$

em que C_e e C_i são as concentrações de equilíbrio e inicial do corante na solução, V é o volume de solução e m é a massa de BC.

4.2.6 Cinética de adsorção

Os experimentos de cinética de adsorção foram conduzidos misturando-se 0,0200 g de BC400 (ou BC500) com 10,0 mL da solução tampão em pH 7,5 contendo uma concentração inicial de corante igual a 15,0 mg L⁻¹. As misturas foram feitas a 25,0 °C e imediatamente colocadas em um shaker, à mesma temperatura, sob uma taxa de vibração igual a 120 rpm. O tempo de amostragem das amostras variou de 0 a 1440 min e a quantidade de corante adsorvido no tempo t (q_t) foi calculada como na equação 5, em que q_e e C_e foram substituídos por q_t e C_t ,

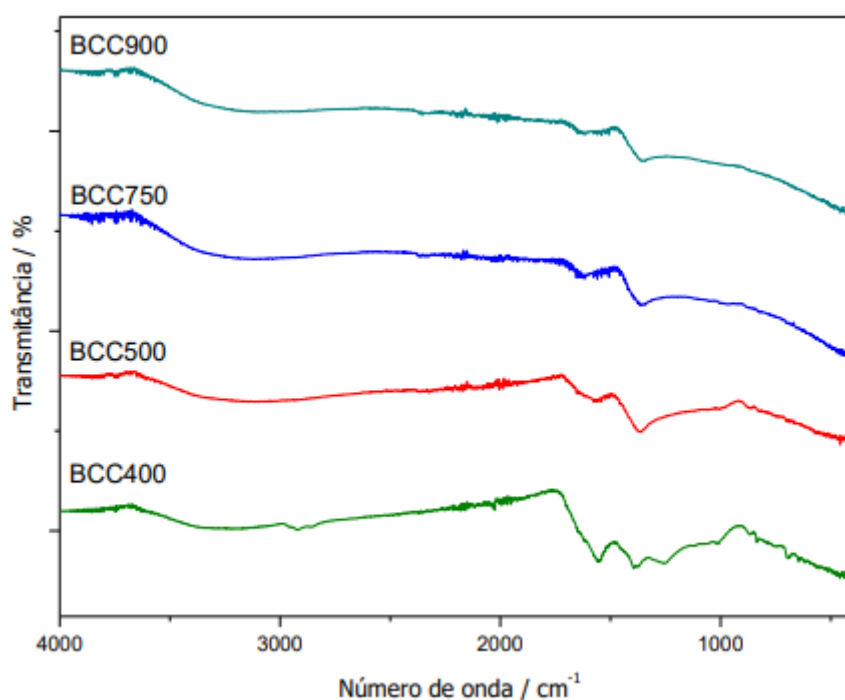
respectivamente, onde C_t é a concentração de corante no sobrenadante no tempo t . Todos os experimentos foram conduzidos em duplicata.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise vibracional na região do infravermelho (FTIR)

A análise espectroscópica vibracional na região do infravermelho, foi utilizada a fim de identificar os diferentes grupos funcionais presentes na estrutura de superfície dos biocarvões obtidos a partir da casca de café, *Coffea arábica*. Os espectros resultantes da análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (ou Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy– FTIR) demonstraram a diversidade de grupos funcionais presente em seus respectivos biocarvões (BC400, BC500, BC750 e BC900) e são mostrados na Figura 3.

Figura 3 - Espectros na região do infravermelho para os diferentes biocarvões obtidos a partir da casca de café *Coffea arábica*.



Fonte: Do autor (2022)

Comparando-se os diferentes espectros dos biocarvões obtidos a partir da casca de café, *Corymbia Citriodora*, observa-se que esses apresentaram bandas mais expressivas, principalmente, nas regiões de número de onda próxima de 3400, 1600, 1300 e 850 cm^{-1} . Nota-se, ainda, que, para todos os biocarvões observa-se a repetição dos espectros citados

anteriormente, que se refere respectivamente aos grupos funcionais hidroxila, alceno, nitro composto e anel aromático segundo (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 1949).

Quando analisamos os quatro biocarvões, observa-se a presença de uma banda larga e de baixa intensidade que percorre a região de número de onda de 3500 até 3000 cm^{-1} . Segundo (VEIGA, 2016) essa região caracteriza a presença de grupos funcionais hidroxilas, que podem estar atribuídos a presença de lignina e celulose na estrutura do biocarvão.

Quando se analisa as diferenças entre os espectros obtidos, identifica-se que as bandas na região de 2900 cm^{-1} , atribuída ao estiramento vibracional simétrico e assimétrico de grupos CH_2 e CH_3 , estão presentes apenas no biocarvão BC400. Observa-se que o aumento da temperatura de pirólise resulta na perda de estruturas alifáticas dos materiais.

A região do espectro referente a números de onda próximos de 1600 cm^{-1} apresenta a maior intensidade e está presente nos quatro biocarvões investigados. Essa região caracteriza a vibrações de $\text{C}=\text{C}$ de aromático (COUTO et al., 2012).

Quando observado a região de 1300 cm^{-1} , nota-se que esta, está bem definida e presente nos diferentes biocarvões investigados. Essa região está atribuída à presença de grupos funcionais do tipo nitro composto (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 1949).

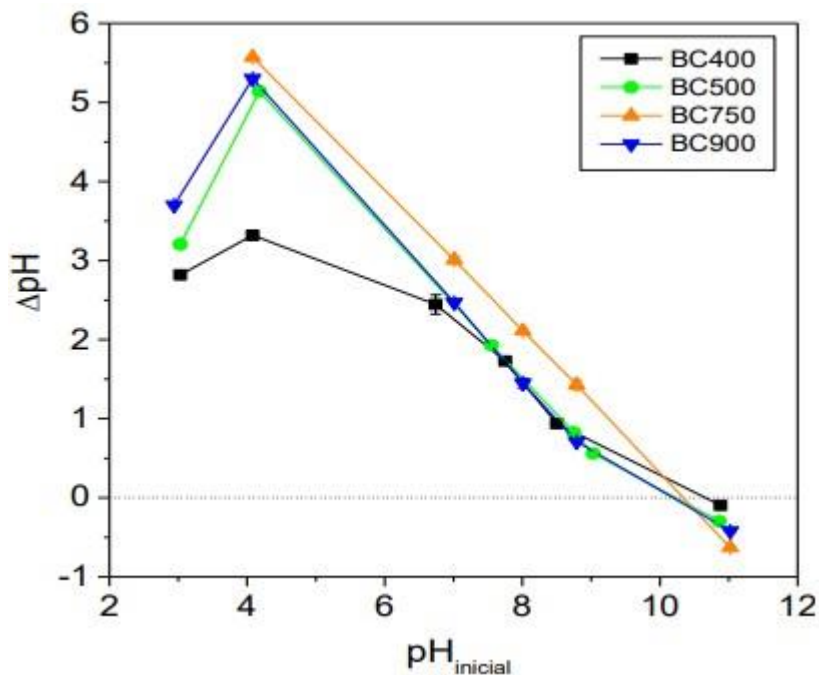
A banda em 900 cm^{-1} está presente apenas nos biocarvões obtidos em menores temperaturas de pirólise (BC400 e BC500). Diferente do observado nos demais biocarvões, estes apresentam grupos funcionais que caracterizam a presença estiramentos do grupo C-O da celulose, hemiceluloses e lignina ou C-O-C da celulose e hemicelulose em sua estrutura de superfície, evidenciado uma característica influenciada pela temperatura de pirólise ao qual o biocarvão é submetido (VEIGA, 2016).

5.2 Ponto de carga zero (PCZ) dos biocarvões

O pH da solução possui a capacidade de afetar as propriedades adsorventes por meio da protonação e desprotonação dos grupos funcionais presentes na superfície dos biocarvões. De acordo com Han *et al.* (2006), as superfícies adsorventes são carregadas negativamente quando o pH da solução é maior que PCZ. Por outro lado, se o pH for menor que o valor de PCZ, as superfícies serão carregadas positivamente. Portanto, os valores de PCZ ilustram o valor de pH no qual o adsorvente possui sua superfície eletricamente neutra, sendo essa condição atribuída principalmente ao tipo de biomassa bruta e das condições de tratamento térmico (MONDAL *et al.*, 2016). Os resultados experimentais mostraram que o PCZ dos biocarvões BC400, BC500,

BC750 e BC900 foram 10,66 10,17, 10,33 e 10,07 respectivamente, conforme indicado pela Figura 4.

Figura 4 - Variação do pH em função do pH inicial do sistema para todos os biocarvões obtidos da casca de café *Coffea arabica*.



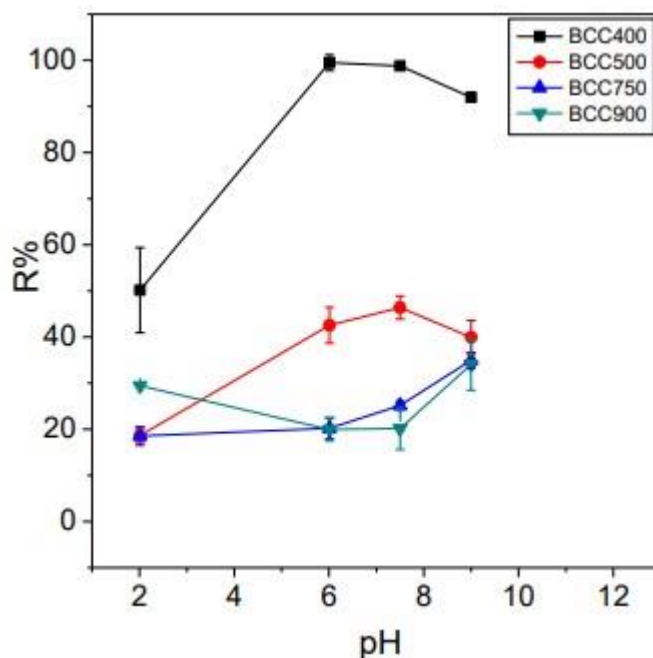
Fonte: Do autor (2022)

5.3 Efeito de pH

A dependência da capacidade adsortiva dos adsorventes com o pH desempenham um importante papel na compreensão do processo de adsorção entre o biocarvão e o corante, uma vez que o pH da solução pode modificar tanto a carga da superfície do adsorvente, como o grau de ionização do adsorvato.

O efeito do pH da solução na adsorção, medida pela porcentagem de remoção do corante (% R), é descrito na Figura 5.

Figura 5 - Variação da porcentagem de remoção (%R) do corante violeta metila 10B (VM10B) em função do pH do sistema para todos os biocarvões, a 25,0 °C.



Fonte: Do autor (2022)

Ao analisarmos a Figura 5, observa-se que o aumento do pH do meio de 2 para 7,5 resulta num aumento da adsorção do corante VM10B para os biocarvões BC400 e BC500, sinalizando a importância das interações eletrostáticas para o processo de adsorção. Quando analisamos os valores %R em pH 2, notamos que para todos os biocarvões, a capacidade de adsorção é a menor possível. Este comportamento pode ser explicado através da forma como ocorre a interação biocarvão-corante. Para este valor de pH, todos os biocarvões possuem sua carga superficial positiva (Figura 4), uma vez que grupos funcionais presente na estrutura de todos os biocarvões tais como hidroxilas (Figura 3), sofrem protonação. Por outro lado, o corante VM10B é um corante catiônico. Isso significa que para toda faixa de pH o corante possui carga positiva. Portanto, a baixa adsorção é atribuída as interações eletrostáticas repulsivas existentes entre biocarvão e corante, que desfavorece a interação do complexo VM10B-BC.

O aumento da porcentagem de remoção na faixa de pH de 2 até 7,5 pelos biocarvões BC400 e BC500 pode ser explicado pela forma como a superfície dos biocarvões se modifica conforme o pH da solução aumenta.

O aumento do pH da solução, favorece a desprotonação dos grupos hidroxílicos e carboxílicos presentes nas superfícies dos biocarvões, resultando em estruturas de BC cada vez menos positivas. Isso permite que ao longo desta faixa de pH ocorra uma diminuição nas interações repulsivas existentes entre biocarvão e corante, favorecendo a remoção deste último

da solução. Esse comportamento foi observado nos biocarvões BC400 e BC500 devido à presença do maior teor de grupos funcionais desprotonáveis desses materiais.

Por outro lado, os biocarvões BC900 e BC750 apresentam comportamento diferente do observado para os demais biocarvões, mantendo constante a adsorção para faixa de pH citada anteriormente. O BC900 e BC750 possuem um número menor de grupos funcionais na sua superfície, de forma que interações eletrostáticas não são determinantes no processo adsorptivo. Sendo assim, o aumento de pH não influencia consideravelmente no aumento de adsorção para estes biocarvões.

Para valores acima do pH 7,5 observa-se uma diminuição na %R do corante VM10B para os biocarvões BC400 e BC500 que apresenta os maiores números de grupos funcionais desprotonáveis. Em pH 9 os biocarvões estão próximos dos seus valores de PCZ, indicando que o aumento da concentração de hidroxilas da solução e a consequente desprotonação de grupos funcionais estão tornando a superfície do biocarvão praticamente neutra. Isso diminuindo interações de hidrogênio que se estabelecem entre o par de elétrons do nitrogênio da molécula de corante e os hidrogênios dos grupos funcionais ácidos presentes na superfície dos biocarvões.

Por outro lado, os biocarvões BC750 e BC900 apresentaram novamente comportamento inverso observado aos biocarvões obtidos em temperatura menores de pirolise, demonstrando um aumento na capacidade de adsorção. O aumento de hidroxilas do meio presentes em solução permite que os biocarvões se aproximem das suas condições de neutralidade (PCZ), por outro lado, o corante VM10B torna-se neutro para este valor de pH, uma vez que o pH do sistema está muito acima do seu maior pKa (1,8), promovendo a introdução de uma hidroxila na estrutura do corante (HERVELLA; MEJUTO; PARAJO, 2007). Essas condições combinadas resultam no favorecimento de interações de caráter hidrofóbicas entre biocarvão e corante resultando no aumento da adsorção da molécula de corante, expressando a importância das interações hidrofóbicas nos processos adsorptivos destes biocarvões.

Do ponto de vista científico, compreender apenas o comportamento dos biocarvões para o corante em sistemas que possuem diferentes valores de pH, ainda não é o suficiente, uma vez que as diferenças estruturais existentes entre os biocarvões, interferem diretamente na sua capacidade de remover corante do meio e podem ser mascaradas pela concentração fixa de corante utilizada. Portanto avaliar individualmente através de isotermas a estrutura de cada biocarvão para diferentes concentrações de corante é fundamental para uma compreensão completa sobre a capacidade de remoção e de como ocorre o processo de adsorção dos diferentes

biocarvões para o corante VM10B.

5.4 Cinética de adsorção

Estudos cinéticos de adsorção podem fornecer algumas informações sobre os mecanismos de transferência de VM10B da solução para as superfícies dos diferentes biocarvões avaliados. Alguns modelos têm sido utilizados para descrever os possíveis mecanismos de adsorção de corantes em biocarvões. Aqui, os modelos de pseudo-primeira ordem (PFO) e pseudo-segunda ordem (PSO), expressos pelas equações 6 e 7, respectivamente, foram empregados.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (6)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (7)$$

em que k_1 , em min^{-1} , é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem, k_2 , em $\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$, é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem e t é o tempo de contato. Um modelo simplificado de difusão intrapartícula, desenvolvido pela primeira vez por Weber e Morris (1963), também foi empregado. Este modelo é mostrado na equação 8:

$$q_t = k_i t^{\frac{1}{2}} + C \quad (8)$$

em que k_i , em $\text{mmol kg}^{-1} \text{min}^{-1/2}$, é a constante da taxa de difusão intrapartícula e C , em mmol kg^{-1} , é uma constante relacionada à espessura da camada limite.

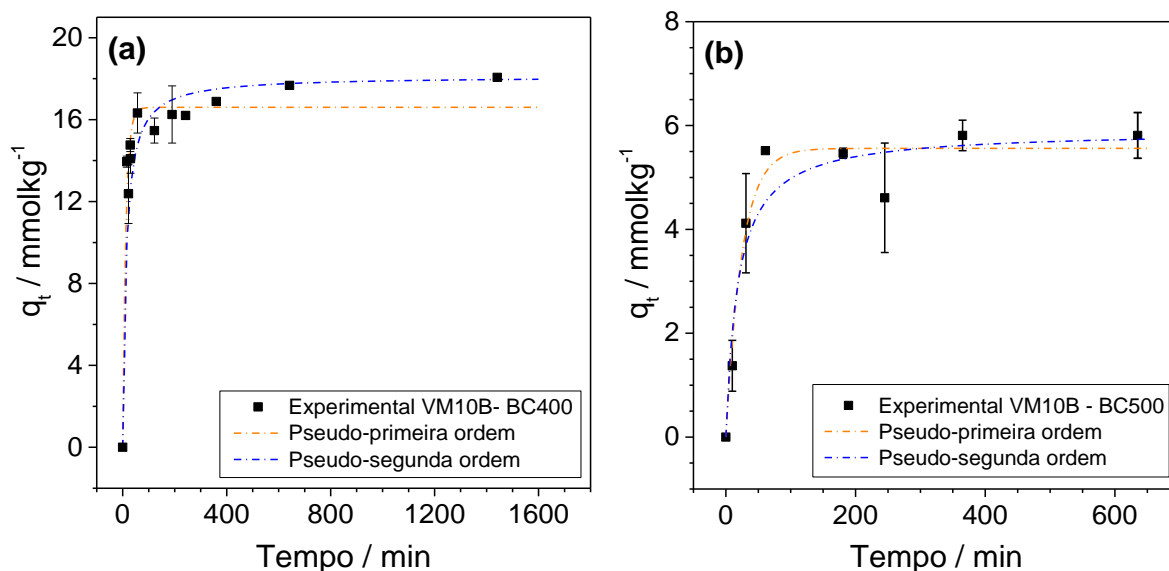
Para decidir qual modelo melhor se ajustou aos dados experimentais, foram avaliados o coeficiente de correlação (R^2) e o erro quadrático médio (RMSE). O valor de RMSE reflete a diferença entre a quantidade de corante adsorvido prevista pelo modelo ajustado ($q_{e_{est}}$) e a quantidade de corante adsorvido determinada experimentalmente ($q_{e_{exp}}$), de acordo com a equação 9:

$$RMSE = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^N [(q_{e_{est}} - q_{e_{exp}}) / q_{e_{exp}}]^2}}{N} \quad (9)$$

onde N é o número de pontos de dados isotérmicos experimentais e p denota a propriedade descrita pelo modelo.

A Figura 6 mostra as curvas q_t versus tempo para adsorção de ambos os corantes em BC400 e BC500, em pH 7,50 e 25,0 °C. Curvas ajustadas dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem também são mostradas. Os resultados para BC750 e BC900 não foram obtidos porque a baixa capacidade de adsorção desses biocarvões e a rápida adsorção não forneceram aos pontos experimentais informações adequadas para aplicação dos modelos cinéticos.

Figura 6 - Perfil de evolução da capacidade de adsorção (q_t) em função do tempo de contato para adsorção do corante (VM10B) no biocarvão (BC400 e BC500), a 25,0 °C e pH 7,50.



Legenda: Dosagem de biocarvão, 2,00 g L^{-1} , concentração inicial de VM10B, 15,0 mg L^{-1} . As curvas tracejadas referem-se aos modelos PFO e PSO ajustados aos dados experimentais.

Fonte: Do autor (2022)

O desempenho de adsorção para ambos os biocarvões aumentou drasticamente durante os primeiros 120 minutos, atingindo o equilíbrio lentamente em torno de 400 min. A Tabela 1 lista todos os parâmetros de ajuste obtidos. Apesar da baixa RMSE para ambos os modelos equipados (PFO e PSO), os resultados mostraram que os dados cinéticos foram melhor ajustados pelo modelo PSO, com maiores coeficientes de correlação ($R^2 \geq 0,9897$). Além disso, valores teóricos de q_e concordaram com os experimentais $q_e(\text{exp})$ com erro menor que 3,1%.

Tabela 1. Parâmetros cinéticos estimados para adsorção de VM10B em biocarvões BC400 e BC500.

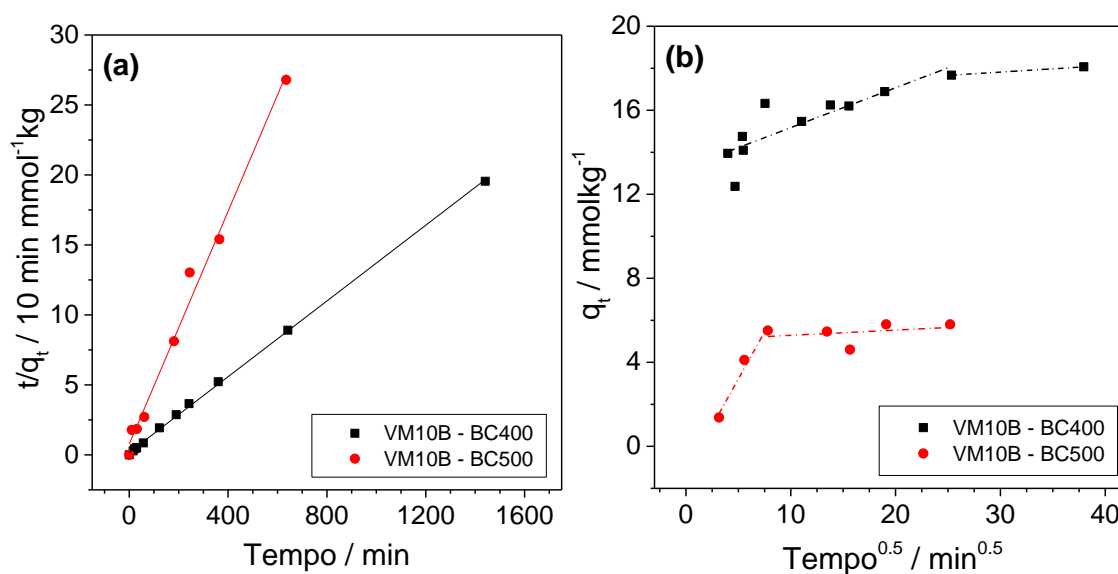
Parâmetros cinéticos*	VM10B	
	BC400	BC500
$q_e(exp) / \text{mmol kg}^{-1}$	18,07	5,81
$q_e(teo) / \text{mmol kg}^{-1}$	16,60	5,56
k_1 / min^{-1}	$8,03 \times 10^{-2}$	$4,07 \times 10^{-2}$
R^2	0,9492	0,9556
$RMSE$	0,021	0,060
$q_e(teo) / \text{mmol kg}^{-1}$	18,12	5,90
$k_2 / (\text{kg mmol}^{-1} \text{min}^{-1})$	$4,29 \times 10^{-3}$	$9,18 \times 10^{-3}$
R^2	0,9995	0,9897
$RMSE$	0,034	0,083
$C_1 / \text{mmol kg}^{-1}$	12,91	-1,26
$k_{i,1} / \text{mmol kg}^{-1} \text{min}^{-0,5}$	$2,40 \times 10^{-1}$	$8,94 \times 10^{-1}$
R^2_1	0,5762	0,9729
$C_2 / \text{mmol kg}^{-1}$	15,96	4,28
$k_{i,2} / \text{mmol kg}^{-1} \text{min}^{-0,5}$	$5,76 \times 10^{-2}$	$6,25 \times 10^{-2}$
R^2_2	0,8637	0,3194

Legenda: Condições experimentais: [VM10B] = 15,0 mg L⁻¹, 0,2 g L⁻¹ BC, 120 rpm, pH 7,50 e 25,0 °C.

Fonte: Do autor (2022)

Os gráficos de difusão intrapartículas (q_t versus $t^{\frac{1}{2}}$) para adsorção dos corantes nos biocarvões exibiram dois estágios como exposto na Figura 7.

Figura 7 - Dados cinéticos para a adsorção de VM10B em biocarvões



Legenda: Dados cinéticos para a adsorção de VM10B em biocarvões: (a) e modelo de ordem pseudo-segunda; (b) modelo de difusão intrapartícula.

Fonte: Do autor (2022)

As linhas que representam o primeiro estágio para adsorção, em ambos os biocarvões, não interceptaram a origem ($C_1 \neq 0$), mostrando que a adsorção dos corantes foi afetada por sua difusão através da camada solvente ao redor da superfície dos biocarvões. Na fase final de equilíbrio (segunda região linear na trama de q_t versus $t^{\frac{1}{2}}$), a difusão do filme começou a diminuir devido a uma baixa concentração do corante na solução, bem como uma baixa quantidade de sítios de adsorção disponíveis na superfície do biocarvão (HAMEED, 2008).

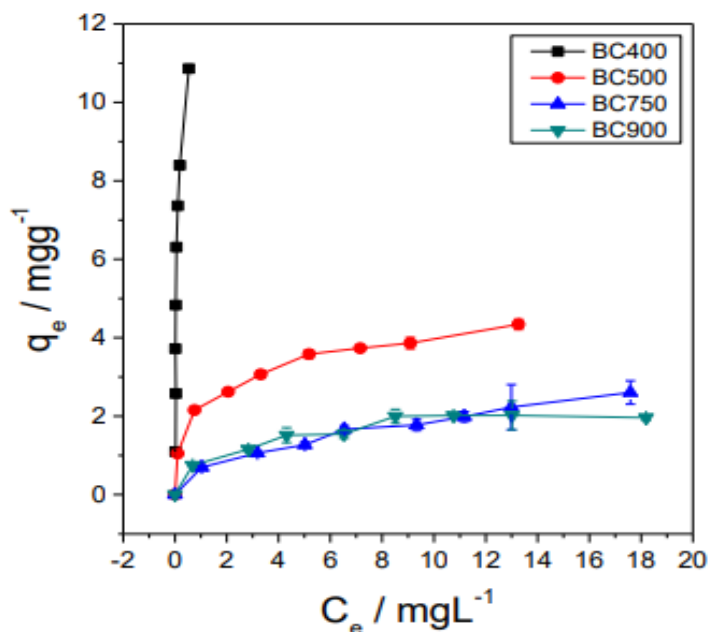
A ausência de outras etapas de adsorção, de acordo com o comportamento observado para adsorção de outros corantes em biocarvões, sugeriu que a difusão intrapartícula não foi um mecanismo importante para a adsorção de VM10B nos biocarvões (CHEN, 2019). Esses resultados sugerem que para o VM10B não conseguiram acessar alguns poros na estrutura do material ou que o número de espécies que se ligam a locais dentro dos poros é baixo.

5.5 Isoterma de adsorção

A capacidade de adsorção que um material adsorvente possui está diretamente relacionado as suas propriedades, tais como área superficial específica, distribuição de tamanho de poros e composição de grupos químicos específicos na superfície do material. No caso dos biocarvões, essas propriedades podem ser influenciadas pelo tipo de tratamento térmico ao qual a matéria prima foi submetida para obtenção do material, sendo importante compreender o efeitos que tais tratamentos causam sobre a capacidade a adsorção dos biocarvões.

Dessa forma, a fim de analisar a influência da temperatura de pirólise no processo de adsorção do VM10B nos adsorventes obtidos da casca de café (*Coffea arábica*), isotermas de adsorção para o VM10B sobre os biocarvões obtidos foram construídas e são apresentadas na Figura 8.

Figura 8 - Efeito da temperatura de pirólise do BC sobre as isotermas de adsorção de VM10B, a 25,0 °C e pH 7,5. (Os números na legenda indicam a temperatura de tratamento térmico, em °C).



Fonte: Autor (2022)

A capacidade adsorptiva dos biocarvões variou com o tratamento térmico aplicado aos biocarvões, sendo que a capacidade de adsorção do biocarvão diminuiu à medida que ocorreu o aumento da temperatura pirólise. Os valores de quantidade adsorvida, para cada concentração de equilíbrio, seguiram a ordem $q_e(BC400) > q_e(BC550) > q_e(BC750) \approx q_e(BC900)$.

Para compreender as diferenças entre as quantidades adsorvidas do VM10B pelos biocarvões obtidos pelos diferentes tratamentos térmicos, é necessário entender os efeitos das temperaturas de processamento da biomassa de casca de café sobre as propriedades superficiais dos biocarvões utilizados como adsorventes neste trabalho. Características como a estrutura, composição e pH dos biocarvões são parâmetros fundamentais para avaliar tais propriedades superficiais dos biocarvões.

O pH dos sistemas aquosos em contato com os biocarvões investigados tiveram seu valor fixado em pH 7,5. Para esta faixa de pH todos os biocarvões investigados estão positivamente carregados, uma vez que o menor PCZ é superior a 9,5. Por outro lado, o violeta de metila 10B é um corante catiônico e está positivamente carregado (XU *et al.*, 2011).

Ao analisar os dados de FTIR, observou-se no BC400 uma estrutura superficial com um número maior de grupos funcionais quando comparado com os demais biocarvões, capazes de realizarem interações de hidrogênio entre o par de elétrons do nitrogênio da molécula de corante

e os hidrogênios dos grupos funcionais ácidos e oxigenados. Essas características contribuem para que este biocarvão possua uma maior capacidade adsorptiva já que interações de hidrogênio são favorecidas.

Analisando novamente a Figura 3 e comparado os resultados com os resultados obtidos na Figura 8, notamos que o BC500 possui bandas na região de 1300 e 900 cm^{-1} menos intensas e definidas que o biocarvão BC400. Essas bandas caracterizam a presença de grupos do tipo C-O e C-O-C. A redução na intensidade das bandas citadas demonstra uma diminuição na presença desses grupos funcionais na superfície deste biocarvão, que conseqüentemente desfavorece interações de hidrogênio entre moléculas de corante e o biocarvão, resultando numa menor adsorção.

Os biocarvões BC750 e BC900 apresentaram as menores capacidade de remoção de corante, além de comportamentos adsorptivos parecidos. Analisando a capacidade de adsorção desses biocarvões (Figura 8) e comparando com os resultados obtidos na análise de FTIR (Figura 3), observa-se que ambos BC não apresentam bandas na faixa de 900 a 1500 cm^{-1} . Tal característica é atribuída a alta temperatura de pirólise ao qual os biocarvões são submetidos, resultando na volatilização desses compostos, gerando uma superfície pobre em grupos capazes de realizar interações de hidrogênio. Essas condições somadas a uma superfície carbonácea degradada e altamente hidrofóbica, indica que interações de hidrogênio entre corante e biocarvão são desfavorecidas, resultando em menores capacidade de adsorção do corante pelos biocarvões.

Observa-se que a diferença na quantidade de grupos oxigenados influenciou diretamente na estabilidade do complexo corante-biocarvão, demonstrando que as interações do tipo de hidrogênio são decisivas e mais importantes para o processo adsorptivo quando comparada a interações hidrofóbicas.

Os modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich tiveram uma boa relação linear e os valores de cada parâmetros são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros das isotermas obtidas para análise da adsorção de VM10B em biocarvões obtidos em diferentes temperaturas de pirólise.

Parâmetros	BC 400	BC 500	BC 750	BC 900
Langmuir				
K_L (L mg ⁻¹)	10,37	0,91	0,15	0,53
R^2	0,906	0,988	0,930	0,983
Freundlich				
K_F (mg ^{1-(1/n)} (g ⁻¹) L ^{1/n})	17,60	2,15	0,649	0,87
R^2	0,614	0,988	0,983	0,941

Fonte: Do autor (2022)

Por meio das análises de R^2 demonstrado na Tabela 2, pode-se observar que a adsorção de BC em VM10B se ajusta melhor aos parâmetros de Langmuir quando comparados ao modelo de Freundlich, uma vez que este modelo apresenta valores maiores de R^2 . Observa-se também, que com o aumento da temperatura de pirólise, o valor de K_L diminui, isso ocorre, pois, em geral, maiores valores de K_L significam adsorvente mais eficientes, uma vez que essa constante está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o adsorvato (NASCIMENTO *et al.* 2014).

6 CONCLUSÃO

O presente estudo investigou os mecanismos envolvidos no processo de adsorção do corante VM10B sobre os biocarvões obtidos a partir da casca de café para diferentes temperaturas de pirólise. Os parâmetros operacionais, como pH, ponto de carga zero, concentração de adsorvato 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 capacidades de adsorção em pH 7,5 para os biocarvões obtidos em menores temperaturas. O aumento na concentração de hidroxila do sistema permitiu a desprotonação dos grupos funcionais hidroxílicos e carboxílicos presentes na superfície dos biocarvões diminuindo interações repulsivas com o corante catiônico VM10B. Biocarvões obtidos em temperaturas mais altas de pirólise (750 e 900°C) apresentaram pouca influência do pH uma vez que estes biocarvões apresentam superfície praticamente ausente de grupos funcionais desprotonáveis.

Os parâmetros das isotermas demonstraram que adsorção de VM10B seguiu os modelos de Freundlich e Langmuir apresentando maiores taxas de adsorção para biocarvões obtidos em

temperaturas de pirólise mais baixas. Isso indicou que as interações de hidrogênio são determinantes no processo de adsorção e dependentes da estrutura de superfície do biocarvão.

Levando em consideração todos os resultados obtidos, este trabalho permitiu uma melhor compreensão dos mecanismos envolvidos no processo de adsorção dos biocarvões com VM10B e qual a importância dos grupos oxigenados nesse processo. Nessa perspectiva trabalhos que visam investigar o comportamento, bem como os mecanismos que determinam a atividade adsorptiva de diferentes materiais, devem ser incentivados, uma vez que essa esfera de pesquisa demonstra ser bastante promissora no que diz respeito a capacidade futura de desenvolver potenciais materiais para remoção de poluentes orgânicos em especial corantes catiônicos a partir de resíduos agroindustriais.

No âmbito pessoal, a realização da pesquisa foi fundamental para meu desenvolvimento como futuro químico, dando os subsídios necessários para compreender o campo de atuação que desejo trabalhar e as competências necessárias, bem como desenvolver o lado crítico-científico indispensável ao profissional da química. O desenvolvimento de tomadas de decisão foi outra característica bastante estimulada através da pesquisa, uma vez que na posição de pesquisador, por vezes, tem-se a necessidade de adotar uma postura sensata afim de tomar a decisão certa, estando em uma situação pouco confortável.

CAPÍTULO 2

PROPOSTA DE ESTUDO DE CASO PARA A DISCIPLINA DE FÍSICO-QUÍMICA EXPERIMENTAL UTILIZANDO COMO REFERENCIAL O PROJETO DE PESQUISA DESENVOLVIDO.

1 INTRODUÇÃO

Intensas discussões vêm sendo levantadas entorno da adoção de diferentes metodologias de ensino de química que privilegiem o papel do aluno de graduação no processo de ensino aprendizagem, ganhando notoriedade no que diz respeito à construção e à concretização de propostas curriculares que favoreçam o desenvolvimento do aluno (HEADRICK, 2001).

O método de ensino Estudo de Caso é uma vertente do método de Aprendizagem Baseado em Problemas (ABP). Este último surgiu há aproximadamente trinta anos na Escola de Medicina da Universidade de McMaster, Ontário, ficando por muito tempo restrito à formação de profissionais de saúde (HERREID, 2003). Essa metodologia possui como característica ter sido desenvolvida no intuito de dar aos alunos a possibilidade de lidar com problemas reais antes de alcançar os últimos semestres do curso de medicina. Devido à elevada adesão dos alunos, o método, em pouco tempo, se difundiu pelos cursos de medicina de diversos países e, posteriormente, por outros cursos de graduação (ANDRADE, 2005).

Como método de ensino, o Estudo de Caso oferece aos estudantes a oportunidade de orientar seu processo de aprendizagem mediante à exploração da ciência atribuída a situações de relativa complexidade. Na aplicação do estudo de caso, o aluno é conduzido a se familiarizar com as circunstâncias presentes no caso, de modo que compreenda fatos e o contexto neles presentes no intuito de solucioná-los. Em alguns cursos, como medicina e direito, tem se utilizado esse método com o objetivo de não somente despertar a atenção dos estudantes, como também, de aproximá-los de um contexto próximo do real mediante sua área de atuação. Neste cenário, o papel do docente é mediar as diferentes variáveis presentes no caso, permitindo que o aluno trabalhe e analise os fatos de um problema e as possíveis soluções e consequências de suas ações (WATERMAN, 1998).

Menos frequente que nos cursos anteriormente citados, a utilização de Estudos de Casos vem se ampliando nos cursos de ciências no ensino superior (CORNELLY, 1999). Segundo a literatura Herreid (1994), J. Conant, da Universidade de Harvard, foi o primeiro docente a

utilizar o estudo de caso no ensino de ciências, abrindo as portas para que professores de química, física e biologia adotassem esse método.

No que diz respeito a divulgação do método de Estudo de Caso no ensino de ciências, devemos destacar o artigo intitulado "Case Studies in Science: A Novel Method of Science Education" que foi o pioneiro na publicação de um trabalho abordando a utilização de casos no ensino de ciências (HERREID, 1994).

Artigos publicados relacionados ao ensino de química sinalizam a necessidade de conhecimentos atribuídos às disciplinas de química geral e bioquímica para a resolução de casos técnicos científicos (BRETZ, 2002). Entretanto, esses conhecimentos, por si só, não são suficientes para ideal compreensão sobre os conteúdos num aspecto mais amplo, sendo necessário que a eles estejam atribuídos conhecimentos de outras disciplinas (CORNELLY, 1999).

Karukstis (2003) em seu trabalho intitulado "Using Case Studies to Introduce Environmental and Economic Considerations", utiliza a metodologia aqui discutida (Estudo de Caso) no desenvolvimento da disciplina de química geral, com intuito de permitir aos estudantes uma melhor compreensão das relações existentes entre ciências, tecnologia e sociedade. Para isso, o professor, por meio dessa metodologia, posiciona os estudantes numa condição central no processo de ensino aprendizagem, desenvolvendo habilidades de senso crítico, que incluem a identificação de questões chaves e informações relevantes para a resolução do caso, levantando discussões que favoreçam a comunicação e a troca de conhecimentos (KARUKSTIS, 2003).

Mediante as diferentes estratégias que podem ser utilizadas na aplicação do método Estudo de Caso, em 1988 foi proposta uma classificação sobre as estratégias que o professor poderia explorar os casos nos seguintes formatos: de tarefa individual (o caso apresenta característica de uma tarefa que o aluno deve solucionar, implicando na elaboração de uma explicação histórica dos eventos que conduziram à sua resolução); de aula expositiva (o caso tem a característica de uma história narrada pelo docente aos seus alunos, contendo objetivos específico); de discussão (o caso é exposto pelo docente como um dilema ao qual os alunos serão questionados a respeito das suas perspectivas e sugestões com relação à resolução do mesmo) e de atividades em pequenos grupos (os casos são histórias que devem ser solucionadas e dizem respeito ao contexto social e/ou profissional em que os alunos estão imersos. Uma característica essencial é que os casos são analisados por grupos pequenos de estudantes, que trabalham em colaboração (SÁ; FRANCISCO; QUEIRÓZ, 2007). Na literatura pode ser

observada a aplicação de um ou mais formatos de estudo de caso ou de formatos que, como singularidade, possuem algumas modificações, conhecido também como método do Caso Interrompido, geralmente aplicado no formato de atividades em pequenos grupos (HERREID, 2004).

Já o método denominado de Múltiplos Casos consiste numa variação do formato de atividades em pequenos grupos na qual vários casos são apresentados e discutidos em sala de aula em intervalos de 2 horas, tendo a figura do docente como mediador. Nesse formato de atividade, o professor alimenta as discussões a respeito de determinado tema, a fim de obter uma resolução para cada caso (TÄRNVIK, 2002).

Mediante o protagonismo no processo de aprendizagem, o aluno precisa ser estimulado a aprender de forma autônoma e, ao professor, no exercício de sua função, cabe propor estratégias de ensino que viabilizem este processo. A ideia é fornecer as condições necessárias para romper com a imagem de um ensino de ciências tradicionalista, quantitativo e abstrato, que suscita, no dia a dia da sala de aula, um caráter demasiadamente acadêmico e distante das experiências dos alunos, características estas que dificultam a percepção da importância do conhecimento científico (PINHEIRO; MATOS; BAZZO, 2007). É nesse ponto que destacamos a abordagem de uma metodologia ativa com práticas de sala de aula que promovam a discussão, o confronto com as preconcepções, a reflexão sobre a sua adequação face às questões em causa e a eventual tomada de posições (MORÁN, 2015).

Nesse sentido, destacamos a relevância de abordar, via Estudo de Caso, o tema adsorção de contaminantes na disciplina de físico-química no ensino superior, por ser um assunto de grande relevância e de alto impacto para a sociedade. Com a abordagem desse tema, tem-se a oportunidade de desenvolver conteúdos científicos aliados a aspectos de cunho social, econômico e político, contribuindo de forma significativa para uma aprendizagem efetiva.

2 OBJETIVO

Este segundo capítulo possui como objetivo avaliar as potencialidades existentes no tema de pesquisa “Adsorção de Violeta de Metila 10B em biocarvões obtidos a partir de casca de café” para o desenvolvimento de um estudo de caso que possa ser desenvolvido durante discussões relacionadas ao ensino de adsorção, na disciplina de físico-química experimental II, do curso de ensino superior em Química da UFLA.

3 JUSTIFICATIVA

O ensino de ciências, no cenário acadêmico, expõe a existência de um ambiente majoritariamente figurado no tradicionalismo ou enveredado pelo tecnicismo. Incluídas nesse contexto, as práticas metodológicas do ensino de ciências são relegadas à repetição de conceitos, em sua maioria, desvinculados dos problemas sociais, apresentando uma visão mais tradicionalista. Nesse sentido, o ensino de físico-química no âmbito acadêmico possui como característica um ensino fundamentado no tradicionalismo, ao qual o contexto científico e sua aplicabilidade a um cenário real são ignorados. Mediante este contexto, este trabalho propõe-se a fornecer subsídios para repensar a metodologia do ensino de físico-química, mais especificamente o ensino de adsorção, avaliando as potencialidades presentes do projeto de pesquisa desenvolvido e apresentado no capítulo 1 e a sua proposta como estudo de caso. Utilizou-se como referencial para o desenvolvimento do estudo de caso, as pesquisas publicadas por Herreid (1998), ao qual proporcionaram as condições técnicas necessárias para o desenvolvimento de um bom estudo de caso.

4 HIPÓTESE

O projeto de pesquisa desenvolvido possui algumas características que, inicialmente, sinaliza condições de se apresentar como possível proposta de Estudo de Caso. Dentre as características, destaca-se a abordagem do conceito de adsorção e as questões técnico-científicas e, até mesmo, socioambientais, que envolvem esse tema, utilizando para tal, uma molécula modelo que apresenta como atributo ser um potencial contaminante derivado da indústria têxtil.

Alguns dos conceitos presentes no projeto de pesquisa desenvolvido são amplamente estudados e difundidos no ensino de físico-química, seja no âmbito da termodinâmica, como no âmbito da cinética química. Dentre esses conceitos, podemos destacar a abordagem do fenômeno da adsorção, bem como os diferentes modelos de isotermas de adsorção aplicados, conceitos esses discutido na área de estudo de interfaces. Um aspecto de suma importância presente no projeto de pesquisa é a presença de uma molécula sonda que possui como particularidade ser um contaminante de alto impacto ambiental. Essas características permitem a abertura de um cenário exploratório amplo, ao qual possibilita a conciliação de um Estudo de

Caso com diferentes estratégias de ensino, sendo ela investigativa, CTSA (Ciência, Tecnologia, Sociedade e Ambiente), dentre outros.

Diante das características exploradas e discutidas no projeto de pesquisa e aqui levantadas, espera-se que os resultados e a motivação do trabalho desempenhados numa iniciação científica tenham os atributos necessários para ser um potencial estudo de caso que venha a contribuir de forma significativa para uma melhor compreensão do estudo de adsorção pelos estudantes no ensino superior.

5 METODOLOGIA

Esta vertente do trabalho teve como delineamento a pesquisa bibliográfica de trabalhos referentes ao estudo de caso e metodologias ativas. Esse tipo de pesquisa permite ao investigador a cobertura de uma gama de fenômenos muito mais ampla do que aquela que poderia pesquisar diretamente. Priorizamos a análise qualitativa das informações obtidas através das leituras. Depois de escolhido o tipo de metodologia, partimos para a avaliação do projeto de pesquisa mediante as características apresentadas e o que essas características no dizem sobre a proposta de construção de um Estudo de Caso. Após observados as características da pesquisa desenvolvida, demos início ao desenvolvimento do estudo de caso, fundamentado na diretrizes propostas por Herreid e pelo modelo normativo de Kortland.

6 ESTUDO DE CASO

O caso elaborado visa a contribuir para a formação do discente num aspecto mais amplo e real da sua profissão. Para isso, será elaborado um estudo de caso que contenha diferentes informações e, conseqüentemente, diferentes análises a serem realizadas a fim de solucionar um problema de cunho ambiental e científico. Nessa perspectiva, análises de FTIR (Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy), adsorção, modelos de isotermas, dentre outros aspectos, serão abordados a fim de trazer para a realidade do aluno, aspectos reais da profissão do químico. Essas análises possibilitarão o desenvolvimento de habilidades cada vez mais valorizadas, tanto no âmbito educacional (básico ou superior), como no cenário industrial, tais como planejamento, levantamento de informações, interpretações químicas, apresentação de argumentos científicos, comunicação, trabalho em grupo e gestão de tempo. O caso a ser apresentado, possui como proposta ser aplicado na disciplina de físico-química experimental 2,

do curso de química licenciatura e bacharelado da Universidade Federal de Lavras.

O Caso

Contaminação de águas residuais por corantes.

O corante violeta de metila 10B (VM10B), é um material bastante utilizado em diferentes áreas da indústria de tintura, sendo largamente utilizado no tingimento de tecidos. Nesse âmbito, nos últimos três anos, empresários da área de tecidos tem discutido como amenizar a contaminação de águas residuais, visto que este corante é um agressivo poluente hídrico. Nessa perspectiva, professores do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras têm investigado os fenômenos adsorptivos que regem a adsorção de diferentes materiais poluentes (corantes), utilizando como adsorvente, diferentes resíduos agroindustriais, os quais, após tratamentos químicos e térmicos específicos, convertem esses resíduos em potenciais materiais adsorventes. Dentre esses materiais, alguns estão sendo investigados, tais como casca de café, bagaço de cana, dentre outros.

Durante uma conversa, Gabriel, professor de química da Universidade Federal de Lavras, solicitou ao seu aluno de pesquisa Bruno, avaliar os aspectos adsorptivos de biocarvões obtidos da casca de café e quantificar a capacidade adsorptiva de cada material.

- *Bruno, recebi umas amostras de biocarvões de casca de café e preciso que você investigue a capacidade adsorptiva de cada material e os mecanismos envolvidos na remoção do corante VM10B, para avaliar o seu possível uso na descontaminação de águas residuais da indústria têxtil.*

- *Ok professor Gabriel. Amanhã começo a dar andamento na pesquisa e, assim que obtiver os resultados, levo até o senhor.*

- *Obrigado Bruno.*

- *Até breve professor.*

Devido às características da investigação, Bruno solicitou ajuda a outros alunos de química.

Você, como aluno de química, recebeu a tarefa de ajudar o Bruno a investigar os aspectos adsorptivos utilizando como material adsorvente quatro tipos de biocarvões obtidos da casca de café, os quais foram submetidos a um tratamento térmico em diferentes

temperaturas de pirólises no departamento de física (DFI) da Universidade Federal de Lavras. Os materiais obtidos foram os BC400, BC500, BC750 e BC900, ao qual o número indicado em cada biocarvão (BC) refere-se a temperatura de pirólise ao qual a matéria *in natura* foi submetida. Algumas informações e materiais foram disponibilizados a você e estão listados abaixo.

Material disponibilizado

- Biocarvões BC400, BC500, BC750 e BC900.
- Corante violeta de metila 10B grau de pureza: 98%.
- Análise de FTIR dos quatro biocarvões investigados (figura 3, capítulo 1)
- Ponto de carga zero dos quatro biocarvões investigados (figura 4, capítulo 1)
- pKa do corante violeta de metila 10B (VM10B)

Você ficou encarregado de entregar as seguintes informações:

- Análise e determinação dos grupos funcionais presentes nos quatro biocarvões investigados.
- Avaliação do efeito de pH do meio sobre a adsorção.
- Determinação da Isoterma que melhor se ajusta a curva de adsorção.
- Definição do melhor material adsorvente e justificativa fundamentada na literatura científica.

7 DISCUSSÃO

Quando analisamos a literatura no que se refere a educação química, observamos que muitos docentes que trabalham na área de físico-química, avaliam sua disciplina como difícil, mediante sua percepção em relação aos alunos, embora não possamos afirmar que essa percepção seja mais verdadeira para físico-química do que para qualquer outra disciplina. O que se pode observar, é que essa percepção motivou alguns pesquisadores a investigar razões pelas quais esses alunos consideram físico-química difícil (NICOLL; FRANCISCO, 2001; HAHN; POLIK, 2004).

No entanto, diferentes fatores parecem contribuir para essa percepção, aos quais não se limitam apenas às habilidades dos alunos em cálculos. Fatores como motivação, raciocínio lógico e conhecimentos prévios foram determinantes. De qualquer forma, existe um número substancial de exemplos na literatura onde professores de físico-química tentaram aliviar essa dificuldade usando uma gama diversificada de abordagens de ensino (LANTZ, 1997; AL-KHLAIFAT; ALRIFA, 2002; BELT *et al*, 2005). Tendo considerado esses pontos, nossa justificativa para elaborar um Estudo de Caso que investigue o fenômeno da adsorção e que contemple diferentes conteúdos para o ensino de físico-química, torna-se pertinente.

Durante a elaboração do estudo de caso para o ensino de físico-química, nos atentamos em produzir um material que contemplasse outras atividades de pesquisa, como análises de FTIR e estudo de pKa. Optamos, portanto, em nos concentrar em conteúdos selecionados de físico-química com ênfase em revisitar esses temas ao invés de tentar lecionar especificamente sobre cada conteúdo. Ao adotar esse estilo de abordagem, acreditamos que o estudo de caso possa permitir que os alunos reforcem seus conhecimento e compreensão anteriormente apreendidos em outras disciplinas, como por exemplo a análise de FTIR, e que dessa maneira, façam relações entre as diferentes áreas da química, integrando teoria com aplicações.

No trabalho publicado por Herreid (1998), encontram-se as diretrizes para a elaboração de um bom estudo de caso. No total, são 10 itens essenciais necessários para que o estudo de caso seja classificado como um “bom caso”. Dentro do possível, tentou-se contemplar as diretrizes determinada por Herreid (1998) na produção do “caso”. O primeiro item diz que “*Um bom caso narra uma história*”, onde o fim ainda não existe. Quando avaliamos o estudo de caso proposto, mediante a característica anteriormente citada, observamos que o caso contempla este primeiro item, visto que a solução do problema fica em aberto, sugerindo aos alunos a sua solução. Essa afirmativa pode ser observada no trecho “Você como aluno de química recebeu..., temperaturas de pirólises ...”.

O segundo item listado é “um bom caso desperta o interesse pela questão”, ou seja, para que o caso tenha um aspecto real, ele deve ter um drama, e conseqüentemente uma questão a ser resolvida. Quando avaliamos o caso elaborado, podemos observar a presença dessa característica no trecho “Nesse âmbito, empresários da área de tecidos tem discutido como amenizar a contaminação de águas residuais, visto que este corante é um agressivo poluente hídrico”. Neste trecho, podemos observar alguns elementos, tais como a questão ambiental, frente ao potencial contaminante, e a conseqüente necessidade de resolver o problema da contaminação de águas residuais.

Questões ambientais são constantemente discutidas, visto que atinge diretamente a qualidade de vida das pessoas. Assuntos relacionados à poluição de solos e das águas, são temas discutidos em diferentes órgãos governamentais, tanto nacionais como internacionais. Nesse sentido, trabalhar com um caso que contemple um problema atrelado a poluição, faz com que este, contemple o terceiro item necessário para um bom caso, que nos diz que “um bom caso deve ser atual”, ou seja, deve tratar de questões atuais, onde o estudante compreenda a importância do problema nas diferentes esferas da sociedade.

No desenvolvimento do caso, foram adicionadas conversas, como forma de dar vida e drama às citações, além de aproximar o leitor da situação e ganhar empatia para com os personagens. Essas características, presente no caso proposto, contemplam o próximo item listado por Herreid (1998), o qual diz que “um bom caso inclui citações”. O próximo item indicado por Herreid diz que “um bom caso é relevante ao leitor”. Nesse sentido, o caso deve envolver situações que possibilitem que os estudantes consigam resolvê-lo, de tal forma que melhore a empatia do aluno e contribua para que o caso seja conduzido até sua solução. Nessa perspectiva, as informações fornecidas aos alunos, visam dar o suporte necessário para que o aluno compreenda os fenômenos adsorptivos por de trás de cada material, além de que a análise de FTIR, bem como o pKa, já terem sido conteúdos anteriormente ministrado em outras disciplinas (inorgânica e orgânica) e largamente discutidos no curso de química, permitindo também que os alunos revisitem esses conteúdos e se aproprie de novos conhecimentos científicos.

Segundo Herreid (1998) “um bom caso deve ter utilidade pedagógica”, nesse sentido, o caso desenvolvido, não somente deve ter utilidade para o aluno como também para o curso. Com a finalidade de contemplar essa característica, o caso foi desenvolvido com o intuito de contribuir para a formação do aluno, através da solução de um caso que possui proximidade com a realidade futura do discente, bem como um problema que venha a agregar com o curso, permitindo ao aluno vivenciar uma nova perspectiva de atuação. Continuando nessa linha de pensamento, o caso exige uma tomada de decisão por parte do aluno, visto que este precisa decidir sobre qual dos quatro biocarvões utilizar para descontaminação de águas, expondo a necessidade de seriedade na resolução do caso. Essa característica presente no caso, contempla o próximo item citado por Herreid: “um bom caso força uma decisão”.

Quando analisamos o tema inserido no caso proposto, observa-se que, mesmo este se tratando de adsorção de corantes através de resíduos agroindustriais, o mesmo, permite expandir a estratégia de solução do caso, para ser aplicado em outras situações. Ora, uma vez que

observamos como que a capacidade adsorptiva de um material pode contribuir para descontaminação de determinado contexto ambiental, nada nos impede de aplicar o conceito de adsorção em outras situações. É comum no âmbito da pesquisa, apropriar-se de determinados conhecimentos até então atribuídos a determinado contexto científico a fim de solucionar problemas atribuídos a um outro cenário. Nesse sentido, o caso contempla um dos últimos itens listados por Herreid, onde diz que “um bom caso tem generalizações”, ou seja, possui uma aplicabilidade ampla, não sendo específico para uma única coisa.

Por último e não menos importante, segundo Herreid (1998) “um bom caso é curto”, ou seja, o caso deve ter uma proposta que seja suficiente para introduzir os fatos presente na situação proposta, porém não tão longos que o torne uma análise tediosa e desmotivadora. Quando avaliamos o caso, observa-se que ele possui uma abordagem direta, contando os fatos necessário para contextualizar o cenário por de trás do problema, bem como fornece as ferramentas necessárias para dar o suporte necessário para que o discente consiga solucionar o caso.

Seguindo as recomendações proposta por Herreid, foi desenvolvido um caso que na medida do possível contempla todas as características de um bom caso. Dos dez itens citados por Herreid (1998), nove são contemplados pelo caso, em que apenas o item “ um bom caso provoca conflito” não é contemplado.

Após a avaliação do caso proposto realizado na disciplina de Pesquisa em Ensino de Química II pela docente da área de educação Rita de Cassia Suart, do departamento de química da UFLA, e a identificação da ausência de um problema e um drama com caráter de urgência, bem como um formato de caso bastante conteudista, o caso foi reelaborado, seguindo as mesmas diretrizes propostas por Herreid (1998), porém contemplando o modelo normativo de tomada de decisão proposto por Kortland (1996).

Reelaboração do caso

Desastre ambiental: Contaminação do Aquífero Guarani por corantes.

O corante violeta de metila 10B (VM10B) é um material bastante utilizado em diferentes áreas da indústria de tintura, sendo largamente utilizado no tingimento de tecidos. Nesse âmbito, discussões sobre como amenizar a contaminação de águas residuais têm sido levantadas visto que este corante é um agressivo poluente hídrico.

Fernando é um grande empresário do setor têxtil, ao qual produz e distribui peças de vestuário para todo o Brasil, tendo a sua principal fábrica localizada na cidade de Curitiba. Entretanto, Fernando foi autuado por crime ambiental previsto na lei 9.605/98, e condenado além do pagamento de multa de valor exorbitante, à reparação dos danos causados ao meio ambiente, visto que a água residual de sua indústria têxtil, atingiu o lençol freático da região do aquífero Guarani, contaminando-o com o corante violeta de metila 10B.

Desesperado com a sua situação, Fernando procurou sua advogada Ruliane para que pudesse cuidar do seu caso.

-Fernando, seu caso é bastante delicado. As águas residuais da lavagem de tecidos da sua empresa, atingiu o lençol freático, pertencente ao aquífero Guarani e a poluição de recursos hídricos é um crime ambiental com consequências sérias, como a sua autuação, podendo resultar até em prisão pela responsabilidade penal. No seu caso, infelizmente, a melhor opção é arcar com a multa e buscar uma forma de reparar essa poluição e sanar essa questão jurídica o quanto antes. Isso lhe trará benefícios à médio prazo ao demonstrar aos seus colaboradores e clientes a preocupação da empresa com o meio ambiente e com o desenvolvimento sustentável, bem como lhe evitará problemas futuros como novas autuações no momento de renovar a licença ambiental da empresa, sem a qual ela não poderá funcionar, lhe trazendo ainda mais prejuízos.

- Meu Deus Dra. Ruliane, minha empresa pode fechar as portas por questões ambientais?

- Sim. Mas calma Fernando, existe o princípio da prevenção, que se apoia na certeza científica do impacto ambiental. Assim, adotam-se todas as medidas para mitigar ou eliminar os impactos conhecidos, certos e concretos sobre o meio ambiente. Ou seja, podemos propor uma alternativa para remover o corante que está contaminando o solo e atingindo o lençol freático.

- Procure os químicos da sua empresa e peça para que investiguem um material que possa ser utilizado para remoção do contaminante. Uma vez que você conseguir isso, daremos sequência na sua defesa. Mas lembre-se que é crucial que o material escolhido tenha uma fundamentação científica, pois assim, também servirá para a próxima renovação da licença ambiental da empresa.

Fernando, ciente do que lhe foi orientado, marca em caráter de urgência uma reunião com os pesquisadores de sua empresa. Já na sede de sua empresa, Fernando vai até a sala de reunião expor toda a sua situação ao corpo de pesquisa.

- Carlos, Bruno e Igor, serei breve e objetivo com vocês. Eu preciso que vocês, em caráter de urgência, dentro de um prazo máximo de 5 dias, indiquem um material para que possamos utilizar na descontaminação da água residual da indústria de Curitiba. Eu preciso que não somente me digam qual material adquirir, bem como justifiquem a escolha desse material e se é viável economicamente a aquisição por parte da empresa.

Carlos, Bruno e Igor, mediante o que lhe foi informado, começam a discutir sobre qual material adquirir, e chegam a uma conclusão após inúmeras leituras de artigos.

-Bruno e Igor, acho que podemos utilizar o biocarvão obtido da casca de café BC750, pois têm alguns trabalhos que demonstram seu potencial uso como material adsorvente de corantes.

-Ótimo Carlos, acho uma boa ideia.

-Gente eu acho melhor adquirir o BC400, pois observei em algumas pesquisas que materiais obtidos em menores temperatura de pirólises possuem maiores capacidade adsorptivas.

- Bruno e Igor, vamos notificar os químicos responsáveis pelo setor de compras para adquirirem os produtos. Eles devem analisar melhor esses materiais

Vocês são os químicos responsáveis pelo setor de compra e ficaram responsáveis por adquirir os materiais. Portanto vocês devem definir qual material será adquirido e ter sua escolha fundamentada cientificamente, considerando questões ambientais e sociais.

Vocês se depararam com os biocarvões BC400, BC500, BC750 e BC900, ao qual o número indicado em cada biocarvão (BC) refere-se a temperatura de pirólise ao qual a matéria in natura foi submetida. Agora cabe a vocês realizarem a compra correta! Mãos à obra!

Material disponibilizado ao aluno

- Biocarvões BC400, BC500, BC750 e BC900.
- Corante violeta de metila 10B grau de pureza: 98%.
- Análise de FTIR dos quatro biocarvões investigados (Figura 3, capítulo 1)
- Ponto de carga zero dos quatro biocarvões investigados (figura 4, capítulo 1)
- pKa do corante violeta de metila 10B (VM10B)

Durante a reelaboração do estudo de caso, nos atentamos em contemplar todas as diretrizes de um bom caso, proposto por Herreid (1998), dando a devida atenção as

características como, urgência na solução do caso, tomada de decisão por parte do aluno, bem como a elaboração de uma história mais instigante para o discente. Assim como proposto no primeiro modelo, iremos discutir cada item contemplado pelo novo caso.

O primeiro item diz que “*Um bom caso narra uma história*”, onde o fim ainda não existe, essa característica se mostra mais evidente nesse caso, visto que ao final do caso, tanto a escolha da compra, bem como o paradeiro final do empresário fica em aberto, dando a sensação de uma continuidade na história, ao qual a escolha do aluno pelo o biocarvão adequado pode influenciar diretamente.

O segundo item diz que “um bom caso desperta o interesse pela questão”. Nesse sentido a reelaboração do caso buscou fazer com que o caso pareça real, construindo uma história que ao mesmo tempo que deixa um suspense no ar, cria também um ambiente dramático. Ao final do caso, temos uma questão a ser resolvida, ao qual a solução depende totalmente do aluno, sendo este, uma peça fundamental no desfecho da história.

O terceiro item diz que “um bom caso deve ser atual”. Nesse sentido a história não apenas contempla esse item, por tratar questões atuais, referente a desastres ambientais demonstrando para o aluno a importância do problema, como, também, contempla o próximo item que diz que “um bom caso produz empatia com os personagens centrais”, visto que diferente do que foi proposto no primeiro modelo de caso, os personagens influenciam na maneira como as decisões devem ser tomadas, no entanto, sem definir diretamente na decisão do aluno.

A presença de um diálogo que possui como fundamentação, base jurídica, fazendo menção ao que poderia acontecer com um empresário caso a história aqui retratada fosse um caso real, permite que o aluno se aproxime da história, criando empatia com os personagens. Essa característica bastante explorado no caso, faz com que este contemple o quinto item proposto por Herreid (1998), ao qual diz que “um bom caso inclui citações”.

Um cuidado ao reelaborar o caso foi construir uma história que permitisse que o leitor se sinta desafiado e inserido na história, porém que narre uma situação ao qual este consiga ter os subsídios necessário para enfrentar. Essa característica além de melhorar o fator empatia, faz do caso, algo que vale a pena ser investigado pelo aluno. Nessa perspectiva, as informações fornecidas aos alunos, ao final do caso, tais como a análise de FTIR, bem como o pKa, além de serem conteúdos anteriormente ministrados em outras disciplinas, como já discutido no primeiro caso, visam dar o suporte necessário para que o aluno compreenda os fenômenos adsorptivos e toma uma decisão com fundamentação científica. Essa característica presente no

caso reelaborado, assim como identificado no primeiro caso, contempla uma das diretrizes proposta por Herreid (1998) ao qual diz que “um bom caso é relevante ao leitor”.

A reelaboração do caso, partiu da premissa de que este tinha que contribuir tanto para o desenvolvimento do aluno, quanto para o curso de química. Nesse sentido, decidiu-se narrar uma história que, mesmo fictícia, possa estar atribuída a um contexto real de desastre ambiental, onde a tomada de decisão sobre como intervir para o caso, parta do aluno, ou seja, uma situação que gere uma proximidade entre o discente e sua futura profissão como químico. Por outro lado, a fim de contribuir para o desenvolvimento do curso de química da Universidade Federal de Lavras, buscou-se utilizar de uma metodologia de ensino que incentive o aluno na tomada de decisão, que explore o fator investigativo, bem como a análise crítica e científica de dados, sendo essas, características fundamentais a um bom profissional da química. Essas características presentes no caso reelaborado, faz com que este contemple mais uma das diretrizes propostas para um bom caso ao qual diz que “um bom caso deve ter utilidade pedagógica”.

Dentre as diretrizes proposta por Herreid, a única não observada no primeiro caso foi a ausência de conflito. Nesse sentido, tentou-se na medida do possível, contemplar essa diretriz no caso reelaborado. Quando analisado o caso, observa-se que o desespero e a tensão por parte do empresário, está fortemente ligado ao fator econômico e judicial. Ou seja, o personagem Fernando está preocupado em gerar uma solução para o caso, a fim de manter sua empresa funcionando, ficando em segundo plano a sua preocupação com o impacto ambiental. A primeira contradição está no fato da solução para remediar o desastre ser apenas algo necessário para manter sua empresa funcionando, além de evitar sanções futuras. O segundo fator contraditório está no fato de, mesmo diante de um possível desastre ambiental, o fator econômico na aquisição de um promissor produtor para descontaminação, ser algo enfatizado pelo empresário, demonstrando mais uma vez sua preocupação com questões ligados ao capital, e não a questões ambientais. O terceiro fator contraditório, está na conversa entre os três químicos responsáveis pelo setor de pesquisa, ao qual chegaram à conclusão de que os biocarvões obtidos da casca de café são os mais interessantes de serem utilizados, entretanto, se contradizem no que se refere a escolha do melhor material, ficando um impasse no ar. Essas características visam contemplar a sétima diretriz proposta por Herreid ao qual diz que “um bom caso provoca o conflito”.

A necessidade de tomar uma decisão correta em um curto espaço de tempo, demonstra a necessidade da seriedade do aluno na resolução do caso, caso contrário, sua escolha pode ser

desastrosa. Essa característica, permite que o caso contemple mais uma das diretrizes proposta por Herreid, ao qual diz que “um bom caso força uma decisão”. A apropriação dos conhecimentos a serem desenvolvidos pelo caso, permite a atuação na resolução de outras situações e outros contextos, como por exemplo a descontaminação de águas contendo chumbo em mineradoras. Ou seja, o desenvolvimento do caso, mediante a apropriação do conhecimento por parte do aluno, permite que ele, utilize dessa experiência (Estudo de Caso) na solução de outros problemas, entretanto reais.

Por último e não menos importante, segundo Herreid (1998) “um bom caso é curto”, ou seja, o caso deve ter uma proposta que seja o suficiente para introduzir os fatos presente no caso, porém não tão longos que o torne uma análise tediosa e desmotivadora. Quando avaliamos o caso reelaborado, observa-se que este é mais longo do que o primeiro caso apresentado, entretanto a história é mais bem elaborada, a fim de contemplar características que no primeiro caso não eram tão evidentes, tais como presença de um problema e um drama com caráter de urgência. Essas características torna o caso mais interessante de ser solucionado, compensando o aumento no tamanho da história e também contemplando a última diretriz proposta por Herreid, que diz que “um bom caso é curto”, visto que o aumento não foi substancial.

A necessidade do desenvolvimento da tomada decisão por parte dos alunos, é uma das características frequentemente apontadas por pesquisadores da área da educação (SANTOS e MORTIMER, 2002). Nesse sentido, alguns modelos normativos, que buscam orientar a tomada de decisão por parte dos alunos são sugeridos (KORTLAND, 1996; RATCLIFFE, 1997). Nesse sentido, optou-se por utilizar como referencial, o modelo proposto por Kortland para o desenvolvimento de um roteiro contendo questões que seriam respondidas pelos alunos, a fim de nortear a tomada de decisão por parte deles sobre a solução do caso reelaborado.

O Modelo de Tomada de Decisão de Kortland (1996) subsidiou a estruturação de um roteiro que foi construído com o propósito de auxiliar os alunos a refletirem sobre a sua tomada de decisão, estabelecendo relações entre os prós e os contras de cada alternativa a solução do caso. A utilização do referido modelo se mostrou conveniente no contexto da proposta, uma vez que o desenvolvimento da capacidade de tomada de decisão dos alunos se constitui em um dos propósitos almejados a partir da sua aplicação. Acreditamos que o alcance do pleno exercício das habilidades previstas para o profissional da química envolve o desenvolvimento de tais capacidade. Segue, o roteiro elaborado para ser respondidos pelos alunos durante o desenvolvimento do caso.

1) Identificação do problema

a) Assunto:

Explicar em linhas gerais o assunto do caso e fazer um levantamento do que é necessário compreender para solucioná-lo.

2) Produção de critérios

b) Pesquisa das características do problema:

Quais os vínculos científicos que o caso apresenta? Seguem alguns exemplos: adsorção – modelos de isothermas

Análise de FTIR – grupos funcionais

c) Julgamento de valor – gravidade do problema:

Fazer um julgamento da gravidade do problema descrito no caso. Justificar a resposta.

3) Geração de alternativas

d) Inventário de medidas:

Quais diferentes tipos de medidas normalmente são tomados diante da situação apresentada? Qual a diferença entre os biocarvões apresentados? Como que a temperatura de pirolise pode influenciar na estrutura dos biocarvões? Por que a análise de FTIR foi indicada? Como que a análise de FTIR pode estar relacionada com a adsorção? Quais aspectos determinam o processo adsorativo? Como analisar uma isoterma? Como construir uma isoterma? Quais parâmetros devem ser considerados na construção de uma isoterma? Como quantificar a quantidade de material adsorvida?

4) Avaliação das alternativas

e) Pesquisa das características das medidas:

As medidas acima citadas são suficientes para resolver o problema? Que outras medidas importantes deveriam ser tomadas?

5) Escolha da solução

f) Julgamento de valores da melhor solução:

Quais medidas são mais adequadas para a resolução do caso? Explicar as vantagens e desvantagens das opções escolhidas em relação a outras possíveis soluções? Como questões éticas, ambientais e sociais estão atribuídas a sua resolução do caso?

6) Ação

g) Estabelecimento de um plano de ação:

Apresentem as medidas que vocês julgaram mais adequada para a resolução do problema.

h) Execução da decisão:

Reúna todo o material que o grupo coletou sobre os casos, e iniciem a estruturação da apresentação oral, com fundamentação técnico científica, que será realizada pelo grupo.

O estudo de caso como exposto anteriormente, visa ser aplicado na disciplina de Físico-Química Experimental II, do curso de química licenciatura e bacharelado da Universidade Federal de Lavras. Nesse sentido, o caso seria desenvolvido em 3 aulas, sendo duas aulas experimentais e uma aula de apresentação e arguição. A apresentação do caso e o preparo dos sistemas a serem investigados será realizado na primeira aula e as coletas e análises da capacidade adsorptiva de cada um dos quatros materiais se dará em aula posterior (dia seguinte). Na terceira e última aula, os alunos ficariam encarregados de apresentar a resolução do caso. Portanto, o indicado seria a formação de 4 grupos, em que cada grupo ficaria encarregado de realizar a análise de um único material, ao qual ao final, cada grupo compartilharia os resultados obtidos, exigindo seriedade dos alunos tanto com a parte experimental, bem como o tratamento dos dados. A análise consiste em preparar seis sistemas contendo cada um, diferentes concentrações iniciais de corante violeta de metila variando de 2,5 até 20 mg/L e 0,0200 g do respectivo biocarvão. A adição de VM10B para cada sistema, parte de uma solução estoque com concentração de 150 mg/L. Para cada sistema, utilizar-se-ia a solução tampão Britton-Robinson ajustada em pH 7,5 (já preparada) em que os volumes da respectiva solução serão adicionados em diferentes tubos de 40 mL. Ao final, todos os sistemas seriam completados com água deionizada de forma que o volume final total fosse de 10,0 mL por sistema.

Após o preparo das referidas amostras, elas seriam levadas a uma câmara de temperatura controlada de $(25,0 \pm 0,5)$ °C, agitadas e mantidas em repouso até alcançarem o equilíbrio termodinâmico. Após as amostras alcançarem o estado de equilíbrio, alíquotas das amostras seriam recolhidas e diluídas adequadamente para análise em um espectrofotômetro de absorção molecular no UV-visível para determinação da concentração de equilíbrio do corante na solução em contato com o biocarvão. As análises seriam realizadas em um espectrofotômetro de UV

vis, em comprimentos de onda de 400 nm até 700 nm.

Nesse sentido, os alunos desenvolveriam tanto o lado técnico-científico para a análise dos dados, como também a prática laboratorial, tendo que lidar com equipamentos de grande importância analítica e com preparo de sistemas quantitativos, ao qual erros de preparo resultam em dados equivocados que conseqüentemente influenciam diretamente na escolha do material ideal para a solução do caso. Portanto, um pequeno roteiro experimental seria entregue aos alunos de forma a orientar em relação a execução da prática experimental. Segue a seguir o modelo de procedimentos que seria entregue aos alunos.

Roteiro

Materiais e reagentes

Como indicado no caso, você ficou encarregado de analisar cada material, portanto segue os materiais disponibilizado a você: biocarvão (BC400, BC500, BC750 e BC900), frasco de 40 ml, pipeta automática, solução de VM10B 150 mg/L e espátula.

Procedimento experimental

1. Com base no estudo de caso apresentado, discuta com seu grupo e posteriormente com os demais grupos e por fim com seu professor a melhor quantidade de biocarvão a se utilizar como material adsorvente. Atente-se a volumetria do frasco que será utilizado e a quantidade de material disponibilizado.
2. Após definida a quantidade de biocarvões a ser utilizada, seguindo a mesma estratégia anterior, discuta com seu grupo e posteriormente com os demais grupos, e por fim com seu professor, a quantidade de solução tampão a se utilizar e as seis diferentes concentrações de violeta de metila para cada sistema. A fim de promover um equilíbrio entre as diferentes propostas, algumas informações devem ser levadas em consideração, sendo elas: o volume de solução total de cada sistema é de 10mL, a concentração máxima de corante em um sistema é de 20 mgL⁻¹, a solução estoque de violeta de metila disponibilizado é de 150 mgL⁻¹. Cada sistema deve manter um padrão de aumento da concentração de corante, chegando até a concentração máxima de 20 mgL⁻¹. Lembre-se de que o sistema deve ser completado com água deionizada, isso significa que a quantidade de solução tampão deve ser fixa e não variar entre os sistemas.

3. Após definido a quantidade de biocarvão, o volume de tampão e a concentração de corante, preencha o quadro disponível a seguir.

Frasco	Massa de biocarvão	Concentração de VM10B mg/L	Volume de VM10B (mL)	Volume de solução tampão (mL)	Volume de água deionizada (mL)
1					
2					
3					
4					
5					
6					

4. Uma vez definido a massa a ser utilizada, com a espátula, adicione a massa definida de cada tipo de biocarvão em seis frascos, identificando o tipo de biocarvão presente. Agora com uma pipeta adicione o volume de solução tampão ajustado em pH 7,5 em cada sistema. Após adição do tampão, com o auxílio da pipeta automática, adicione os respectivos volumes de VM10B e água deionizada de cada sistema como indicados na tabela preenchida por vocês. Lembre-se de identificar cada sistema com a concentração de VM10B e o material adsorvente.
5. Após preparados os sistemas, agite-os por 10 minutos ininterruptos e deixe-os em repouso em temperatura controlada (cerca de 25°C) por 24 horas.
6. Após 24 horas, com o auxílio de uma pipeta colete cerca de 7 mL da amostra (atente-se em não succionar o biocarvão que estará depositado ao fundo). O volume coletado será adicionado a cubetas que serão lidas no espectro fotômetro de UV-Vis.
7. Com o auxílio do professor da disciplina, faça a leitura das amostras no UV-Vis no intervalo de comprimento de onda de 400 nm até 700 nm.
8. Seguindo a recomendação do seu professor, obtenha os resultados e trate-os.
9. Discuta com seu grupo os dados, e mediante o caso entregue a vocês, faça uma apresentação na próxima aula do material escolhido e suas justificativas.

8 CONCLUSÃO

Neste segundo capítulo do trabalho, propusemos a aplicação de um estudo de caso, que aborda os conceitos de adsorção, para ser aplicado no curso de química do ensino superior. A necessidade de desenvolver a capacidade argumentativa dos alunos em cursos de ciência tem sido amplamente discutidas nos últimos anos. Nesse sentido desenvolvemos uma proposta de ensino no qual estudantes de graduação em química solucionam um caso investigativo de caráter experimental. Portanto, utilizando como base, os estudos investigativos da adsorção do corante violeta de metila 10B, utilizando como material adsorvente biocarvões obtidos da casca de café, buscou-se desenvolver um estudo de caso que contemplasse todas as diretrizes de um bom caso proposto por Herreid, bem como utilizou-se o processo normativo de tomada de decisão de Kortland para nortear o desenvolvimento do caso por parte do aluno. Nesse sentido, no caso proposto, foi possível identificar todas as diretrizes propostas por Herreid, que o caracteriza como um bom caso.

REFERÊNCIAS

- ANDRADE, M. A. B. S.; CAMPOS, L. M. L. **Atas do V Encontro Nacional de Pesquisa em Educação de Ciências**, Bauru, Brasil, 2005.
- AL-KHLAIFAT, A.; ALRIFAI, R. A case study in the chemical engineering freshman course using enhanced excel with visual basic and power point. **The Chemical Educator**, v. 7, n. 6, p. 384, 2002.
- AJAYI, A. E.; HORN, R. Modification of chemical and hydrophysical properties of two texturally differentiated soils due to varying magnitudes of added biochar. **Soil and Tillage Research**, v. 164, p. 34–44, 2016.
- ATES, F.; UN, U. T. Production of char from hornbeam sawdust and its performance evaluation in the dye removal. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 103, p. 159–166, 2013.
- AYAWEI, N.; EBELEGI, A. N.; WANKASI, D. Modelling and interpretation of adsorption isotherms. **Journal of chemistry**, v. 2017, 2017.
- BELT, S. T.; LEISVIK, M. J.; HYDE, A. J.; OVERTON, T. L. Using a context-based approach to undergraduate chemistry teaching – a case study for introductory physical chemistry. **Chemistry Education Research and Practice**, v. 6, p. 166, 2005.
- BERTOLINI, T. C. R.; FUNGARO, D. A. Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção do corante cristal violeta sobre zeólitas de cinzas leve e pesada de carvão. **3rd International Workshop, Advances in Cleaner Production**, p. 10, 2011.
- BRETZ, S. L.; Meinwald, J.; **Journal of College Science Teaching**, Washington. v. 31, p. 220, 2002.
- BROWN, R. A. et al. Production and characterization of synthetic wood chars for use as surrogates for natural sorbents. **Organic Geochemistry**, v. 37, n. 3, p. 321–333, 2006.
- CAO, X.D., MA, L.N., GAO, B., HARRIS, W. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine. **Environmental Science e Technology**, v. 43, p. 3285–3291, 2009.
- CARNEIRO, P. A.; UMBUZEIRO, G. A.; OLIVEIRA, D. P.; ZANONI, M. V. B. Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluente/dye house effluente bearing disperse dyes. **Journal of Hazardous Materials**. Amsterdam: Elsevier B.V., v. 174, n. 1-3, p. 694-699, 2010
- CHAN, K.Y.; VAN ZWIETEN, L.; MESZAROS, I.; DOWNIE, ADRIANA; JOSEPH, S. Agronomic Values of Green Waste Biochar as a Soil Amendment. **Australian Journal of Soil Research**, v. 45, p. 629-634, 2007.
- CHATTERJEE, S.; LEE, D .S.; LEE, M. W.; WOO, S. H. Congo red adsorption from aqueous solutions by using chitosan hydrogel beads impregnated with nonionic or anionic surfactant. **Bioresource Technology**, v. 100 (17), p. 3862–3868, 2009.

CHEN, S., et al.. Study on the adsorption of dyestuffs with different properties by sludge-rice husk biochar: Adsorption capacity, isotherm, kinetic, thermodynamics and mechanism. **Journal of Molecular Liquids**, v. 285, p. 62-74, 2019.

CHUN, Y.; SHENG, G.Y.; CHIOU, C. T.; XING, B. S. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars. **Environmental. Science e Technology**, v. 38, p. 4649–4655, 2004.

COONEY, D. O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Florida: CRC Press, 1999

CORNELY, K.; **Journal of College Science Teaching**, v. 29, p. 114, 1999.

COUTO, G. M.; DESSIMONI, A. L. D. A.; BIANCHI, M. L.; PERÍGOLO, D. M.; TRUGILHO, P. F. Use of sawdust Eucalyptus sp. in the preparation of activated carbons. **Ciência e Agrotecnologia**, v.36, p. 69-77, 2012.

DELLE, S, A. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 30, n. 1, p. 187–439, 2001.

DIAS, C. **Estudo da adsorção de CO₂ gasoso em biocarvão (biochar)**. p. 137, 2014.

DUBEY, S. K.; Yadav, R.; CHATUREDI, R. K.; Yadav, R. K.; Sharma, V. K., MINHAS, P. S. Contamination of ground water as a consequence of land disposal of dye waste mixed sewage effluents: a case study of Panipat District of Haryana. India. **Bull. Environ. Contam. Toxicol**, v. 85, p. 295–300, 2010.

ELMORSI, T. M. Equilibrium Isotherms and Kinetic Studies of Removal of Methylene Blue Dye by Adsorption onto Miswak Leaves as a Natural Adsorbent. **Journal of Environmental Protection**, v. 2, n. 06, p. 817–827, 2011.

EL-KHAIARY, M. I. Least-squares regression of adsorption equilibrium data: Comparing the options. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, n. 1, p. 73–87, 2008.

FRANCA, J. R. **Produção e caracterização de biocarvões contendo óxido de grafeno para incorporação de boro**. 2020. 64 p. Dissertação (Mestrado em Física)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2020.

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2–3, p. 616–645, 2009.

GÜNAY, A.; ARSLANKAYA, E.; TOSUN, I. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 1–2, p. 362–371, 2007.

HAHN, K. E.; POLIK, W. F. Factors influencing success in physical chemistry. **J. Chem. Educ.**, v. 81, p. 567–572. (2004)..

HAMEED, B.; EL-KHAIARY, M. Kinetics and equilibrium studies of malachite green adsorption on rice straw-derived char. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153 (1), p. 701–708, 2008

HAMEED, B. H.; M.I. El-Khaiary, Malachite green adsorption by rattan sawdust: isotherm, kinetic and mechanism modeling. **Journal of Hazardous Materials**, v. 159 (2-3), p. 574-9, 2008.

HAN, X. et al. Mitigating methane emission from paddy soil with rice-straw biochar amendment under projected climate change. **Scientific Reports**, v. 6, n. November 2015, p. 1–10, 2016.

HEADRICK, K. L.; Want Ads, Job Skills, and Curriculum: W A Survey of 1998 Chemistry Help-Wanted Ad. **Journal of Chemical Education**, v. 78, p. 1281, 2001.

HERREID, C. F.; J. Case studies in Science – A novel method of Science education. **Journal of College Science Teaching**, v. 23. N. 4, p. 221-229, 1994.

HERREID, C. F. The Death of problem-based learning?. **Journal of College Science Teaching**, v. 32, n. 6, p. 364-366, 2003.

HERREID, C. F. What makes a good case?. **Journal of College Science Teaching**, V 27, n 3, p. 163-169, 1998.

HERVELLA, P.; MEJUTO, J. C.; PARAJO, M. Spectroscopic and kinetic investigation of the interaction between crystal violet and sodium dodecylsulfate. **Chemical Physics**, v. 335, p. 164–176, 2007.

INYANG, M.; GAO, B.; PULLAMMANAPPALLIL, P.; DING, W. C.; ZIMMERMAN, A. R., Biochar from anaerobically digested sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 8868–8872, 2010.

JING, F.; PAN, M.; CHEN, J. Kinetic and isothermal adsorption-desorption of PAEs on biochars: effect of biomass feedstock, pyrolysis temperature, and mechanism implication of desorption hysteresis. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 12, p. 11493–11504, 2018.

KARUKSTIS, K. K.; Examining Technology's Impact on Society. **Journal of College Science Teaching**, v. 33, p. 36, 2003.

KORTLAND, K. An STS case study about students' decision making on the waste issue. **Science Education**, v. 80, n. 6, p. 673-689, 1996.

LANTZ, J. M.; WALCZAK, M. M.; The elements of a Chemistry Case: Teaching Chemistry Using the Case Discussion Method. **The Chemical Educator**, v. 1, 1997

LEHMANN, J., A handful of carbon. **Nature**, v. 447 (7141), p. 143–144, 2007.

LI, X.; ZHENG, L.; HUANG, L.; ZHENG, O.; LIN, Z.; GUO, L.; QIU, B.; CHEN, G., Adsorption removal of crystal violet from aqueous solution using a metalorganic frameworks

material, copper coordination polymer with dithiooxamide. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 129 (5), p. 2857–286, 2013.

MANGRICH, A. S.; MAIA, C. M. B. F.; NOVOTNY, E. H. Biocarvão - As terras pretas de índios e o sequestro de carbono. **Ciência Hoje**, v. 47, p. 48–52, 2011.

MORALES, V. L. et al. Reverse engineering of biochar. **Bioresource Technology**, v. 183, p. 163–174, 2015.

MORAN, J. M. **Mudando a educação com metodologias ativas**. Coleção Mídias Contemporâneas. Convergências Midiáticas, Educação e Cidadania: aproximações jovens. Vol. II, Carlos Alberto de Souza e Ofelia Elisa Torres Morales (orgs.). PG: Foca Foto-PROEX/UEPG, 2015

MOHAN, D.; SARSWAT, A.; OK, Y.S.; PITTMAN, C. U. 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.

MONDAL, S.; BOBDE, K.; AIKAT, K.; HALDER, G. Biosorptive uptake of ibuprofen by steam activated biochar derived from mung bean husk: equilibrium, kinetics, thermodynamics, modeling and eco-toxicological studies. **Journal of environmental management**, v. 182, p. 581-594, 2016.

NASCIMENTO, R. F. et al. **ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. E-book. Fortaleza: Imprensa Universitária, 256 p, 2014.

NICOLL, G; FRANCISCO, J. S. An Investigation of the factor influencing student performance in physical chemistry. **Journal of Chemical Education.**, v. 78, n. 1, p. 99, 2001.

OLADIPO, A.A., GAZI, M. Enhanced removal of crystal violet by low cost alginate/acid activated bentonite composite beads: optimization and modelling using non-linear regression technique. **Journal of Water Process Engineering**. v. 2, p, 43–52, 2014.

PASSOS, R. R.; SILVA, R. W.; BARBOSA, C. F.; MENDONÇA, E. S.; RANGEL, O. J. P. Resíduos potenciais para a produção de biocarvão. In: Ferreira, A.; Lopes, J. C.; Ferreira, M. F. S.; Soares, T. C. V. **Tópicos Especiais em Produção Vegetal VI**. 1. ed. – Alegre, ES : CAUFES, Cap. 25, p. 530-553, 2016

PINHEIRO, N; MATOS, E; BAZZO, W. Refletindo acerca da ciência, tecnologia e sociedade: enfocando o ensino médio. **Revista iberoamericana de educación**, ISSN 1022-6508, Nº 44, (Ejemplar dedicado a: Educación de adultos), p, 147-166, 2007.

RATCLIFFE, M. Pupil decision-making about socio-scientific issues within the Science curriculum. **International Journal of Science Education**, v. 19, n. 2, p. 167-82, 1997.

SALGADO, H. M. R. Adsorção De Corante Cristal Violeta em cinza de lavador de gases proveniente de atividade agroindustrial. 2016.

SÁ, L. P.; FRANCISCO, C. A.; QUEIROZ, S. L. Estudos de caso em química. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 731-739, 2007.

SAEED, A.; SHARIF, M.; IQBAL, M. Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179 (1), p. 564–572, 2010.

SANTOS, W. P.; MORTIMER, E. F. Uma análise de pressupostos teóricos da abordagem C-T-S (Ciência – Tecnologia – Sociedade) no contexto da educação brasileira. **Ensaio Pesquisa em educação em Ciências**, v. 2, n. 2, p. 133-162, 2002.

SEWU, D. D.; BOAKYE, P.; WOO, S. H. Bioresource Technology Highly efficient adsorption of cationic dye by biochar produced with Korean cabbage waste graphical abstract. **Bioresource Technology**, v. 224, p. 206–213, 2017.

SHOOTO, N. D. et al. Study on cobalt metal organic framework material as adsorbent for lead ions removal in aqueous solution. **Asian Journal of Chemistry**, v. 28, n. 2, p. 277–281, 2016.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Microscopic Identification of Organic Compounds. SEVENTH ED ed. New York: [s.n.]. v. 21

SINGH, R. et al. Multifaceted application of crop residue biochar as a tool for sustainable agriculture: An ecological perspective. **Ecological Engineering**, v. 77, p. 324–347, 2015.

TAN, X.-F., LIU, Y.-G., GU, Y.-L., XU, Y., ZENG, G.-M., HU, X.-J., LIU, S.-B., WANG, X., LIU, S.-M., LI, J. Biochar-based nano-composites for the decontamination of wastewater: a review. **Bioresource Technology**. v. 212, 318–333, 2016.

TÄRNVIK, A. The multiple-case method. **Journal of College Science Teaching**, v. 32, n. 2, p. 94, 2002.

TOALDO, L. T. Microesferas magnéticas de quitosana para remoção do corante violeta de metila 2B em meio aquoso. 2015.

TOPAÇ, F. O.; DINDAR, E.; UÇAROĞLU, S.; BASKAYA, H. S. Effect of a sulfonated azo dye and sulfanilic acid on nitrogen transformation processes in soil. **Journal of Hazardous Materials**, v 170, p. 1006–1013, 2009.

TROMPOWSKY, P. M. et al. Characterization of humic like substances obtained by chemical oxidation of eucalyptus charcoal. **Organic Geochemistry**, v. 36, n. 11, p. 1480–1489, 2005

VEIGA, T. R. L. A. **Síntese e caracterização de biocarvões de biomassa de casca de café e de madeira de eucalipto**. 2016. 115 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.

Violeta de metila 10B (VM10B). **Sigma-Aldrich**. Disponível em:
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/crystalviolet4079854862911?ang=pt®ion=BR>

WANG, X. L.; XING, B. S. Sorption of organic contaminants by biopolymer-derived chars. **Environmental Science & Technology**, v. 41, p. 8342–8348, 2007.

WATERMAN, M. A. Bioscene. **Journal of College Biology Teaching**, v. 24, p. 3, 1998.

WATHUKARAGE, A. et al. Mechanistic understanding of crystal violet dye sorption by woody biochar: implications for wastewater treatment. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 41, n. 4, p. 1647–1661, 2019.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solutions. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, American Society of Civil Engineers, v 89, p. 31-60, 1963.

WOO, S. H.; ENDERS, A.; LEHMANN, J. Microbial mineralization of pyrogenic organic matter in different mineral systems. **Org. Geochem.** v. 98, p. 18–26, 2016.

XU, R. KOU et al. Adsorption of methyl violet from aqueous solutions by the biochars derived from crop residues. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 22, p. 10293–10298, 2011.

YAGUB, M. T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172–184, 2014.

YANG, Y.; SHENG, G. Pesticide adsorptivity of aged particulate matter arising from crop residue burns. **Journal of agricultural and food Chemistry**, v. 51, p. 5047–5051, 2003

YUAN, J. H.; Xu, R .K.; ZHANG, H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 3488– 3497, 2011.

ZHOU, Q. X.; WANG, M. E. Adsorption-desorption characteristics and pollution behavior of reactive X-3B red dye in four Chinese typical soils. **J. Soils Sediments**, v. 10, p. 1324–1334, 2010.

ZHU, D. Q.; KWON, S.; PIGNATELLO, J. J. Adsorption of single-ring organic compounds to wood charcoals prepared under different thermochemical conditions. **Environmental Science & Technology**, v 39, p. 3990–3998, 2005.