



MYLENE LOURDES BARBOSA

**CARACTERIZAÇÃO DE BIOCARVÕES OBTIDOS DE CANA-
DE-AÇÚCAR PRODUZIDOS EM DIFERENTES
ATMOSFERAS DE PIRÓLISE**

**LAVRAS – MG
2023**

MYLENE LOURDES BARBOSA

**CARACTERIZAÇÃO DE BIOCARVÕES OBTIDOS DE CANA-DE-AÇÚCAR
PRODUZIDOS EM DIFERENTES ATMOSFERAS DE PIRÓLISE**

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

Prof. Dr. Guilherme Max Dias Fereira
Orientador

LAVRAS – MG
2023

MYLENE LOURDES BARBOSA

**CARACTERIZAÇÃO DE BIOCARVÕES OBTIDOS DE CANA-DE-AÇÚCAR
PRODUZIDOS EM DIFERENTES ATMOSFERAS DE PIRÓLISE**

**CHARACTERIZATION OF BIOCHAR OBTAINED FROM SUGAR CANE
PRODUCED IN DIFFERENT PYROLYSIS ATMOSPHERES**

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

APROVADO em 04 de dezembro de 2023.

Prof. Dr. Guilherme Max Dias Fereira – UFLA

Prof. Dr. Luciano Jacob Corrêa – UFLA

Prof. Dr. Evanise Silva Penido – UFLA

Prof. Dr. Guilherme Max Dias Fereira

**LAVRAS – MG
2023**

*Aos meus pais.
Minha irmã, minhas amadas sobrinhas.
Aos demais familiares, amigos.
À todos aqueles que sempre estiveram ao meu lado.
Dedico.*

AGRADECIMENTOS

Chegar até aqui, não seria possível se Deus e Nossa Senhora não tivessem escrito uma história com um propósito muito maior do que o meu. Foram inúmeras lutas até conquistar a tão sonhada vaga na universidade federal. Com ela surgiram decisões que modificaram toda a minha trajetória. Foram seis anos vividos longe daqueles que mais amo, meus pais, no decorrer desse tempo perdi pessoas que não pude me despedir devido a distância e dificuldade de ir para casa, acompanhei minimamente momentos únicos como o nascimento de minha sobrinha de forma a dar mais valor em “estar presente”, mas tudo isso, foi reflexo da decisão que mudaria minha vida, e eu não me aborreço, apenas agradeço por tudo até aqui.

Neste dia tão especial, me vem a memória tantos momentos que tive o privilégio de viver nesses longos anos. Me recordo do primeiro dia que estive em Lavras, com uma mala na mão e inúmeros sonhos na mochila. Foram dias difíceis, mas ao mesmo tempo, desafiadores e necessários. Foi a dificuldade que me moldou e transformou no ser humano que hoje lhes escrevo.

Durante minha trajetória acadêmica, tive o privilégio de ter ao meu lado, mesmo distante, aqueles que tanto amo, Meus Pais. Foram eles que me proporcionaram viver essa experiência única. Com o tão almejado sonho na bagagem e o incentivo diário, enfrentei os maiores desafios da minha vida até aqui, e durante todo o tempo eles estiveram comigo em todos os momentos, bons e ruins. Tiveram dias que telefonei chorando, querendo voltar para casa, mas em outros liguei agradecendo, feliz por ter eles sempre comigo. Benedito Aparecido Barbosa e Nicea Aparecida Fróes Barbosa, essa conquista é majoritariamente de vocês. Esse sonho foi nosso, e essa conquista não seria possível sem seu apoio.

Mãe, em especial, te agradeço sempre por ser essa mulher tão forte, e por nunca me abandonar. Sua garra, determinação, perseverança e luta diária, me mostram que não devemos nos abater com as dificuldades da vida. Você é meu maior exemplo de mulher nessa vida. Tenho muito orgulho de ter você como MÃE, e te ter comigo em todos os momentos, independente de sua condição de saúde. Serei sempre grata por isso, e espero poder estar contigo em todos os momentos, e te retribuir por tudo que faz por mim e por nossa família.

Durante essa trajetória, pessoas foram essenciais para que eu não desistisse desse sonho. Hoje em especial, agradeço a minha amiga Paula Fernanda Andrade, por lá em 2016 me informar que existia o processo seletivo para transferência externa para a UFLA, e juntas, encarmos esse sonho. Os dias ao seu lado foram mais leves e felizes.

Tive que “construir” outros lares durante esse tempo, e foram neles que conheci pessoas

que convivi quase que 24h por dia, e aprendi que culturas e criações são distintas, e o que nos resta é sempre agir com empatia e aprender diariamente uns com os outros. Agradeço aos que passaram pela minha trajetória no Alojamento Estudantil – Brejão, desde os que viveram comigo nos 3 primeiros meses de universidade, no “provisório” e aos meus lares de coração, apartamento 302-bloco 02, apartamento 101-bloco 03, em especial aos colegas Luísa Ribeiro, Yara Romanelli, Rafael Casarino, Jacqueline Terra, Francielle Lopes, Luisa Leal, Michele de Almeida e Raissa Raidam Lage Albino, além da minha colega de casa em Arcos/MG, Bárbara Saar, vocês foram pessoas extremamente importantes nessa caminhada, agradeço por cada aprendizado, pelos momentos de descontração e principalmente pelo ombro amigo, contem sempre comigo para o que precisarem.

Deixo meus singelos agradecimentos, aos inúmeros professores que estiveram comigo nas longas horas de aula, onde tive o privilégio de obter um aprendizado fenomenal. Deixo aqui meus singelos agradecimentos as entidades de extensão, Núcleo de Estudos em Petróleo e Energia (NEPetro), Núcleo de Estudos em Tecnologia de Confeitos e Chocolate (NETCCh), a empresa júnior PQ Júnior Projetos e Consultoria, a ONG Engenheiros Sem Fronteiras – Lavras e ao grupo de pesquisa MATIs (DQI-UFLA), foram vocês e seus integrantes que me proporcionaram obter uma bagagem de conhecimento magnífica além das salas de aula. Agradeço em especial o professor e orientador desse trabalho, professor Guilherme Ferreira do MATIs, por me impulsinar nos estudo, nas pesquisas e por nunca desistir de mim, devo essa pesquisa, este trabalho, todas as oportunidades e tudo de bom que ele me agregou à você. Além destes, agradeço a empresa CSN Cimentos Brasil S.A pela grande oportunidade de estágio que me foi dada, aos meu gestor Ângelo Frazão, as colegas de trabalho, Glauçimar Rabelo e Giovana Cunha, e demais supervisores e colaboradores por todo o aprendizado a mim repassado.

Agradeço toda a minha família, minha irmã Karyne e minhas amadas sobrinhas Maria Isabel e Maria Heloísa, vocês foram peças fundamentais para a realização deste sonho. Minha amada afilhada “Bebel”, seu nascimento e convivência diária durante os dias de pandemia me fortaleceu e mostrou que é possível sim amar um ser tão pequenino e este se tornar a razão dos meus dias serem mais felizes, foi no seu quartinho com você ao meu lado fazendo bagunça, que a minha entrevista de estágio resultou em um “sim”, e foi através dela que me inseri no mercado de trabalho, sinto que tudo isso tem uma participação imensa sua, dedico essa conquista acadêmica à você.

Por fim, e não menos especial, agradeço ao meu amado namorado, João Alfredo, nesses últimos 30 meses de faculdade tive sua presença ao meu lado, mesmo distante em todos os

momentos pude contar com sua compreensão e apoio, serei imensamente grata por isso.

Gratidão Universidade Federal de Lavras, principalmente à Escola de Engenharia e Departamento de Química, a realização desse trabalho só foi possível graças a sua existência.

*“Tenha coragem de seguir o que seu coração e sua intuição dizem.
Eles já sabem o que você realmente deseja. Todo resto é secundário!”*
Steve Jobs

RESUMO

Atualmente o Brasil é um dos maiores produtores mundiais de cana-de-açúcar, produzindo uma média de 625 milhões de toneladas do produto ao ano. Como consequência, gera um grande volume de subprodutos agroindustriais (biomassa), como o bagasso. Estudos vêm sendo realizados com o intuito de se reduzir a disposição destes subprodutos em que a conversão da biomassa em biocarvões vem se tornando uma alternativa cada vez mais viável. Os biocarvões (BC) são materiais ricos em carbono e podem ser obtidos de matérias-primas como os subprodutos agroindustriais por meio do processo de pirólise. O processo pode contribuir para redução dos subprodutos, atribuindo a eles um valor agregado. Esses materiais podem ser utilizados para diferentes aplicações, como o condicionamento de solos para melhoria de fertilidade ou desenvolvimento de adsorventes para remediação ambiental. Entretanto, é necessário produzir biocarvões com rotas de pirólise mais eficazes, modificando-se as variáveis do processo de obtenção do biocarvão, que incluem a temperatura de pirólise, tempo de residência, taxa de aquecimento ou mesmo a modificação química da biomassa, fatores que afetam diretamente as propriedades do material. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi produzir biocarvões por meio da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar modificado com hidróxido de sódio em temperatura controlada de 400°C e em três diferentes atmosferas de pirólise, sendo elas na presença parcial de oxigênio e na presença de gás arraste de argônio ou nitrogênio, obtendo, respectivamente, os biocarvões BCM, BCA e BCN. Foram determinados os rendimentos para todos os biocarvões e os materiais foram caracterizados por meio de técnicas de MEV, FTIR, PCZ e determinação do número de grupos ácidos e básicos. Os materiais apresentaram poucas alterações nas posições das bandas de absorção nos espectros de FTIR com a mudança da atmosfera de pirólise e o maior rendimento foi obtido para o BCM. Ensaios de adsorção de Mn foram realizados, sendo o BCN o material que apresentou valores levemente superiores de remoção de Mn^{2+} em pH 2 em relação aos outros materiais. Foi avaliado o efeito do pH sobre a adsorção de Mn^{2+} nos biocarvões obtidos, além do estudo cinético de adsorção e aplicação dos modelos de cinética de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens à curva de cinética obtida para o BCN. Todos os materiais alcançaram o equilíbrio em um período muito curto, sugerindo que o adsorvente, neste caso, os biocarvões, são capazes de adsorver o íon Mn^{2+} de forma eficiente em um curto período de tempo. Isso é uma característica desejável em várias aplicações práticas, como tratamento de água e remoção de poluentes.

Palavras-chave: resíduo agroindustrial, metal tóxico, mineração, adsorção, cinética de adsorção

ABSTRACT

Brazil is currently one of the world's largest sugarcane producers, producing an average of 625 million tons of sugarcane per year. As a result, it generates a large volume of agro-industrial waste (biomass), such as bagasse. Studies have been carried out with the aim of reducing the disposal of this waste, with the conversion of biomass into biocarbons becoming an increasingly viable alternative. Biocarbons (BC) are carbon-rich materials and can be obtained from raw materials such as agro-industrial waste through the pyrolysis process. The process can help reduce waste by giving it added value. These materials can be used for different applications, such as conditioning soils to improve fertility or developing adsorbents for environmental remediation. However, it is necessary to produce biochars with more efficient pyrolysis routes by modifying the variables in the process of obtaining biochar, which include pyrolysis temperature, residence time, heating rate or even chemical modification of the biomass, factors that directly affect the properties of the material. In this context, the aim of this work was to produce biocarbons through the pyrolysis of sugarcane bagasse modified with sodium hydroxide at a controlled temperature of 400°C and in three different pyrolysis atmospheres, namely in the partial presence of oxygen and in the presence of argon or nitrogen carrier gas, obtaining BCM, BCA and BCN biocarbons respectively. Yields were determined for all the biocarbons and the materials were characterized using MES, FTIR, PCZ techniques and determination of the number of acidic and basic groups. The materials showed few changes in the positions of the absorption bands in the FTIR spectra with the change in pyrolysis atmosphere and the highest yield was obtained for BCM. Mn adsorption tests were carried out and BCN was the material that showed slightly higher Mn^{2+} removal values at pH 2 than the other materials. The effect of pH on the adsorption of Mn^{2+} on the biocarbons obtained was evaluated, as well as the kinetic study of adsorption and the application of pseudo-first and pseudo-second order kinetic models to the kinetic curves obtained. All the materials reached equilibrium in a very short time, suggesting that the adsorbent, in this case the biocarbons, are capable of efficiently adsorbing the Mn^{2+} ion in a short period of time. This is a desirable characteristic in various practical applications, such as water treatment and pollutant removal.

Keywords: agro-industrial waste, toxic metal, mining, adsorption, adsorption kinetics

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Bagaço de cana-de-açúcar antes da secagem.	35
Figura 2. Bagaço de cana-de-açúcar moído antes da peneiração.	36
Figura 3. Bagaço de cana-de-açúcar moído após a peneiração	36
Figura 4. Sistema contendo apenas o bagaço de cana-de-açúcar moído, e após contendo o bagaço de cana-de-açúcar moído mais a solução de NaOH 1,0 mol L ⁻¹	36
Figura 5. Sistema de filtração à vácuo.	37
Figura 6. Material modificado após a filtração à vácuo.	37
Figura 7. Material modificado após a filtração à vácuo e mistura.	37
Figura 8. Forno mufla modelo SP-1200, SPLabor.	38
Figura 9. Forno túnel do modelo EDG/série FT-HI, com as amostras de biomassa de cana-de-açúcar.	39
Figura 10. Maceração de biocarvão.	39
Figura 11. Biocarvão macerado.	39
Figura 12. Espectros de FTIR do BCM, BCA e BCN.	46
Figura 13. (a) e (b) microscopia de varredura 821x e 6,08kx, respectivamente do BCA; (c) e (d) microscopia de varredura 557x e 3,55kx, respectivamente do BCM; e (e) e (f) microscopia de varredura 1,32kx e 3,43kx do BCN.	48
Figura 14. Titulação Condutimétrica dos BC produzidos, BCM, BCN e BCA, e branco.	51
Figura 15. Efeito do pH sobre a performance de adsorção dos BC para Mn ²⁺	52
Figura 16. Cinética de adsorção do BCM, BCA e BCN.	54
Figura 17. Curva obtidas a partir da aplicação dos modelos cinéticos (a) Pseudo-Primeira Ordem e (b) Pseudo-Segunda Ordem para o BCN.	55
Figura 18. Aplicação do modelo de Difusão intrapartícula para o BCN.	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Rendimento dos biocarvões obtidos em diferentes atmosferas de pirólise.....	45
Tabela 2. Número de funções ácidas e básicas dos biocarvões produzidos.....	51
Tabela 3. Parâmetros cinéticos de Pseudo-Primeira e Pseudo-Segunda Ordem para o BCN.....	55
Tabela 4. Parâmetros de difusão intra-partícula.....	56

LISTA DE SÍMBOLOS

AP	Atmosfera de Pirólise
ATR	Reflexão Total Atenuada
BC	Biocarvão
BCA	Biocarvão - forno tubular com gás de arraste Argônio
BCM	Biocarvão - forno Mufla
BCN	Biocarvão - forno tubular com gás de arraste Nitrogênio
C	Constante Relacionada com a Resistência à Difusão
C_e	Concentração de Equilíbrio em Solução
C_{NaOH}	Concentração da Solução Titulante NaOH
$\frac{dq_t}{dt}$	Taxa de Adsorção
C_i	Concentração de Inicial em Solução
DQI	Departamento de Química
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
HCl	Ácido Clorídrico
K	Condutividade Elétrica
K_1	Contante do Modelo Cinético Pseudo-Primeira Ordem
K_2	Contante do Modelo Cinético Pseudo-Segunda Ordem
$K_{corrigida}$	Condutividade Corrigida
k_{dif}	Coefficiente de Difusão Intrapartícula
k_1	Constante de Velocidade de Adsorção de Pseudoprimeira Ordem
k_2	Constante De Velocidade De Adsorção de Pseudosegunda Ordem
LME	Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural
m	Massa
m_{bc}	Massa de Biocarvão
MB	Massa obtida de Biocarvão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MI	Massa inicial de Biocarvão
Mn^{2+}	Manganês
NaOH	Hidróxido de Sódio

$n_{funções\ ácidas}$	Número de funções ácidas presentes na superfície do Biocarvão
$n_{funções\ básicas}$	Número de funções básicas presentes na superfície dos Biocarvão
PCZ	Ponto de Carga Zero
$pH_{inicial}$	pH Inicial
PPO	Modelo Cinético Pseudo-Primeira Ordem
PSO	Modelo Cinético Pseudo-Segunda Ordem
q_e	Quantidade Adsorvida
$q_e\ exp$	Quantidade Adsorvida Experimental
$q_e\ teórico$	Quantidade Adsorvida Teórica
q_t	Quantidade Adsorvida no tempo
R^2	Coefficientes de Correlação
t	Tempo
UFLA	Universidade Federal de Lavras
V	Volume
V_i	Volume Inicial da solução aquosa de HCl
V_0	Volume de Equivalência para titulação do Branco
V_1	Volumes de Equivalência para a titulação na curva com Biocarvão
V_2	Volumes de Equivalência para a titulação na curva com Biocarvão
%R	Porcentagem de Remoção
ΔpH	Varição de pH

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	19
2.1 Objetivo Geral	19
2.2 Objetivos Específicos	19
3 REFERENCIAL TEÓRICO	20
3.1 Cana-de-Açúcar	20
3.2 Pirólise	22
3.3 Biocarvões	24
3.4 Aplicações dos biocarvões	25
3.4.1 Metais Tóxicos	26
3.4.1.1 Manganês	27
3.5 Adsorção	29
3.5.1 Cinética de Adsorção	30
3.5.2 Modelos Cinéticos	30
3.5.2.1 Modelo de pseudoprimeira ordem	31
3.5.2.2 Modelo de pseudo-segunda ordem	32
3.5.2.3 Modelo difusão intrapartícula de Weber e Morris	33
3.6 Viabilidade econômica do uso dos Biocarvões	33
4 MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1 Produção dos BC – Pirólise	35
4.2 Rendimentos	40
4.3 Caracterização dos Biocarvões	40
4.3.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	40
4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura MEV	40
4.3.3 Determinação do ponto de carga zero (PCZ)	40
4.3.4 Determinação do número de funções ácidas e básicas de superfície	41
4.4 Estudos de adsorção de Mn	42
4.4.1 Determinação do efeito do pH sobre a capacidade de adsorção do Mn	42
4.4.2 Cinética de Adsorção	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
5.1 Rendimentos	45
5.2 Caracterização dos Biocarvões	45
5.2.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	45

	16
5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	47
5.2.3 Determinação do ponto de carga zero (PCZ)	49
5.2.4 Determinação dos números de grupos ácidos e básicos	50
5.3 Estudos de adsorção de manganês	52
5.3.1 Determinação do efeito do pH sobre a capacidade de adsorção	52
5.3.2 Cinética de adsorção	53
5.4 Análise de Custos – produção de Biocarvões e uso de N₂ e Ar	57
6 CONCLUSÕES	61
REFERÊNCIAS	62

1 INTRODUÇÃO

Existe uma constante preocupação ambiental relacionada ao aumento da atividade industrial, especialmente no que diz respeito à geração de efluentes líquidos. Essa é uma questão global e não se limita apenas ao Brasil (FIGUEIREDO, 2014). A poluição proveniente de efluentes industriais pode causar sérios danos aos ecossistemas aquáticos, afeta a qualidade da água e representa riscos para a saúde humana. A definição de efluentes líquidos industriais de acordo com a norma nº 9800 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) é abrangente e inclui várias fontes de poluição, como as emanações de processo industrial, águas pluviais poluídas, esgoto doméstico, efluentes de mineração, dentre inúmeras outros.

A grande maioria dos efluentes industriais contém metais tóxicos prejudiciais à saúde, sendo o manganês um dos de mais difícil remoção (LAXEN et al., 1984). A presença desses componentes se torna motivo de grande preocupação devido à periculosidade desses metais para os organismos vivos e para o meio ambiente como um todo, causando sérios problemas de saúde e efeitos adversos em ecossistemas aquáticos e terrestres. Diante disso, estudos de novas tecnologias têm sido intensificado diante do crescimento da preocupação ambientais e da saúde pública (BARROS et al., 2008).

Desta maneira, os estudos sobre o método de adsorção surgem como uma proposta promissora para o tratamento de efluentes que contêm íons metálicos e compostos orgânicos (CHOY e MCKAY, 2005). Materiais como serragem, casca de coco verde, sabugo de milho, biomassa de cana-de-açúcar, casca de café, casca de arroz, e outros materiais orgânicos têm sido propostos como alternativas ao carvão ativado no processo de adsorção de compostos orgânicos em efluentes, devido as suas vantagens quando se trata de adsorção, como o baixo custo, redução de resíduos e alta eficiência de adsorção (ROCHA, 2017).

O Brasil atualmente é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, de acordo com a CONAB – Companhia Nacional de abastecimento, foram produzidos cerca de 596,1 milhões de toneladas na safra de 2022/23, representando uma das grandes responsáveis na produção mundial, sendo que para cada uma tonelada de cana-de-açúcar são gerados cerca de 270 quilos de bagaço (CONAB, 2023). Esses subprodutos gerados pela indústria sucroalcooleira, como o bagaço de cana-de-açúcar, têm se destacado como matérias-primas promissoras para a produção de biocombustíveis, em particular, o etanol. Porém a produção do subprodutos é significativamente grande, e o bagaço de cana-de-açúcar possui propriedades físico-químicas atraentes, demonstrando a necessidade de aplicação dessa matéria-prima com outras finalidades, como a produção de materiais para a adsorção de contaminantes de efluentes

industriais.

Diante dessa grande disponibilidade de biomassa, a produção dos biocarvões surge como uma alternativa para o processo de adsorção de contaminantes aquosos. O processo de produção dos biocarvões envolve uma série de variáveis de processo que influenciam suas propriedades físicas e químicas, e, por sua vez, sua eficácia como adsorvente. Alguns dos parâmetros de processo comuns incluem a temperatura de pirólise, taxa de aquecimento, tempo de residência, atmosfera de pirólise e tamanho de partícula da biomassa (ZHAO et al., 2013). Dentre estes, o efeito da atmosfera de pirólise sobre as propriedades de adsorção dos biocarvões tem sido pouco investigadas.

Diante disto, o objetivo deste trabalho é investigar a influência da atmosfera de pirólise (AP) nos processos de produção de biocarvões (BC) oriundos do bagaço de cana-de-açúcar obtidos por meio de diferentes processos de pirólise, e avaliar como essas alterações afetam o material final. Além disso, neste trabalho foi realizado a caracterização do material e estudo do efeito do pH sobre a adsorção de Mn em meio aquoso pelos diferentes biocarvões. Estudos de cinética de adsorção foram avaliados e por fim, um estudo sobre a viabilidade econômica da produção dos biocarvões foi realizado.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Produzir biocarvões a partir do bagaço de cana-de-açúcar, modificado com hidróxido de sódio, em diferentes atmosferas de pirólise e estudar o processo de adsorção do manganês nos biocarvões obtidos.

2.2 Objetivos Específicos

- Produzir biocarvões com diferentes atmosferas de pirólise;
- Calcular o rendimento obtido na pirólise de cada biocarvão;
- Caracterizar os grupos funcionais de superfície dos biocarvões por FTIR;
- Avaliar a morfologia da estrutura microscópica dos biocarvões por meio da microscopia eletrônica de varredura MEV;
- Determinar o ponto de carga zero dos biocarvões;
- Avaliar o efeito do pH sobre a adsorção de Mn^{2+} nos biocarvões obtidos;
- Realizar o estudo cinético de adsorção de Mn^{2+} sobre os biocarvões;
- Aplicar os modelos de cinética de pseudoprimeira e pseudo-segunda ordens às curvas de cinética obtidas;
- Realizar um estudo de viabilidade econômica sobre a produção dos BC e uso de gases de arraste, além da aplicabilidade dos materiais sintetizados.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Cana-de-Açúcar

A cana-de-açúcar é um dos produtos agroindustriais mais importantes e amplamente utilizados no Brasil, ela possui uma longa história que se iniciou no século VI, quando era cultivada na Ásia e no Oriente Médio (LE COUTEUR e BURRESON, 2006). Os portugueses foram os responsáveis por introduzir a cana-de-açúcar no Brasil no século XVI, durante o período colonial. A produção de cana-de-açúcar estava inicialmente voltada para a fabricação de açúcar, que era um dos principais produtos de exportação do Brasil na época.

A produção de açúcar era o principal objetivo do cultivo de cana-de-açúcar no Brasil durante séculos. No entanto, o país passou por uma transformação significativa na década de 1970 com a implementação do Programa Nacional do Álcool (PROALCOOL). O programa foi criado como resposta à crise do petróleo em 1973 (“UNICA - União da Indústria de Cana-de-Açúcar”, 2018), e visava a incentivar a produção e o uso de etanol como combustível. Isso levou a um aumento exponencial na produção de cana-de-açúcar no Brasil, que passou a ser usada não apenas para a produção de açúcar, mas também para a produção de etanol combustível. O Brasil tornou-se um dos principais produtores de cana-de-açúcar do mundo devido ao sucesso do PROALCOOL e ao seu clima favorável para o cultivo da planta. Como mencionado, as Américas, lideradas pelo Brasil, correspondem a uma parcela significativa da produção global de cana-de-açúcar, seguidas de perto pela Ásia (40,7 %), África (6,3 %) e Oceania (2,6 %) (“UNICA - União da Indústria de Cana-de-Açúcar”, 2018).

No início da produção de cana-de-açúcar, os resíduos não eram amplamente utilizados para geração de energia ou outros fins, mas isso mudou ao longo do século XX. No Brasil, o bagaço de cana-de-açúcar, passou a ser usado como uma fonte de energia na indústria de açúcar e etanol. Isso é uma prática comum nas usinas de cana-de-açúcar, onde o bagaço é queimado em caldeiras para gerar vapor 1973 (“UNICA - União da Indústria de Cana-de-Açúcar”, 2018), que é usado para a produção de eletricidade durante o processo industrial. Esse uso eficiente dos resíduos ajudou a tornar a produção de açúcar e etanol mais sustentável e a reduzir o desperdício.

No entanto, nem todo o bagaço gerado era originalmente aproveitado, e isso ocasionou grandes problemas no armazenamento e disposição desses subprodutos, que podem gerar impactos ambientais negativos se não forem gerenciados adequadamente (CARPENTER et al., 2014). Com isso, ocorrem esforços para melhorar o manejo dos subprodutos da cana-de-açúcar,

incluindo a expansão do uso do bagaço não apenas para geração de energia, mas também para a produção de bioenergia, como o biogás e a biomassa (SILVA et al., 2011). Essas abordagens visam não apenas reduzir o impacto ambiental, mas também aumentar a eficiência energética das usinas de cana-de-açúcar.

O bagaço de cana-de-açúcar é um material lignocelulósico encontrado na forma de biomassa, considerado o mais abundante complexo orgânico de carbono, constituído basicamente por celulose e hemicelulose, lignina, cinzas e extrativos (SILVA et al., 2011). A sua abundância, custos relativamente baixos de colheita, transporte e armazenagem, bem como a sua facilidade de uso, tornam-no um recurso atrativo para várias aplicações, incluindo a bioconversão em etanol e a produção de bio-óleo e biocarvão por meio de processos como a pirólise (GOUVEIA, 2009). A biomassa pode ser obtida pelo processamento dos resíduos de inúmeras culturas, mas no caso da cana-de-açúcar, as biomassas obtidas são o bagaço, a palha e o vinhoto.

Cada um dos componentes do bagaço gera um impacto diferente nos produtos finais oriundos da pirólise, como por exemplo, elevados teores de celulose aumentam a produção de bio-óleo. Por outro lado, teores elevados de lignina podem não apenas aumentar a produção de bio-óleo, mas também contribuir para uma maior produção de biocarvão (LIU et al., 2014).

A biomassa é a fonte bioenergética mais importante nos dias atuais, ela é considerada qualquer matéria orgânica que possa ser transformada em energia mecânica, térmica ou elétrica, proveniente de plantas e matéria animal. Além da biomassa oriunda da cana-de-açúcar, pode ser encontradas as biomassas de origem florestal (casca de eucalipto, serragem, casca de pinheiro, lascas, poda e serragem), agrícola (cascas de coco, cascas de café, casca de arroz, bagaço de cana-de-açúcar, milho, arroz e palhas de trigo), rejeitos urbanos e industriais (lodo de esgoto, lixo hospitalar, lodo de polpa de papel e caixas de madeira) e até mesmo resíduos gerados por algas e plantas aquáticas (DEMIRBAŞ, 2001).

O produto gerado pode apresentar grande variedade de características devido a matéria-prima utilizada, como o potencial energético, condições agronômicas de cultivo, condições de armazenamento e tecnologia dos processos. De acordo com Kenney et al. (2013), as condições de colheita, podem afetar os teores de cinzas e umidade na biomassa, por exemplo.

Todos os tipos de matéria-prima apresentam uma grande variação em quase todas as propriedades físico-química, como por exemplo, a composição de todas as fontes de biomassa difere fortemente do carvão, enquanto as fontes de biomassa apresentam teores de material volátil muito mais elevados que o carvão, o que significa que a biomassa tende a liberar uma quantidade significativa de gases quando submetida a processos de combustão ou pirólise,

enquanto o carvão tende a ser mais estável. Para o teor de carbono fixo, as biomassas também possuem uma faixa similar (12,3 – 37,9 %) (LIU et al., 2014), enquanto o carvão alcança 71,8 %, ou seja, o carvão é composto principalmente por carbono fixo, que é uma fonte valiosa de energia. Essas diferenças nas propriedades físico-químicas têm implicações significativas na utilização e no processamento de biomassa em comparação com o carvão.

3.2 Pirólise

Nas últimas décadas houve um crescente interesse no desenvolvimento de biocombustíveis como alternativas mais sustentáveis aos combustíveis fósseis. A biomassa é uma fonte importante na produção de biocombustíveis e várias técnicas e processos foram estudados e desenvolvidos para a conversão da biomassa em biocombustíveis. Os principais métodos de conversão da biomassa incluem os processos termoquímicos (gaseificação, combustão, liquefação e pirólise), processos químicos (hidrólise), processos biológicos (digestão anaeróbica, fermentação) e processos físicos (destilação) (SABER; NAKHSHINIEV; YOSHIKAWA, 2016).

Cada um desses processos tem suas próprias características e aplicações específicas (KUMAR et al., 2021). A escolha do método de conversão depende da natureza da biomassa disponível, das necessidades energéticas e dos objetivos de produção de biocombustível. O desenvolvimento contínuo e aprimoramento dessas tecnologias são fundamentais para reduzir a dependência de combustíveis fósseis e mitigar os impactos ambientais associados a eles.

A pirólise é um processo físico-químico (termoquímico) que envolve a decomposição da matéria orgânica por meio do calor, sendo realizado na ausência total ou parcial de oxigênio, o que não permite a combustão completa. A palavra "pirólise" deriva do grego "*pyro*", que significa fogo, e "*lise*", que significa decomposição ou quebra em partes, o que reflete precisamente a natureza desse processo (SABER; NAKHSHINIEV; YOSHIKAWA, 2016).

Este processo é amplamente utilizado para transformar subprodutos em produtos com potencial energético (KUMAR et al., 2021). Durante o processo, a matéria orgânica é submetida a altas temperaturas (SABER; NAKHSHINIEV; YOSHIKAWA, 2016), o que resulta na decomposição de seus componentes em produtos como gases, líquidos (alcatrão, bio-óleo) e sólidos (carvão – biochar).

O processo de pirólise pode ser dividido em três principais processos: pirólise convencional/lenta, onde a biomassa é aquecida a temperaturas relativamente baixas, com taxa de aquecimento moderada, o tempo de residência do sólido na zona de pirólise é relativamente longo, o que resulta em uma decomposição mais lenta da biomassa. O processo é

frequentemente usado na produção de produtos sólidos. Já na pirólise rápida, a biomassa é aquecida a temperaturas mais elevadas, a taxa de aquecimento é significativamente maior, e o tempo de residência na zona de pirólise é menor em comparação com a pirólise convencional, resultando em uma decomposição mais rápida da biomassa atingindo os maiores rendimentos de produtos líquidos. Por fim, a pirólise flash, é um processo realizado em alta velocidade, no qual a biomassa é aquecida a temperaturas muito elevadas em um tempo extremamente curto, na ordem de milissegundos. Isso leva à rápida decomposição da biomassa e à produção de gases de síntese e partículas sólidas finas. Esse processo é frequentemente utilizado na produção de gases de síntese para fins industriais (GOYAL; SEAL; SAXENA, 2008)

A escolha do tipo de pirólise a ser usada depende das metas de produção, das propriedades desejadas dos produtos e das características da biomassa disponível (DEMIRBAS, 2002b). Cada tipo de pirólise tem suas vantagens e desvantagens, e as condições operacionais são ajustadas de acordo com os resultados desejados.

O processo de pirólise possui alguns fatores e parâmetros que influenciam diretamente as propriedades dos materiais obtidos. A temperatura de pirólise é um dos fatores mais críticos, onde temperaturas mais elevadas geralmente levam à formação de estruturas mais ordenadas, como compostos aromáticos, e aumentam a área superficial específica dos produtos resultantes. Por outro lado, a taxa de aquecimento refere-se à rapidez com que a temperatura é elevada durante a pirólise, uma taxa de aquecimento mais rápida pode favorecer a formação de determinados produtos, enquanto uma taxa mais lenta pode resultar em características diferentes. E outro parâmetro significativo é a atmosfera de reação, onde a ausência de oxigênio é geralmente preferida para evitar a combustão dos materiais e promover a decomposição térmica, enquanto uma atmosfera inerte, como o nitrogênio, é frequentemente usada para evitar a oxidação (OGINNI; SINGH, 2020).

A diferença de temperatura é outra variável que pode influenciar nas propriedades dos produtos, onde as variações na temperatura ao longo do processo de pirólise podem afetar a estrutura e composição dos materiais obtidos. E por fim, a temperatura também influencia na formação de grupos funcionais na superfície dos produtos, o que afeta sua capacidade de adsorção e propriedades químicas. Os biocarvões, ou carvões ativados obtidos a partir da pirólise de materiais orgânicos, são conhecidos por suas propriedades adsorventes e são usados em várias aplicações, como purificação de água, tratamento de efluentes, armazenamento de energia e remediação de solos. Portanto, o controle desses parâmetros é fundamental para otimizar o processo de pirólise e obter produtos com as propriedades desejadas para aplicações específicas (MIRANDA, 2018).

Existem diversos estudos que fornecem informações detalhadas sobre os tipos de pirólise, como a taxa de alimentação e o tamanho das partículas da matéria-prima, bem como diversos parâmetros operacionais, incluindo temperatura, tempo de residência, taxa de aquecimento e vazão de gás de arraste (NAIK et al., 2010). Estes estudos são fundamentais para entender como as diferentes variáveis e parâmetros operacionais afetam a eficiência da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar e a obtenção de produtos desejados. Isso pode levar a otimizações do processo e ao desenvolvimento de estratégias mais eficazes de conversão de biomassa em produtos úteis (LIN; CHEN, 2015).

3.3 Biocarvões

O biocarvão, também conhecido como *biochar*, é um produto de interesse da pirólise da biomassa que tem uma variedade de aplicações devido às suas características únicas (MENDES et al., 2016), o que vem chamando bastante a atenção dos pesquisadores. Os biocarvões são conhecidos por possuírem alto teor de carbono (65 – 90 %) (GHANI et al., 2013), além de serem compostos de oxigênio e compostos aromáticos. Processos envolvendo a pirólise lenta produzem os maiores rendimentos de biocarvões, enquanto a pirólise rápida fornece rendimentos menores.

O material tem um grande potencial de contribuir para a melhoria da qualidade do solo (fertilizante natural – aditivo de solo), a remediação ambiental, a produção de energia, geração de calor para vários processos, a purificação da água e o tratamento de resíduos. Sua versatilidade e capacidade de melhorar a qualidade do solo e a sustentabilidade o tornam um material de grande interesse na pesquisa ambiental e na busca por soluções mais sustentáveis em várias indústrias (HAMMO et al., 2021).

A produção destes materiais ocorre em uma faixa de temperatura que geralmente varia entre 250 e 600 °C (MORAIS et al., 2017), onde ocorrem várias transformações e reações, envolvendo tanto processos exotérmicos (liberação de calor) quanto endotérmicos (absorção de calor). Nessas reações, contamos com a desidratação da biomassa (reação endotérmica), quebra de moléculas (processo endotérmico), remoção de material volátil (volatilização) e oxidação do carvão (processo exotérmico).

A produção de biocarvões, pode ser obtida através de diversas fontes de biomassa (DUKU et al. 2011; KWON et al. 2020), o que pode resultar em materiais com características físicas e químicas variadas. Biomassas com altos teores de carbono fixo e cinzas tendem a produzir maior quantidade de BC, uma vez que uma maior quantidade de matéria orgânica é convertida em carvão durante o processo de pirólise. Além disso, as características específicas

da biomassa, como sua composição química, teor de lignina, celulose e hemicelulose, podem influenciar as propriedades do material resultante (KWON et al., 2020). Portanto, a temperatura e as condições de pirólise, bem como a escolha da fonte de biomassa, desempenham um papel fundamental na determinação das características finais do material, tornando-o versátil e personalizável para uma variedade de aplicações.

As propriedades e composição dos BC são determinadas por meio análises físicas e químicas, sendo que essas análises ajudam a entender melhor as características do material e suas aplicações potenciais. Algumas das análises comuns incluem a microscopia eletrônica de varredura (MEV) para obter uma visão detalhada das superfícies sólidas, FT-IR (espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier) para identificar ligações químicas presentes no material, e outras propriedades físico-químicas também podem ser realizadas como o estudo do pH, capacidade de troca de cátions, condutividade elétrica dentre outras (MIRANDA, 2018). Essas propriedades são extremamente importantes para entender o impacto do biocarvão em suas aplicações.

A produção de biocarvão é altamente adaptável e versátil, e suas propriedades podem ser modificadas por meio de uma combinação de diferentes parâmetros de pirólise e modificações durante o processo (MIRANDA, 2018). Isso significa que é possível modificar o BC para atender a diferentes finalidades e aplicações, dependendo das necessidades específicas, como é o caso dos estudos que apontam que os biocarvões obtidos a partir da biomassa de bagaço de cana-de-açúcar possuem diferenças significativas em suas composições químicas, como o teor de hidrogênio, teor de oxigênio, teor de carbono e teor de nitrogênio.

A experimentação e a investigação de diferentes condições de produção dos biocarvões são fundamentais para o desenvolvimento desse recurso promissor, conforme a compreensão dessas propriedades e aplicações do biocarvão continua a crescer, novas oportunidades surgem para seu uso em uma variedade de aplicações ambientais, agrícolas, energéticas e industriais (LI et al. 2019).

3.4 Aplicações dos biocarvões

Os biocarvões possuem uma ampla variedade de aplicações devido às suas propriedades únicas, como alta área superficial, capacidade de adsorção, condutividade elétrica e baixo teor de enxofre e fósforo (Zheng et al., 2020). Eles são usados em aplicações que incluem agricultura, adsorção de poluentes em água e ar, como combustível sólido, e em várias aplicações industriais e químicas.

Esses compostos têm sido amplamente utilizados em todo o mundo devido ao seu

grande potencial no condicionamento de solos (CARNEIRO et al., 2021), como se pode perceber através do uso de biocarvões no solo pode melhorar a fertilidade, retenção de nutrientes, retenção de água e aeração do solo. Além dessas aplicações, os biocarvões são amplamente encontrados em aplicações com adsorção de poluentes, armazenamento de carbono, tratamento de resíduos, agricultura sustentável e remediação ambiental.

Quando aplicados no solo, os biocarvões oferecem uma série de benefícios que melhoram a qualidade do solo, tornando-os uma ferramenta valiosa na agricultura sustentável. Os principais benefícios incluem a melhoria da qualidade do solo, prevenção da lixiviação de nutrientes, aumento da capacidade de troca iônica, aumento do pH do solo, sequestro de carbono e melhorias da produtividade (NOVOTNY, 2015).

Dentre os inúmeros usos, a remoção de contaminantes orgânicos ou inorgânicos a partir de águas residuárias merece destaque no uso de biocarvões para a remediação ambiental (SILVA, 2018), isso ocorre devido a elevada capacidade de adsorção desses materiais uma propriedade fundamental nesse contexto.

O uso de biocarvões em várias aplicações é uma abordagem sustentável que aproveita resíduos orgânicos, melhora a qualidade do solo e ajuda a lidar com questões ambientais, tornando-se uma tecnologia promissora em esforços de sustentabilidade e gestão ambiental.

3.4.1 Metais Tóxicos

A poluição antropogênica, poluição ambiental resultante da atividade humana (DENG et al. 2020), tem se tornado uma preocupação global crescente devido ao processo de industrialização e urbanização acelerados, que tem causado impactos significativos no solo e nos recursos hídricos em todo o mundo. Esses impactos incluem a contaminação do solo devido à descarga de produtos químicos industriais, pesticidas, resíduos sólidos e metais pesados, bem como a poluição da água resultante de escoamentos de resíduos industriais e urbanos, despejo de poluentes em rios e lagos, e outros fatores. Essa poluição pode ter sérios efeitos na saúde humana, na biodiversidade e nos ecossistemas naturais (IDREES et al., 2020).

A liberação de metais potencialmente tóxicos no ambiente se torna um problema cada vez mais sério e generalizado, sendo que várias fontes de contaminação contribuem para a introdução de metais tóxicos no ambiente, incluindo: resíduos de mineração (liberação de metais pesados, como chumbo, mercúrio, cádmio e arsênio), aterros sanitários (liberação de metais provenientes de produtos descartados), águas residuais municipais e industriais, escoamento urbano, dentre outros (GAUTAM et al., 2015). Esses metais podem ser prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente de várias maneiras, causando contaminação do solo,

comprometendo a qualidade da água potável e afetando a biodiversidade aquática.

Os metais potencialmente tóxicos são espécies que têm várias características em comum, tornando-os preocupantes para a saúde humana e para o meio ambiente. Essas características incluem o número atômico superior a 20, densidade superior a 4 g/cm, não biodegradáveis e capacidade de acumulação, devido a essas características, é essencial monitorar e controlar a presença desses metais no meio ambiente, a fim de evitar impactos adversos na saúde humana e no ecossistema (DENG et al. 2020). Desta forma, são considerados metais dessa classe, os seguintes metais: cromo (Cr), cobre (Cu) manganês (Mn), ferro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), zinco (Zn), cádmio (Cd), estanho (Sn), prata (Ag), mercúrio (Hg) e chumbo (Pb) (FATUCH, 2014).

A mineração é de fato uma atividade que pode ter impactos significativos no meio ambiente, especialmente quando se trata da contaminação por metais tóxicos. Algumas das razões pelas quais a mineração pode causar problemas ambientais significativos incluem a exposição de grandes áreas, produção de rejeito, mobilização de metais, impacto nas águas superficiais e subterrâneas (LEBRUN et al., 2017). Para lidar com esses problemas, é fundamental que as operações de mineração sigam práticas responsáveis e adotem medidas de gerenciamento adequadas. É relevante considerar o uso de tecnologias, e existe uma grande necessidade de abordar a poluição ambiental e buscar soluções de remediação, como o uso de adsorventes, biocarvões e outros métodos de tratamento.

3.4.1.1 Manganês

O manganês é um dos elementos químicos existente de maior versatilidade. Isso ocorre principalmente por este material ser um metal de transição que está presente na natureza em várias formas, combinadas com outros elementos (ATSDR, 2000). Sua presença é significativa em minerais. Sua abundância na crosta terrestre e sua capacidade de formar diferentes compostos o tornam um componente importante na química e na tecnologia moderna, destacando a sua relevância em nível mundial (MARTINS, 2003).

Seu uso ocorre de forma predominante na produção de aço devido à sua capacidade de melhorar as propriedades importantes do material, como a resistência à tração e a dureza. Porém, o material também é amplamente utilizado na agricultura, como um micronutriente para o crescimento das plantas, tratamento de águas e efluentes, além de outras aplicações não-metalúrgicas.

Suas principais características são uma consequência de sua posição na tabela periódica e de sua estrutura eletrônica, o que permite que ele exiba uma ampla gama de estados de

oxidação (0 a +7), o que é uma característica comum dos elementos de transição, que podem compartilhar elétrons em várias órbitas e subníveis energéticos (RAMOS, 2010). Essa capacidade de mudar seu estado de oxidação permite que o manganês forme uma grande diversidade de compostos com diferentes propriedades químicas e físicas. Ele é frequentemente usado como um agente redutor ou oxidante em reações químicas, tornando-o valioso em várias aplicações industriais e químicas. Ele é considerado um recurso de grande importância econômica, principalmente devido ao seu papel na metalurgia. Porém, mesmo com uma ampla gama de aplicações, o elemento também é responsável pela contaminação da água com íons de manganês em concentrações elevadas que são prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente (RAMOS, 2010).

Diante disto, a remediação ambiental para a remoção desses metais tóxicos, incluindo o manganês, é um desafio importante e de grande interesse científico. Os rejeitos de mineração, incluindo os rejeitos de beneficiamento de manganês, contém substâncias indesejáveis, como partículas finas, metais tóxicos e outras poluentes que podem representar riscos para o meio ambiente, se não forem manuseados e armazenados corretamente mundial (MARTINS, 2003).

O descarte impróprio desses materiais pode causar contaminação do solo, poluição de corpos de água e até mesmo ameaçar a saúde dos ecossistemas locais e da população que vive nas proximidades das áreas de mineração. Portanto, a gestão adequada segura dos rejeitos de mineração é uma preocupação importante tanto para a indústria quanto para as autoridades reguladoras. Com isso, novas tecnologias precisam ser desenvolvidas para reduzir o impacto ambiental da mineração e minimizar a geração de resíduos poluentes, o que torna essencial os estudos de métodos que tem como objetivo, a remoção destes tipos de contaminantes, principalmente dos efluentes aquoso, e para isso, muito se tem visto sobre a utilização da adsorção como processo de remoção dos contaminantes.

De acordo com Barboza et al. (2016), a adsorção é uma das estratégias mais eficazes para a remoção de metais de águas residuais. Os materiais adsorventes, como os biocarvões, desempenham um papel crucial nesse processo. Os biocarvões derivados da pirólise de biomassa podem possuir uma grande área superficial e grupos funcionais em sua superfície que podem adsorver estes íons metálicos. Com isso, pesquisas envolvendo biocarvões e outros materiais adsorventes são fundamentais para desenvolver soluções eficazes e econômicas para a remoção de metais tóxicos de águas residuais. Isso não apenas ajuda a resolver problemas de contaminação, mas também contribui para a preservação do meio ambiente e a proteção da saúde pública.

3.5 Adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico em que uma espécie, chamada adsorvato, se concentra ou se adere à superfície de outra espécie, chamada adsorvente. Esse processo ocorre devido às interações entre as moléculas do adsorvato e as moléculas ou superfície do adsorvente (ATKINS, 1999). O processo começou a ser descrito no século XVIII através da observação que o carvão retinha em seus poros grandes quantidades de vapor d'água (REYNOLDS e RICHARDS, 1995).

Esse fenômeno pode ser classificado como químico, ou quimiossorção, e física, ou fisiossorção (NASCIMENTO et al., 2014). Na adsorção física, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve interações relativamente fracas, como as forças de Van der Waals. Essas interações são de natureza física e não envolvem reações químicas significativas. Já a adsorção química, ocorre uma reação entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, envolvendo uma troca ou compartilhamento de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente. Como resultado, ocorre a formação de ligações químicas mais fortes entre o adsorvato e o adsorvente.

Vários fatores influenciam o processo de adsorção e afetam sua eficiência. Como exemplo, uma maior área superficial do adsorvente proporciona mais locais de adsorção disponíveis para as moléculas do adsorvato, como é o caso do carvão ativado. Já o tamanho dos poros e sua distribuição nos materiais adsorventes afetam a acessibilidade das moléculas do adsorvato à superfície do adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014). Outros fatores como a densidade, grupos funcionais, hidrofobicidade, natureza do solvente e/ou adsorvato, temperatura do sistema e pH do meio, precisam ser selecionados criteriosamente para o sucesso de processos de adsorção em várias aplicações (McCABE et al., 1998).

A adsorção tem diversas aplicações práticas e esse princípio tem sido usado historicamente em diversas aplicações, como em processos de purificação, separação e remoção de contaminantes em sistemas líquidos ou gasosos. Ela possui um papel crucial em processos de adsorção em materiais como carvão ativado, zeólitas e outros adsorventes utilizados em tratamento de água, purificação de ar e muitas outras aplicações. A compreensão desse processo e de seus os parâmetros cinéticos e de equilíbrio da adsorção é essencial para o uso eficaz de biocarvões e outros adsorventes em processos de remediação ambiental (NASCIMENTO et al., 2014). A cinética de adsorção descreve como a taxa de remoção de contaminantes varia ao longo do tempo, o que é fundamental para projetar sistemas de tratamento eficazes e determinar quanto tempo é necessário para atingir níveis aceitáveis de remoção.

Portanto, a investigação dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio da adsorção é uma

etapa fundamental na pesquisa e aplicação de biocarvões e outros materiais adsorventes para a remoção de contaminantes de diferentes meios, contribuindo para a proteção do meio ambiente e da saúde pública.

3.5.1 Cinética de Adsorção

Estudos de cinética de adsorção são muito importantes para a compreensão de como os adsorventes removem contaminantes da fase líquida ao longo do tempo. Essa análise fornece informações sobre a taxa de remoção do adsorbato (a substância que está sendo adsorvida) da fase líquida, bem como a eficiência do processo de adsorção em relação ao tempo (NASCIMENTO et al., 2014). Esses estudos são extremamente fundamentais para projetar sistemas de tratamento de água e soluções de remediação ambiental, uma vez que permite prever quanto tempo é necessário para alcançar uma remoção eficaz dos contaminantes e otimizar as condições do processo

A cinética de adsorção é influenciada por uma série de fatores, incluindo as propriedades do material adsorvente e do adsorbato, bem como as condições do ambiente. Alguns dos principais fatores que afetam a cinética de adsorção são, a propriedades do material adsorvente (porosidade e a área específica), propriedades do adsorbato (concentração), interações entre adsorvente-adsorbato, temperatura, pH, força iônica, agitação, tamanho da partícula, dentre outras propriedades (FRANCISKI, 2018). Ao projetar sistemas de adsorção, é fundamental considerar esses fatores e otimizar as condições operacionais para alcançar as taxas desejadas de remoção de contaminantes.

O tempo de contato é um dos parâmetros mais crítico no processo de adsorção e influencia o comportamento cinético da adsorção (NASCIMENTO et al., 2014). Ele se refere ao período de tempo durante o qual a fase líquida (adsorbato) entra em contato com o adsorvente. Este tempo é extremamente importante devido a oferecer informações como a taxa de adsorção e tempo para o alcance do equilíbrio, além de demonstrar a eficiência do processo.

Os estudos cinéticos de adsorção desempenham um papel fundamental na compreensão e no projeto de sistemas de remoção de contaminantes, tratamento de água, purificação de gases e muitas outras aplicações nas quais a adsorção é utilizada para a separação e purificação de substâncias. Estes estudos, podem ajudar a determinar os modelos cinéticos apropriados para descrever o processo de adsorção (ROCHA et al., 2012), como os modelos de pseudo-primeira ordem ou pseudo-segunda ordem, conforme mencionado anteriormente.

3.5.2 Modelos Cinéticos

A análise da cinética de adsorção é avaliada por meio de diversos modelos, cada um com sua própria complexidade e aplicabilidade. Dois dos modelos mais simples utilizados para descrever o processo de adsorção são o modelo de pseudoprimeira ordem e o modelo de pseudosegunda ordem. O modelo de difusão intrapartícula também apresenta grande aplicação em sistemas de adsorção.

Esses modelos são simplificações que podem ser aplicadas em situações específicas, quando se assume que a adsorção ocorre de acordo com as equações do modelo. A escolha do modelo cinético mais apropriado depende das características do sistema, dos resultados experimentais e dos fenômenos envolvidos no processo de adsorção. É importante ressaltar que a cinética de adsorção pode variar significativamente com as propriedades do adsorvente, a concentração do soluto, a temperatura e outros fatores, tornando necessário avaliar qual modelo se ajusta melhor aos dados experimentais (QUI et al, 2009).

3.5.2.1 Modelo de pseudoprimeira ordem

O modelo cinético de pseudoprimeira ordem, também conhecida como equação de Lagergren, descreve a cinética de adsorção de solutos em materiais adsorventes, e assume que a velocidade de remoção do soluto da solução com o tempo é diretamente proporcional à diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade de soluto adsorvida em qualquer tempo t (ASSIS, 2012).

Esse modelo é frequentemente aplicado ao início do processo de adsorção, quando a concentração de sítios livres no material adsorvente é muito maior do que a concentração de sítios ocupados pelas moléculas do adsorvato. Neste modelo, a taxa de adsorção é diretamente proporcional à concentração dos solutos na fase líquida. A cinética de primeira ordem é dada pela Equação (1) (QUI et al, 2009):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (1)$$

onde: $\frac{dq_t}{dt}$ representa a taxa de adsorção, que é a variação da concentração dos solutos na fase líquida em relação ao tempo; k_1 (min^{-1}) é a constante de taxa de primeira ordem, que descreve a rapidez com que a adsorção ocorre, ela depende das características do adsorvente, do soluto e das condições do processo; e qt (mg/g) representa o carregamento do sólido no tempo, qe é a quantidade de metal adsorvida no equilíbrio (mg/g) (VADIVELAN et al., 2005).

A forma linearizada desse modelo é representada pela Equação (2) (VADIVELAN et

al., 2005):

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

O modelo de primeira ordem implica que a taxa de adsorção é diretamente proporcional à concentração dos solutos, o que significa que quanto maior a concentração dos solutos, mais rapidamente eles serão adsorvidos (GUIMARÃES, 2010). Este é um dos modelos mais simples para descrever a cinética de adsorção, e sua validade depende da adequação aos dados experimentais e das condições específicas do sistema em estudo, sendo que em sistemas onde a adsorção ocorre mais lentamente ou a concentração de sítios disponíveis é significativamente menor, outros modelos cinéticos podem ser mais apropriados. A escolha do modelo depende das características específicas do sistema e dos dados experimentais disponíveis.

3.5.2.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem, apresenta a taxa de adsorção que é proporcional ao quadrado da concentração do soluto na fase líquida. Sua representação descreve a cinética de adsorção de segunda ordem, na qual a taxa de adsorção é mais fortemente influenciada pela concentração do soluto do que no modelo de primeira ordem. A cinética de segunda ordem é dada pela Equação (3) (QUI et al, 2009):

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

onde: $\frac{dq_t}{dt}$ representa a taxa de adsorção, que é a variação da concentração dos solutos na fase líquida em relação ao tempo; q_t (mg/g) representa o carregamento do sólido no tempo, q_e (mg/g) é a quantidade de metal adsorvida no equilíbrio, e k_2 representa a constante de velocidade da reação de pseudosegunda ordem, que descreve a rapidez com que a adsorção ocorre (QUI et al, 2009).

A forma linearizada desse modelo é representada pela Equação (4) (HO e McKAY, 1998):

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_t \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

É importante notar que a validade desses modelos depende da adequação aos dados

experimentais e das condições específicas do sistema em estudo (CARPINÉ, 2011). Diferentemente do modelo cinético de pseudoprimeira ordem, o modelo de pseudo-segunda ordem pode ser aplicado a todos os dados experimentais ao longo de todo o tempo de contato entre o adsorbato e o adsorvente.

3.5.2.3 Modelo difusão intrapartícula de Weber e Morris

A difusão intrapartícula foi descrita por Weber e Morris (1963) como sendo o fator determinante da velocidade de remoção de um adsorbato de uma partícula porosa. Quando a difusão intrapartícula é o processo limitante, a taxa de remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo (LARGITTE; PASQUIER, 2016). Diante disto, o coeficiente de difusão intrapartícula (k_{dif}) pode ser definido por uma equação que leva em consideração essa relação. A equação geral para a difusão intrapartícula é conhecida como a equação de difusão de partícula esférica de primeira ordem e é dada pela Equação 5, onde qt é a quantidade de adsorbato removida no tempo, k_{dif} é o coeficiente de difusão intrapartícula, t é o tempo e C uma constante relacionada com a resistência à difusão.

$$qt = k_{dif}\sqrt{t} + C \quad (5)$$

O coeficiente de difusão intrapartícula (k_{dif}) é uma propriedade que reflete a capacidade de um adsorbato se mover dentro das partículas sólidas e sua determinação é fundamental para entender e otimizar processos de adsorção (WEBER, et al. 1963). O valor do coeficiente de difusão intrapartícula pode ser obtido através da inclinação, e o valor da constante pode ser obtido através da intersecção da curva do gráfico qt versus $t^{1/2}$. Os valores da constante dão uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de C maior será o efeito da camada limite.

3.6 Viabilidade econômica do uso dos Biocarvões

O custo é um fator importante na escolha de um adsorvente para aplicações ambientais e de remediação. O biocarvão por sua vez, é considerado uma opção atraente devido ao seu custo relativamente baixo em comparação a outros adsorventes, como o carvão ativado comercial (HUANG, LEE et al., 2021).

O biocarvão se torna atraente financeiramente devido a diversas razões. Primeiramente o BC é uma material de origem renovável, ou seja, ele é produzido a partir de resíduos que são

geralmente abundantes e de baixo custo, além de possuírem uma ampla disponibilidade e auxiliar na redução dos resíduos. Outro ponto, é que seu processo de produção envolve a pirólise da biomassa, que é um processo relativamente simples e de baixo custo (MAHDI et al., 2019).

Seu custo pode variar dependendo da região, dos materiais de origem e das condições específicas de produção. Além disso, a eficiência do biocarvão como adsorvente em diferentes aplicações pode ser influenciada por sua qualidade e características específicas, que podem variar entre diferentes fontes de biomassa e métodos de produção. Conforme relatado por Mahdi, Hanandeh e al. (2019), o custo estimado para o biocarvão não modificado varia em uma faixa de cerca de US\$ 0,3 a US\$ 0,5 por quilograma, sugerindo que o material é uma opção acessível para várias aplicações, como a remoção de poluentes de água e solo, condicionamento de solo e outras práticas de remediação ambiental.

Neste trabalho, será realizada a modificação da biomassa com NaOH. A modificação utilizando NaOH pode aumentar significativamente o custo de produção, o que pode torná-lo menos competitivo em comparação com materiais comerciais (MAHDI et al., 2019). Isso destaca a importância de considerar não apenas a eficácia de um adsorvente, mas também o custo envolvido na produção e aplicação.

A atmosfera de pirólise, isto é, o ambiente ou gás no qual a biomassa é submetido durante a decomposição térmica, também desempenha um papel significativo na determinação do rendimento e na composição dos produtos da pirólise, (PÜTÜN et al., 2004). Diferentes atmosferas de pirólise, como oxigênio, nitrogênio, vapor d'água ou misturas desses gases, podem afetar as reações químicas envolvidas no processo de pirólise. Os estudos de PÜTÜN et al. (2004) apontaram que o fluxo dos gases inertes aumentam significativamente os rendimentos de óleo, enquanto a utilização de vapor aumenta o rendimento de bio-óleo em relação a atmosfera comum. Com isso percebemos que a escolha da atmosfera de pirólise desempenha um papel fundamental na determinação dos produtos gerados durante o processo de pirólise, incluindo a produção de biocarvão, bio-óleo e gases, pois cada atmosfera proporciona um benefício no processo, e a seleção da atmosfera apropriada é uma consideração importante ao projetar processos de pirólise para aplicações específicas.

Com isso, a decisão de usar biocarvões com ou sem modificações ou de se usar atmosferas inertes comparados à outros materiais adsorventes dependerá dos requisitos específicos de um projeto, incluindo o orçamento disponível, a natureza da contaminação e as metas de remediação. Em alguns casos, o biocarvão modificado pode ser a escolha certa, enquanto em outros, materiais comerciais como o carvão ativado podem ser mais adequados.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são descritos detalhes todos os métodos experimentais realizados, como os equipamentos utilizados descrevendo o procedimento de todos os experimentos. Além disso, é demonstrado como foi realizado o preparo do material e todos os processos envolvidos.

4.1 Produção dos BC – Pirólise

Para se produzir os biocarvões quimicamente modificados (NaOH 1M) foi utilizada a metodologia adaptada por Franca (2020) com colaboração da Professora Jenaina Ribeiro Soares do Departamento de Física da Universidade Federal de Lavras. Em um primeiro momento, foi necessário realizar um pré-preparo da biomassa in natura, onde o bagaço de cana-de-açúcar que foi obtido na feira tradicional da Universidade Federal de Lavras, foi secado em condições ambientes e sobre o efeito da luz solar, de modo que o material se tornasse isento de excesso de umidade superficial (CASTRO, 2021). Após, foi realizado um processo de secagem em estufa, por 72 horas em temperatura fixa de 60 °C, até atingir massa constante, obtendo a biomassa seca, como apresentado na Figura 1. Depois de seca, a biomassa foi moída, utilizando o moinho de facas presente no Laboratório da Foliar no Departamento de Química (DQI-UFLA) e peneirada em peneiras de 60 mesh, obtendo particulados com granulometria homogênea, como mostrado nas Figuras 2 e 3.



Figura 1. Bagaço de cana-de-açúcar antes da secagem.
Fonte: Autoria Própria, 2023.



Figura 2. Bagaço de cana-de-açúcar moído antes da peneiração.
Fonte: Aatoria Própria, 2023.



Figura 3. Bagaço de cana-de-açúcar moído após a peneiração
Fonte: Aatoria Própria, 2023.

O material obtido foi quimicamente modificado com hidróxido de sódio (NaOH) em concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (CASTRO, 2022), em proporção de 0,1 kg de biomassa para 1 L da solução de NaOH, permanecendo em contato por 20 horas, como apresentado na Figura 4.



Figura 4. Sistema contendo apenas o bagaço de cana-de-açúcar moído, e após contendo o bagaço de cana-de-açúcar moído mais a solução de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.
Fonte: Aatoria Própria, 2023.

Após o tempo de contato, o material foi lavado com água até a obtenção de um pH próximo de 13, e submetido à filtração à vácuo, como apresentado nas Figura 5 e Figura 6.

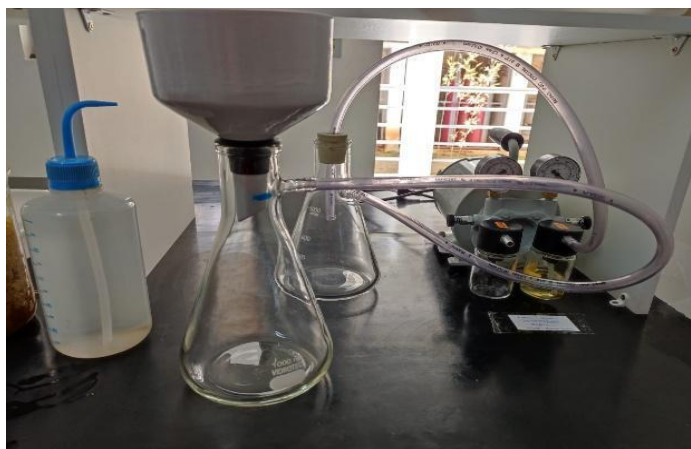


Figura 5. Sistema de filtração à vácuo.
Fonte: Aatoria Própria, 2023.



Figura 6. Material modificado após a filtração à vácuo.
Fonte: Aatoria Própria, 2023.

Depois de filtrado, o material foi novamente secado por 72 horas em temperatura de 60°C. Depois de seco, o material foi misturado para que pudesse se obter um material de mais fácil manuseio, como apresentado na Figura 7.



Figura 7. Material modificado após a filtração à vácuo e mistura.
Fonte: Aatoria Própria, 2023.

No processo de pirólise, a biomassa obtida foi submetida ao processo de pirólise, utilizando uma rampa de aquecimento constante de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, temperatura final de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e um intervalo de tempo de residência de 1 hora, e posteriormente o passou pelo processo de resfriamento por 24 horas, até a temperatura ambiente. Foram realizadas as pirólises em três condições distintas, sendo: em forno do tipo mufla (sob condição limitada de oxigênio) e em forno túnel sob atmosfera controlada com gás carregador de argônio (Ar) ou nitrogênio (N_2).

No forno mufla modelo SP-1200, SPLabor, como apresentado na Figura 8, cerca de 32 g do material modificado foram introduzidos em um cilindro de metal oco e compactada de tal forma a ocupar o maior espaço possível, proporcionando a menor presença de oxigênio no meio. O cilindro foi então tampado com papel alumínio com pequenos orifícios na região central para limitar a entrada de oxigênio, e para que ocorra o escoamento dos gases que podem ser liberados. Posteriormente, foi inserida uma tampa de metal, e introduzido no forno mufla sob atmosfera inerte. Os cilindros foram introduzidos no forno a uma taxa de aquecimento fixa de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até alcançarem a temperatura final de pirólise de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, na qual permaneceu por uma hora. Após o processo, o material obtido (BCM) foi deixado resfriar até temperatura ambiente.



Figura 8. Forno mufla modelo SP-1200, SPLabor.
Fonte: Aatoria Própria, 2023.

No forno do tipo túnel, modelo EDG/série FT-HI, caracterizado como horizontal, inclinável, bipartido, com 3 zonas de aquecimento independentes, utilizou uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e atmosfera controlada inerte e fluxo de 400 mL min^{-1} de gás carregador argônio ou nitrogênio. Ambos os sistemas permaneceram por um período de uma hora e resfriado por 24 horas até a atingir a temperatura ambiente, foram utilizados aproximadamente 77g da biomassa tratada, sendo essa dividida em proporções iguais para

serem inseridas no forno túnel, como é apresentado na Figura 9. Os biocarvões obtidos na síntese em forno túnel na presença de gás argônio foram intitulados como BCA, e como BCN para aquele obtido na presença de gás nitrogênio.



Figura 9. Forno túnel do modelo EDG/série FT-HI, com as amostras de biomassa de cana-de-açúcar.

Fonte: Aatoria Própria, 2023.

Após a realização da pirólise, realizou-se a maceração e peneiração (100 mesh) dos materiais, com o intuito de deixar o biocarvão mais homogêneo para a realização dos experimentos de caracterização e estudos de adsorção, como é apresentado nas Figura 10 e Figura 11.



Figura 10. Maceração de biocarvão.

Fonte: Aatoria Própria, 2023.



Figura 11. Biocarvão macerado.

Fonte: Aatoria Própria, 2023.

4.2 Rendimentos

Os biocarvões apresentam rendimentos (%*R*) conforme a síntese realizada em cada atmosfera de pirólise. O rendimento foi obtido através da divisão do valor da massa de biocarvão obtida (*MB*) pela massa de material inicial (*MI*), multiplicando o resultado por 100, segundo a Equação 6:

$$\%R = \frac{MB}{MI} \times 100 \quad (6)$$

4.3 Caracterização dos Biocarvões

Nesta seção serão detalhadas as metodologias utilizadas para as análises de caracterização dos biocarvões obtidos a partir da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar. A realização da caracterização é imprescindível para fornecer informações verídicas do processo estudado, ou seja, todas as caracterizações realizadas foram avaliadas de forma a verificar o potencial dessa matéria-prima em realizar o processo de pirólise.

4.3.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Foram separadas amostras de cada biocarvão BCM, BCA e BCN e foram realizadas as leituras dos espectros no infravermelho, sendo que os espectros foram obtidos na faixa entre 400 e 4000 cm^{-1} em um espectrômetro IRAfinitty⁻¹ no modo de reflexão total atenuada (ATR), localizado no Central de Análise e Prospecção Química do Departamento de Química da UFLA. Cada espectro foi obtido a partir de 32 varreduras da amostra com resolução de 4 cm^{-1} .

4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura MEV

Para avaliação da morfologia da estrutura microscópica dos biocarvões produzidos foi necessário separar uma massa de cada amostra de BCM, BCA e BCN e colocá-las sobre um suporte de alumínio coberto com fitas de carbono dupla fase. Posteriormente elas foram levadas para uma câmara de vácuo para remoção de possíveis impurezas no material que poderiam comprometer a geração de vácuo na câmara de análise do equipamento. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura LEO EVO 40 XVP com sistema EDS, empregando uma tensão de 20 kV, localizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural (LME), situado no Departamento de Fitopatologia da UFLA.

4.3.3 Determinação do ponto de carga zero (PCZ)

Para a determinação do PCZ de cada biocarvão, foram misturados 0,0250 g do material e 25,00 mL de uma solução de NaCl 0,100 mol L⁻¹ com pH inicial previamente determinado. Os valores de pH iniciais investigados foram 3,00; 4,00; 5,00; 7,00; 9,00 e 11,00, que foram obtidos pela adição de solução de HCl (0,1 mol L⁻¹) ou de NaOH (0,1 mol L⁻¹) e utilizando um pHmetro mPA-210 (Tecnoyon), onde cada análise foi realizada em duplicata. Em uma incubadora shaker modelo NT 715 presente no Laboratório de Bioquímica (DQI-UFLA), as amostras contendo as misturas do biocarvão com cada solução de pH ajustado foram agitadas por 24 horas a 120 rpm em temperatura de 25°C. Após a agitação, as amostras foram submetidas a medida do pH final, onde o ponto de carga zero foi determinado pela determinação do intercepto da curva de variação do pH em função do pH inicial com o eixo das abscissas.

4.3.4 Determinação do número de funções ácidas e básicas de superfície

Os números de funções ácidas e básicas dos biocarvões foram determinados por meio da titulação condutimétrica conforme metodologia adaptada, descrita na literatura (RODRÍGUEZ- LAGUNA et al., 2015; PEREIRA et al., 2020). Foi realizada uma padronização utilizando biftalato de potássio como padrão primário e fenolftaleína como indicador ácido-base, além de se utilizar uma solução de NaOH para a padronização da solução de HCl, no qual também utilizou-se a fenolftaleína como indicador ácido-base.

Para se realizar a titulação condutimétrica dos biocarvões BCM, BCN e BCA, foi necessário utilizar uma massa de 0,150 g dos materiais, onde foram misturados com 70,0 mL de uma solução de HCl 0,035 mol L⁻¹ em uma cela encamisada do condutivímetro de modelo CA-151, presente no Laboratório de Bioquímica (DQI-UFLA), o sistema foi mantido em agitação por aproximadamente 1 hora, até o sistema alcançar uma mistura mais homogênea. Ainda em agitação constante e com controle de temperatura de 25°C, foi titulado uma solução de NaOH 0,200 mol L⁻¹ padronizada. Em cada experimento foi utilizado volumes de adições de NaOH específicos, conforme a literatura, no qual se observou criteriosamente as mudanças na curva para definir as modificações dos volumes. Os volumes de equivalência foram determinados para obtenção dos números de funções ácidas e básicas do material. Neste experimento, foi realizada um experimento na ausência de biocarvões (branco).

Para cada biocarvão foi obtida uma curva da condutividade, corrigida em função do volume de NaOH adicionado, em função do volume de solução titulante. A condutividade corrigida ($K_{corrigida}$) foi calculada pela Equação 7, onde K é a condutividade elétrica medida ($\mu\text{S}/\text{cm}$) para cada valor de volume V da solução titulante adicionado ao sistema (mL) e V_i é o volume inicial da solução aquosa de HCl (mL)

$$K_{\text{corrigida}} = K \frac{(V_i - V)}{V} \quad (7)$$

As funções de primeiro grau representando as regiões lineares das curvas de titulação condutimétrica ($K_{\text{corrigida}} \times V_i$) foram determinadas por regressão linear e os valores dos volumes de equivalência foram determinados a partir dos interceptos das funções de primeiro grau representando as regiões de interesse em cada caso, sendo V_0 o volume de equivalência para titulação do branco e V_1 e V_2 , os volumes de equivalência para a titulação na curva obtida na presença do biocarvão, tal que $V_0 < V_1 < V_2$. A diferença entre os volumes de equivalência nas curvas de titulação obtidas na presença e ausência dos biocarvões pode ser usada para calcular o número de funções básicas presentes na superfície dos biocarvões ($n_{\text{funçõesbásicas}}$) conforme apresentado na Equação 8, onde em que $n_{\text{funçõesbásicas}}$ é expresso em mmol/g, C_{NaOH} é a concentração da solução titulante, em mol/L, e m_{bc} é a massa de biocarvão.

$$n_{\text{funçõesbásicas}} = \frac{C_{\text{NaOH}}(V_0 - V_1)}{m_{bc}} \quad (8)$$

Considerando que a região II correspondeu à neutralização de grupos ácidos fracos na superfície do biocarvão, determinou-se o número de funções ácidas presentes na superfície dos biocarvões ($n_{\text{funçõesácidas}}$) usando a Equação 9:

$$n_{\text{funçõesácidas}} = \frac{C_{\text{NaOH}}(V_2 - V_1)}{m_{bc}} \quad (9)$$

4.4 Estudos de adsorção de Mn

4.4.1 Determinação do efeito do pH sobre a capacidade de adsorção do Mn

No experimento da análise do efeito do pH, utilizou-se um pHmetro mPA-210 (TecnoPON), onde foi realizado inicialmente o ajuste do pH de água deionizada em valores de pH pré-definidos, sendo 2, 4, 6 e 8, onde foi utilizada a metodologia adaptada por CASTRO, 2022. Estes ajustes foram feitos com soluções de 0,1 mol L⁻¹ de NaOH L (0,8327g em 200 mL de solução estoque) e HCl (1,6949 mL de HCl em 200 mL de solução estoque) e foram preparados aproximadamente 1 L de cada água ajustada. Soluções estoque de manganês com concentração de 400 mg L⁻¹ (0,1441g de MnCl₂.4H₂O em 100 mL de solução) foram preparadas utilizando as soluções de pH ajustada como solventes.

Em frascos vials com capacidade de 40 mL, foram adicionados uma massa de 0,0200 g de biocarvão, juntamente com 9,50 mL de água deionizada com pH ajustado e 0,50 mL da solução estoque de manganês preparada no mesmo pH correspondente, sendo cada amostra feita em triplicata, para cada biocarvão obtido. Uma amostra referência (branco) foi preparada seguindo o mesmo procedimento, porém na ausência do manganês, com apenas 10,0 mL da água deionizada ajustada e uma massa de 0,0200 g de biocarvão.

As amostras, em cada valor de pH, foram levadas para a incubadora shaker modelo NT 715 presente no Laboratório de Bioquímica (DQI-UFLA), com temperatura controlada de 25,0°C sob agitação constante de 120 rpm, por 24 horas e, após retiradas do banho, elas passaram pelo processo de filtração em papel filtro e foram diluídas com água deionizada no pH correspondente, sendo utilizados 8 mL de água deionizada ajustada no pH para 2 mL da solução sob análise. Foram realizadas as leituras das absorbâncias das amostras em um espectrômetro de absorção atômica por chama, localizado no Laboratório da Foliar (DQI-UFLA), sendo necessário a construção de uma curva de calibração, obtida na faixa de concentração de 0 a 5,0 mg L⁻¹ de Mn²⁺.

A porcentagem de remoção, representada por %R, mostra a capacidade que o adsorvente tem em remover o adsorbato (manganês) da solução, sendo obtida através da Equação 10, onde C_i e C_e são as concentrações iniciais e de equilíbrio em solução, respectivamente, que são proporcionais à absorbância da solução, antes e após a adsorção.

$$\%R = \frac{C_i - C_e}{C_i} * 100 \quad (10)$$

4.4.2 Cinética de Adsorção

Para o estudo da cinética de adsorção foram construídas as curvas de quantidade adsorvida em função do tempo no valor de pH de maior adsorção determinado a partir do estudo do efeito do pH. Para isso foram preparadas soluções de manganês com concentração de 400 mg L⁻¹ (0,1441 g de Mn²⁺ em 100 mL de solução) em água deionizada de pH aproximadamente 5,8.

Para a determinação da quantidade adsorvida de Mn²⁺ em cada biocarvão e em cada intervalo de tempo investigado (qt), foram adicionadas em frascos vials com capacidade de 40 mL, uma massa de 0,0200 g de biocarvão (adsorvente), 9,5 mL de solução estoque de água deionizada e 0,5 mL da solução de manganês, realizando-se o experimento em triplicata, para cada BC obtido. As amostras foram levadas a uma incubadora shaker modelo NT 715 presente

no Laboratório de Bioquímica (DQI-UFLA), com temperatura controlada de 25°C e agitação constante de 120 rpm. Foram realizadas análises de amostras em tempos pré estabelecidos de 30 min; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 16,0 e 24,0h.

Após retiradas do banho, as amostras passaram pelo processo de centrifugação por cerca de 3 min sob agitação constante de 120 rpm, foram coletados os sobrenadantes e foram diluídas com água em pH natural, sendo utilizados 8,00 mL da solução de água deionizada com pH natural mais 2,00 mL da solução de análise. Amostra referência (branco) foi preparada seguindo o mesmo procedimento, porém na ausência do manganês, com apenas 10,00 mL da água deionizada ajustada e a massa de 0,0200 g de biocarvão.

Foram realizadas as leituras das absorbâncias das amostras em um espectrômetro de absorção atômica por chama, localizado no Laboratório da Foliar (DQI-UFLA), sendo necessário a construção de uma curva de calibração, sendo utilizadas as concentrações de: 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 mg L⁻¹ de Mn²⁺.

A quantidade adsorvida q_e de Mn²⁺ no adsorvente em função do tempo t foi obtida pela Equação 11, onde C_i e C_e são, respectivamente, as concentrações inicial e de concentração de equilíbrio em solução, apresentadas em mg L⁻¹, V é o volume de solução, em L, e m é a massa de adsorvente, expressa em g.

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (11)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção são descritos detalhes todos os métodos experimentais realizados, como os equipamentos utilizados descrevendo o procedimento de todos os experimentos. Além disso, é demonstrado como foi realizado o preparo do material e todos os processos envolvidos.

5.1 Rendimentos

Através das metodologias que foram utilizadas, foi possível obter os rendimentos dos biocarvões que são apresentados na Tabela 1 para todos os materiais.

Tabela 1. Rendimento dos biocarvões obtidos em diferentes atmosferas de pirólise.

	Massa no cilindro (g)	Massa BC obtido (g)	Rendimento (%)
MUFLA	86,764	28,875	33,279
ARGÔNIO	51,947	17,608	33,896
NITROGÊNIO	54,734	20,368	37,213

Fonte: Autoria Própria, 2023.

Com base nos valores apresentados na Tabela 1, podemos perceber que o maior rendimento obtido foi no forno tubular com gás inerte de nitrogênio, podendo esse resultado estar relacionada a atmosfera utilizada na síntese. Porém, vale ressaltar que infelizmente não foi possível a realização do experimento em replicatas, por ser um processo lento e utilizar os gases inertes que possuem um custo mais elevado, ou seja, impossibilitando uma análise mais significativa dos resultados quando comparados entre si. Porém mesmo assim, podemos dizer que no processo de pirólise em questão, não se observou grande desprendimento de grupos voláteis, podendo justificar a maior obtenção de massa nesses biocarvões. Podemos aferir que o rendimento obtido durante o processo pirólise para os biocarvões, mostra que as condições de pirólise influenciaram diretamente o rendimento dos BC.

5.2 Caracterização dos Biocarvões

5.2.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia vibracional de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica poderosa de caracterização que é amplamente usada na análise de compostos orgânicos e inorgânicos, onde se baseia nas transições vibracionais das moléculas, que ocorrem quando a molécula absorve radiação infravermelha (MAGNO, 2013). É uma técnica versátil e fundamental para a análise de compostos químicos, permitindo a identificação e caracterização de uma ampla variedade de substâncias com base em suas propriedades de absorção de radiação

infravermelha.

A análise de FTIR é uma ferramenta poderosa para a caracterização de materiais, incluindo biocarvões produzidos em diferentes atmosferas de pirólise. Quando aplicada aos biocarvões, a técnica permite obter informações valiosas sobre os grupos funcionais presentes na superfície desses materiais. A análise dos espectros de FTIR se dá pela interpretação e identificação das bandas de absorção que correspondem a vibrações específicas de grupos funcionais (POLASTRELI, 2019).

Nos biocarvões, alguns grupos funcionais são mais comuns, e podem ser identificados nos materiais obtidos. Os mais comuns encontrados na literatura são os grupos hidroxila (-OH), grupos carbonila (C=O), grupos carbonila (C=O) em cetonas e grupos carbonila (C=O) em ácidos carboxílicos (POLASTRELI, 2019).

Os espectros de FTIR dos biocarvões provenientes do bagaço de cana-de-açúcar obtidos nos fornos mufla e forno tubular com gás de arraste argônio ou nitrogênio, são apresentados na Figura 12, onde podemos observar poucas alterações nas posições das bandas de absorção com a mudança da atmosfera de pirólise (AP).

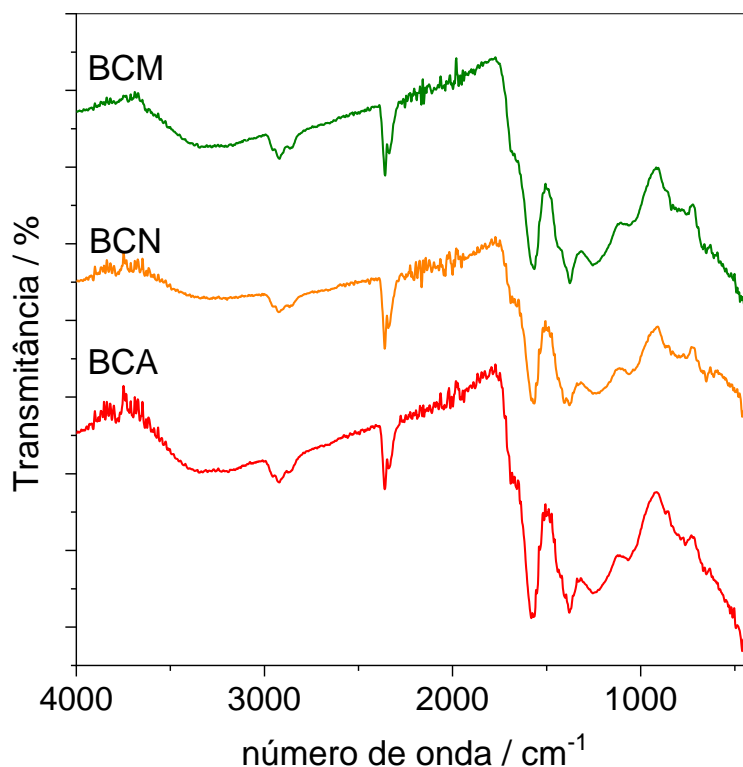


Figura 12. Espectros de FTIR do BCM, BCA e BCN.

Fonte: Autoria Própria, 2023.

Podemos observar bandas em 3270 cm^{-1} (O-H), 1693 cm^{-1} (C=O), 1575 cm^{-1} (C=C aromático ou C=O de cetonas conjugadas ou quinonas), 1066 cm^{-1} (C-O) e 1376 cm^{-1}

(dobramento de C-H) em todos os materiais, confirmando assim que a superfície dos biocarvões são rica em grupos hidroxila, fenólicos, carbonila e alifáticos (ALBALASMEH et al., 2020). Bandas em 1403 cm^{-1} , associadas ao dobramento de C-H), também foram observadas e aumentaram sua intensidade relativa em relação à banda em 1376 cm^{-1} para BCN, sugerindo uma alteração importante na estrutura alifática desse carvão. Provavelmente a manutenção de porções não grafitizadas (com carbonos alifáticos) no BCN é o que explica o maior rendimento obtido para esse biocarvão. Por fim, o material sintetizado no forno mufla na ausência de oxigênio, apresentou uma maior gratificação.

5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os biocarvões obtidos pelo processo de pirólise no forno mufla ou tubular com gás de arraste argônio ou nitrogênio foram submetidas à análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), sendo utilizado um microscópio eletrônico de varredura LEO EVO 40 XVP com sistema EDS, empregando uma tensão de 20 kV. O uso da MEV é uma abordagem comum em ciência de materiais para analisar a morfologia e a composição química de amostras sólidas, incluindo os biocarvões. Os dados obtidos, são cruciais para avaliar a qualidade do produto, entender como ele pode ser aplicado em diferentes contextos e otimizar o processo de produção (COSTA et al., 2015).

O MEV proporciona visualizar aspectos essenciais do material. O principal é a visualização detalhada da morfologia da superfície, o que inclui a observação de poros, textura e outras características da superfície que podem afetar as propriedades do material. Além da morfologia, com o MEV é possível identificar os elementos químicos presentes, além de compreender as propriedades da superfície do material, o que é relevante para processos de adsorção, como a remoção de metais de soluções aquosas.

Os resultados das análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos biocarvões produzidos são apresentados na Figura 13.

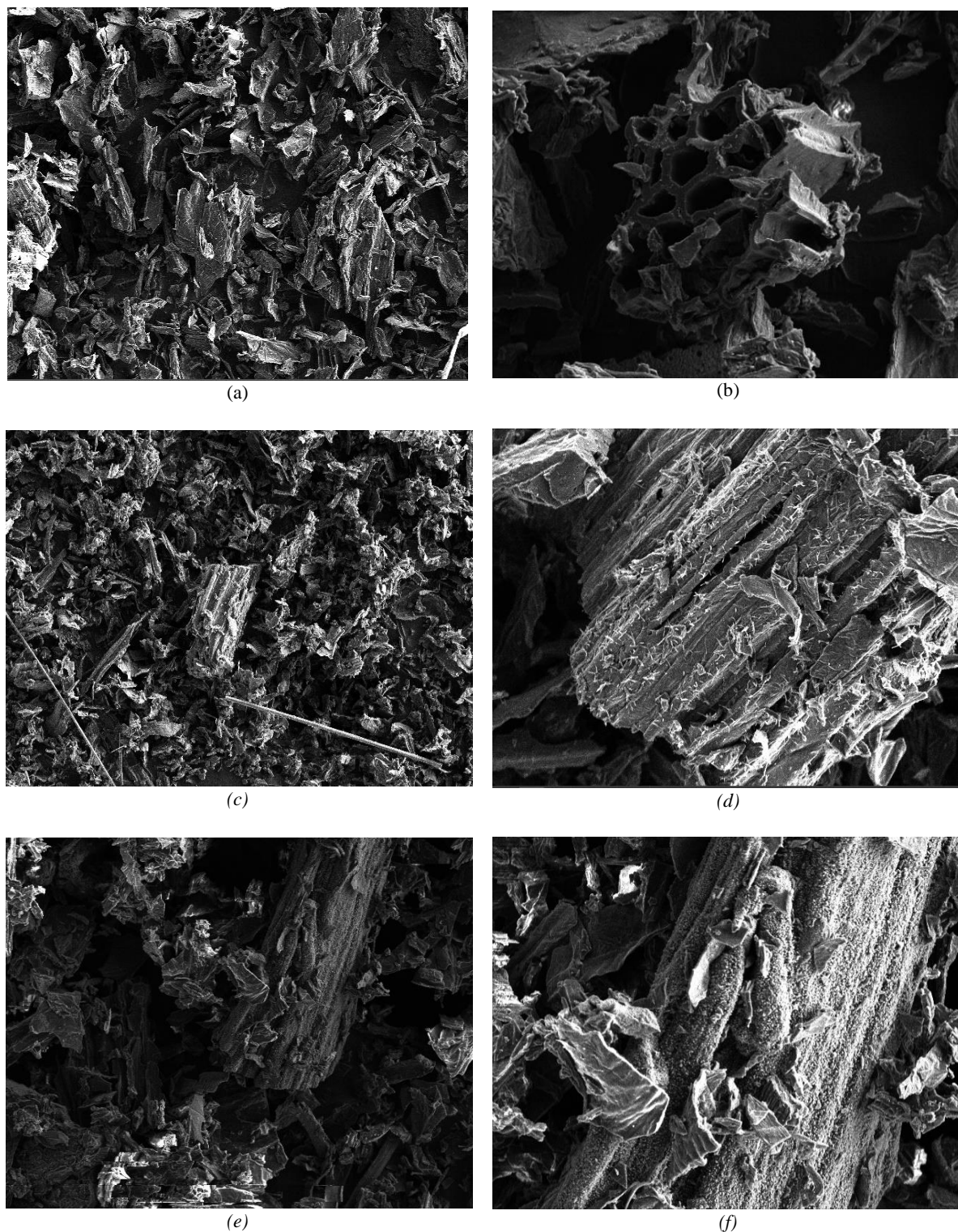


Figura 13. (a) e (b) microscopia de varredura 821x e 6,08kx, respectivamente do BCA; (c) e (d) microscopia de varredura 557x e 3,55kx, respectivamente do BCM; e (e) e (f) microscopia de varredura 1,32kx e 3,43kx do BCN.

Fonte: Autoria Própria, 2023.

Diante da figura apresentada, podemos perceber através das Figuras 13(a) e 13(b), que o material produzido na atmosfera de pirólise de argônio apresenta estrutura rugosa, cheia de

cavidades e possui estruturas na forma de cratera, além dos canais/canaletas que são apresentados em 13(b). É um material que apresentou uma diversidade grande de estruturas em sua superfície, e isso ocorre devido os tipos de estruturas que estão presentes na formação dos biocarvões.

O BCM apresentou na microscopia de varredura, características de superfície muito similares com as encontradas nos BCA, ou seja, algumas crateras e canais longitudinais. Porém o que chama bastante atenção para o MEV deste material são algumas pequenas estruturas na forma de “agulhas” presente na superfície. Essa característica da superfície dos biocarvões obtidos no forno mufla, sobre ausência de oxigênio, pode ser relacionada a precipitação de algum sal sobre a superfície do material.

Por fim, os biocarvões obtidos a partir da atmosfera inerte de nitrogênio (BCN), possuem uma heterogeneidade na sua superfície muito interessante. Eles apresentaram muitos furos, canaletas, crateras, alta rugosidade, além de se perceber a presença predominante de muitos orifícios ao longo da superfície. Mas enfatizamos a presença de muito regiões rugosas, como em 13(f). Essas regiões podem indicar uma condensação de vapores ou do bio-óleo na superfície desses biocarvões, durante o seu processo de pirólise, ou seja, pode explicar o não desprendimento de grupos voláteis durante o processo de pirólise, e com isso, o aumento seu rendimento.

5.2.3 Determinação do ponto de carga zero (PCZ)

O ponto de carga zero (PCZ) é um parâmetro importante na química de superfícies e é relevante não apenas para materiais adsorventes, mas também para uma variedade de materiais sólidos, incluindo minerais, coloides e superfícies de partículas (OLIVEIRA, 2018). Este ponto refere-se ao pH no qual a superfície de um material sólido adquire uma carga elétrica líquida igual a zero.

O conhecimento do ponto de carga zero é fundamental em muitos campos, incluindo a ciência de materiais, geoquímica, química de coloides e adsorção. Portanto, entender o PCZ de um material é importante para controlar processos de adsorção, como a remoção de poluentes de água ou a otimização de reações em superfícies sólidas (POLASTRELI, 2019).

Para a determinação do PCZ determinamos um pH inicial, deixamos agitando a solução na presença do BC e posteriormente se mede novamente o pH final da mistura. Este pH sofre alterações, podendo aumentar ou diminuir. No momento em que acontece a alteração de comportamento é definido o ponto de carga zero.

Com base nisso, obtiveram-se os valores de PCZ para os BCM, BCN e BCA, que foram 9,77; 10,49 e 10,76, respectivamente. Para valores de pH abaixo do PCZ de cada BC, a superfície do adsorvente é positiva, enquanto acima deste valor, é negativa. Estudos de Ahmad et al. (2020), utilizaram diferentes biomassas para a obtenção de biocarvões pirolisados em temperatura de 500 °C, que apresentaram valores de PCZ mais baixos. Diante desses estudos podemos confirmar que o tipo de biomassa utilizada na produção do biocarvão, assim como a temperatura de pirólise, afetam diretamente as propriedades do biocarvão (GUILHEN, 2018). Em relação ao uso da atmosfera de pirólise, percebemos que na presença dos gases inertes ocorreu um aumento do PCZ. Isso pode estar relacionado a alterações nos teores de grupos funcionais presentes nas superfícies dos materiais devido a alterações na atmosfera de pirólise.

5.2.4 Determinação dos números de grupos ácidos e básicos

A titulação condutimétrica é extremamente necessária para o estudo da caracterização dos biocarvões produzidos, pois com ela é possível registrar variações da condutância que ocorrem com as variações das concentrações das espécies iônicas que estão presentes na reação. Com isso, ela pode ser usada para quantificar os grupos ácidos e básicos presente nos biocarvões. Através dos estudos que envolvem a titulação condutimétrica, percebemos que a condutividade elétrica de uma solução é medida em função da quantidade de um reagente (ou titulante) adicionado.

Foi obtido o número de grupos ácidos e básicos na superfície de cada material, além de ser realizado um experimento do *branco* (ou seja, a solução sem a presença dos biocarvões), onde esta apresentou um perfil em forma de "V" com duas regiões lineares, comportamento padrão de uma curva de titulação condutimétrica desse tipo (PEREIRA, 2020). No entanto, quando os biocarvões foram adicionados à solução em diferentes atmosferas de pirólise, as curvas de titulação resultantes apresentaram três regiões lineares. Isso pode indicar que a presença dos biocarvões e a AP influenciam a condutividade da solução de maneira diferente em comparação com a solução sem os biocarvões. As 3 regiões obtidas pela curva da titulação na presença dos biocarvões podem ser definidas como as seguintes: região 1 (reta decrescente correspondente à neutralização do ácido forte), região 2 (primeira reta crescente referente a neutralização dos ácidos fracos) e região 3 (última reta crescente correspondente ao aumento da condutividade devido a ausência de processos de neutralização) (MENDES, D. B. T, 2023), como são apresentadas na Figura 14.

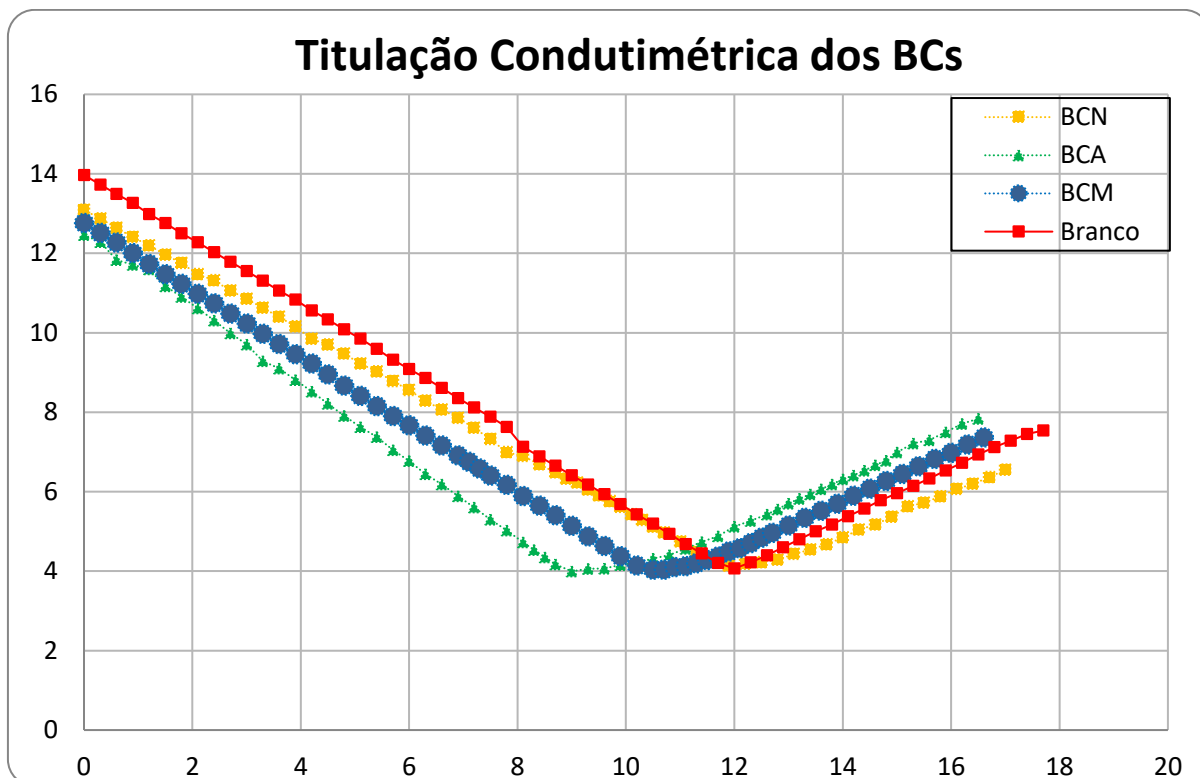


Figura 14. Titulação Condutimétrica dos BC produzidos, BCM, BCN e BCA, e branco.

Fonte: Aatoria Própria, 2023.

A interseção entre as retas que se ajustam aos pontos experimentais determinadas pelas diferentes regiões determina os volumes de equivalência, a partir dos quais pode-se calcular os números de funções ácidas e básicas. As razões para esse comportamento podem ser diversas e podem estar relacionadas às propriedades dos biocarvões, à interação entre os biocarvões e a solução, ou a processos químicos e físicos que ocorrem durante a titulação. Na Tabela 2 são apresentados os números de funções ácidas e básicas para cada biocarvão, calculados a partir dos volumes de equivalência.

Tabela 2 – Número de funções ácidas e básicas dos biocarvões produzidos.

Biocarvão	$n_{funçõesbásicas}$ (mmol/g)	$n_{funçõesácidas}$ (mmol/g)
BCN	0,19	1,62
BCA	4,05	2,62
BCM	2,02	1,99

Fonte: Aatoria Própria, 2023.

A presença dos biocarvões e a AP influenciaram na condutividade da solução de maneira diferente, onde para o BCA podemos observar que houve um maior número de funções básicas. Por outro lado, em relação ao número de funções ácidas, a ordem de aumento foi BCN

< BCM < BCA, sendo que esse resultado corrobora com os dados obtidos de PCZ para os materiais, uma vez que o BCN apresentou um valor de PCZ menor que o BCA.

5.3 Estudos de adsorção de manganês

5.3.1 Determinação do efeito do pH sobre a capacidade de adsorção

O pH é um fator crítico nas caracterizações de processos adsorptivos e desempenha um papel fundamental na determinação das cargas das espécies envolvidas em um processo de adsorção, tanto no adsorvente quanto no adsorvato (NASCIMENTO et al., 2014). Isso ocorre porque o pH afeta a concentração de íons H^+ e OH^- em solução, o que influencia a carga das superfícies do adsorvente e das espécies a serem adsorvidas. Assim, a variação do pH da solução pode influenciar as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato, determinado a quantidade adsorvida. A Figura 15 mostra a porcentagem de remoção (%R) de Mn^{2+} em diferentes valores de pH inicial para os biocarvões obtidos.

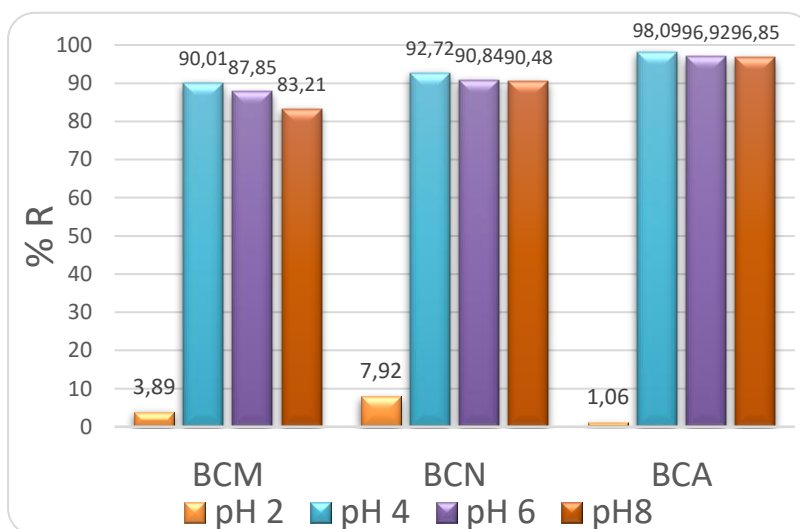


Figura 15. Efeito do pH sobre a performance de adsorção dos BC para Mn^{2+} .

Fonte: Autoria Própria, 2023.

Nota-se que a adsorção do íon Mn^{2+} é baixa em pH 2, mas aumenta abruptamente em pH 4. A partir desse valor, a porcentagem de remoção é pouco afetada pelo aumento do pH. Em pH 2, é esperado que ocorra uma repulsão eletrostática entre as cargas dos materiais, pois o Mn^{2+} e os biocarvões utilizados estão carregados positivamente. Esse efeito é esperado apenas em pH 2, onde a carga positiva do material é capaz de realizar a repulsão eletrostática, evitando a adsorção do manganês. Nesse caso, temos ainda a presença de muito H^+ que compete com os íons de Mn^{2+} pelos sítios de adsorção.

Com o aumento para o pH 4, numa faixa de pH ainda baixa comparada ao PCZ, apesar da possibilidade da repulsão eletrostática, a concentração de H^+ diminui no meio, liberando os sítios de complexação e, conseqüentemente, permitindo que ocorra a adsorção do manganês. A complexação é uma interação química mais intensa que a repulsão eletrostática, o que permite a adsorção do Mn^{2+} . A partir de pH 4, os valores de %R mudaram pouco, comprovando que a competição do Mn^{2+} com íons H^+ pelos sítios de adsorção foram o fator mais importante que desfavoreceu a adsorção em pH mais baixo.

Analisando as diferentes AP utilizadas, obtivemos uma %R maior para o BCA, exceto em pH 2, em que a remoção apresentou valores levemente maiores para o BCN. O BCM apresentou valores de remoção mais baixos nos valores de pH mais altos. Podemos dizer que no BCM não temos a presença de sítios ativos favoráveis e/ou que não estão em quantidades suficientes para adsorver tão efetivamente. O BCA pode até ter apresentados um número menor de sítios ativos disponíveis, porém eles sendo favoráveis, compensam um menor número de sítios e proporcionam uma melhor adsorção nas condições avaliadas. Futuros estudos devem ser realizados (isotermas) para se comprovar a influência que diferentes atmosferas de pirólise podem ter no processo adsorptivo.

Para uma aplicação em remediação ambiental, vale ressaltar que a utilização de pH básico ou ácido deve ser levada em consideração no processo, sendo que é melhor a utilização de um pH neutro para um descarte mais adequado do material.

5.3.2 Cinética de adsorção

O estudo cinético é essencial para entender como a adsorção de substâncias ocorre em um material adsorvente ao longo do tempo e desempenha um papel crítico na caracterização e otimização de processos de adsorção (SILVA, 2018). Ele fornece *insights* valiosos sobre a cinética da adsorção e os mecanismos subjacentes envolvidos. Os dados cinéticos por sua vez, desempenham um papel essencial na modelagem dos processos de adsorção, permitindo a determinação da velocidade de adsorção e dos mecanismos envolvidos. Isso é alcançado por meio da comparação entre os dados experimentais e os resultados calculados a partir de modelos matemáticos, sendo os mais estudados o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, e o pseudo-segunda ordem (GUILHEN, 2018).

Diante disto, determinou-se o tempo de demora que o Mn^{2+} levou para que sua concentração em solução e no biocarvão se apresentasse constante. Com o propósito de avaliar a cinética de adsorção envolvendo as substâncias, analisamos as curvas de quantidade adsorvida em função do tempo, como é apresentado na Figura 16.

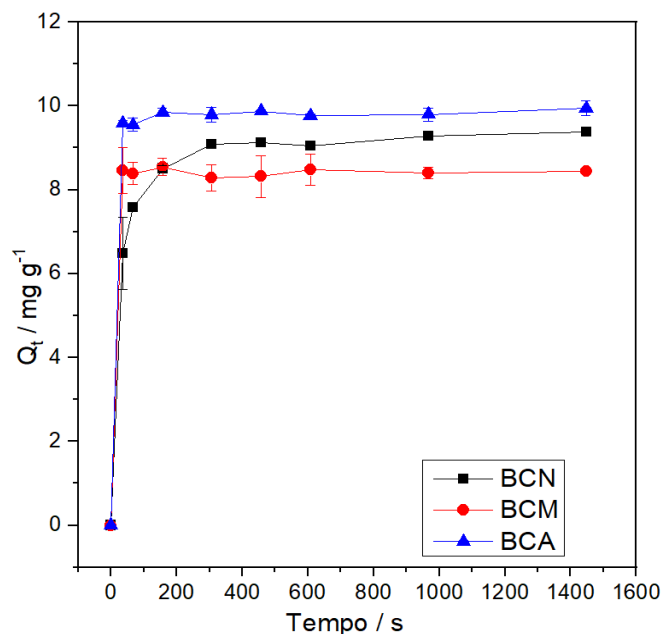


Figura 16. Cinética de adsorção do BCM, BCA e BCN.

Fonte: Autoria Própria, 2023.

Através do gráfico, observamos a variação de quantidade adsorvida do Mn^{2+} em contato com os biocarvões em função do tempo de contato. Através da curva, observamos que a quantidade adsorvida ficou constante à medida que o tempo passa, indicando que o processo de adsorção alcançou a condição de equilíbrio. Para os biocarvões BCM e BCA a cinética de adsorção alcançou o equilíbrio em tempos menores de 30 minutos, enquanto para o BCN demorou um pouco mais para se tornar constante, indicando que o material possui uma taxa de adsorção mais lenta. Percebemos, assim, que a AP utilizada, afeta diretamente na cinética de adsorção, onde o gás modifica a estrutura dos biocarvões, afetando na formação de poros ou até mesmo de filmes líquidos, o que faz com que a difusão do material seja mais lenta, e conseqüentemente, as moléculas tendem a demorar mais para atingir os sítios ativos do material.

Quando o equilíbrio é alcançado rapidamente, isso sugere que os biocarvões são capazes de adsorver Mn^{2+} eficientemente em um curto período de tempo. Isso pode ser uma característica desejável em aplicações práticas, como tratamento de água e remoção de poluentes, onde a eficiência e a velocidade de adsorção são importantes.

A aplicação de modelos cinéticos e estudos em tempos menores podem fornecer informações mais detalhadas sobre a cinética da adsorção e ajudar a otimizar a aplicação prática desses materiais em processos de remoção de Mn^{2+} e outros íons metálicos. Diante disto, o modelo de pseudoprimeira ordem e pseudo-segunda ordem podem ser avaliados na descrição dos dados experimentais (CARVALHO, 2010).

A aplicação dos modelos de cinética pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para o BCM e BCA não foram realizadas, pois não obteve-se uma quantidade de pontos suficientes na região de aumento da quantidade adsorvida. A Figura 17 apresenta as curvas obtidas após a aplicação dos modelos cinéticos PPO e PSO aos dados de cinética.

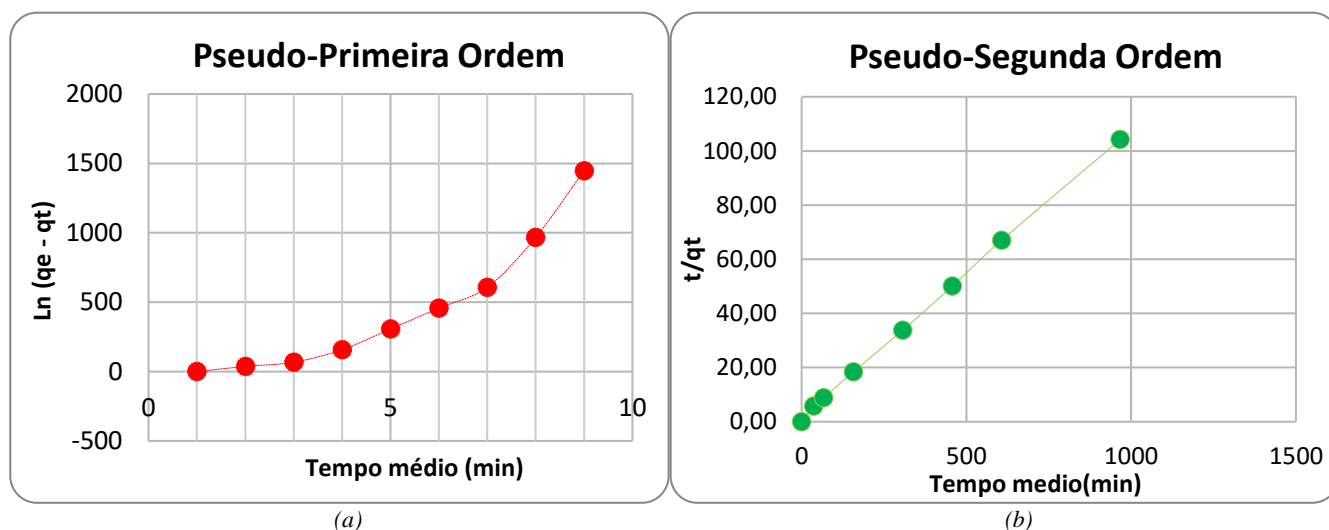


Figura 17. Curva obtidas a partir da aplicação dos modelos cinéticos (a) Pseudo-Primeira Ordem e (b) Pseudo-Segunda Ordem para o BCN.

Fonte: Aatoria Própria, 2023.

Com base nas curvas linearizadas dos modelos, podemos determinar os parâmetros cinéticos, sendo seus valores, juntamente com os valores de q_e determinados experimentalmente apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros cinéticos de Pseudo-Primeira e Pseudo-Segunda Ordem para o BCN.

PPO		PSO	
Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
$q_e \text{ exp (mg g}^{-1}\text{)}$	9,39	$q_e \text{ exp (mg g}^{-1}\text{)}$	9,39
$q_e \text{ teórico (mg g}^{-1}\text{)}$	2,70	$q_e \text{ teórico (mg g}^{-1}\text{)}$	9,35
$K1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	3,87E-03	$K2 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	9,12E-03
R^2	0,7699	R^2	0,9996

Fonte: Aatoria Própria, 2023.

Com base nos resultados apresentados, avaliamos de forma quantitativa os modelos através de comparações dos coeficientes de determinação (R^2). Observa-se que os valores de R^2 para o modelo de cinética pseudo-primeira ordem foram inferiores aos valores obtidos para o modelo pseudo-segunda ordem, o que demonstra que o processo de adsorção se ajusta melhor

ao segundo mecanismo. A escolha pela utilização deste ajuste também é confirmada através de comparações entre os valores de $q_e \text{ exp}$ com os valores de $q_e \text{ teórico}$, sendo que no modelo cinético de pseudo-segunda ordem os valores são muito próximos entre si.

A aplicação do modelo de Weber et al. (1963) comprovou que o mecanismo de difusão intrapartícula não é considerada a única etapa determinante da velocidade e no processo de transferência de massa outros mecanismos devem atuar simultaneamente no controle do processo de adsorção. O modelo de difusão intrapartícula foi verificado através do gráfico de qt vs $t^{1/2}$ apresentado na Figura 18, o qual indica que se o gráfico é linear e passa pela origem o mecanismo de adsorção predominante é o de difusão intrapartícula. O gráfico apresenta duas regiões lineares, sendo as regressões lineares de ambas apresentadas na Tabela 4.

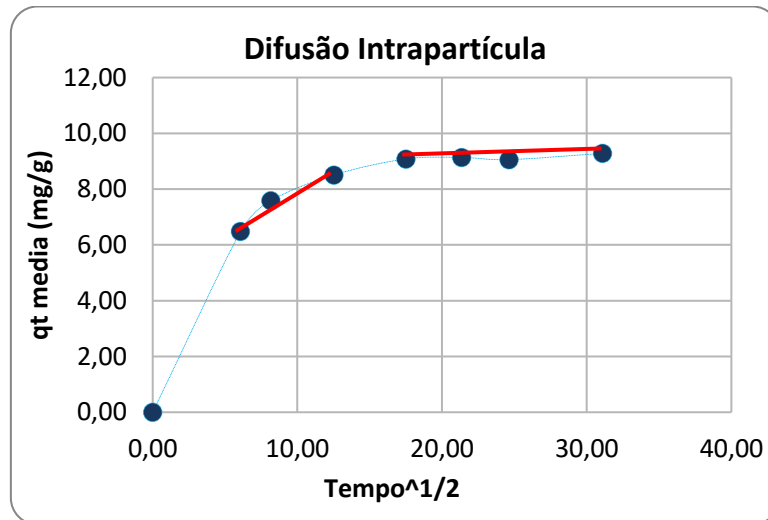


Figura 18. Aplicação do modelo de Difusão intrapartícula para o BCN.
Fonte: Aatoria Própria, 2023.

Tabela 4 – Parâmetros de difusão intra-partícula.

Difusão Intrapartícula		
Parâmetro	L1	L2
C (mg g ⁻¹)	4,86	8,77
k_{dif} (mg g ⁻¹ min ^{-0,5})	2,99E-01	1,35E-02
R	0,9386	0,8336

Fonte: Aatoria Própria, 2023.

O valor de C diferente de zero indica que as retas dos gráficos qt vs $t^{1/2}$ não passaram pela origem para o sistema, indicando que a difusão no filme também atuou no processo de adsorção do BCN.

5.4 Análise de Custos – produção de Biocarvões e uso de N₂ e Ar

Os estudos envolvendo a produção de biocarvões vem atingindo proporções em escala mundial, envolvendo diversas áreas de estudos, como a engenharia química. O tema vem se tornando muito abrangente, de acordo com o WEB OF SCIENCE, nos anos 2000 surgiu o primeiro artigo científico sobre o assunto, e após 23 anos, estamos na margem de 2000 de trabalhos publicados.

A viabilidade econômica do biocarvão é dependente de vários fatores, incluindo o impacto na produtividade da cultura, o custo de produção, o preço da matéria-prima e os custos de transporte para o local de aplicação. Existe uma relação entre o uso de biocarvão e o aumento da produtividade das culturas agrícolas, que é destacada como um fator significativo para a viabilidade econômica do material, sugerindo uma eficácia do biocarvão em melhorar a produtividade, ou seja, se tornando crucial para a avaliação financeira.

Autores como Burns et al. (2014) e Novotny et al. (2015), apresentam projetos onde o uso do biocarvão serão mais rentáveis quando existir um mercado de carbono mais consolidado. Para isso é sugerido uma avaliação econômica do uso do biocarvão como condicionador de solo como um substituto ao calcário, por exemplo. Por outro lado, Blackwell et al. (2010) afirmam que o custo de aplicação e incorporação de biocarvão no solo será rentável até um valor de \$170/ha, proporcionando um aumento de produtividade em torno de 10% durante doze anos. Esse tipo de análise fornece um estudo financeiro para a utilização eficiente do biocarvão na agricultura.

Além disso, ainda se tratando da aplicação em solos, vale destaca os interesses comerciais relacionados à produção e utilização do biocarvão, especialmente devido à associação do biocarvão à "Terra Preta de Índio". Diante disso, o biocarvão, foi incluído no quinto relatório do Intergovernmental Panel on Climate Change como uma potencial nova tecnologia para a mitigação de gases do efeito estufa no setor de Agricultura, Floresta e Uso do Solo. No entanto, ressalta que as evidências que comprovam sua real eficácia ainda são limitadas, conforme o relatório de 2014 do IPCC. Ainda existem muitas incertezas sobre a sua utilização na agricultura, pois a maioria dos trabalhos publicados supervaloriza o potencial do biocarvão, dando menor preferência aos esclarecimentos dos riscos envolvidos do que a sua capacidade de manutenção e melhoria da fertilidade do solo e aumento da produtividade agrícola.

Se tratando do processo de pirólise, este é considerado umas das técnicas de transformação de resíduos em energia sustentável a partir de matéria orgânica, mais eficaz

atualmente. Na 26ª Conferência da ONU sobre Mudança Climática (COP26) foram temas principais o incentivo à geração de energia renovável, como a biomassa, reflexo da crescente preocupação global com a transição para fontes de energia mais sustentáveis.

Atualmente, o Brasil possui uma das matrizes energéticas mais limpas do mundo se tornando um país de referência, com um aumento de 2,3% na participação de renováveis na sua matriz energética em 2020, totalizando 48,4%. Porém, existe uma alta dependência de barragens gerando grandes desafios associados a essa vulnerabilidade. É alta a importância de investimento em fontes alternativas de energia limpa, portanto, investir em projetos de energia renovável é ter a segurança de um setor em expansão no mundo e que será essencial para o desenvolvimento econômico do Brasil nos próximos anos.

Em relação a seu custo como adsorvente, o BC tem recebido atenção significativa devido à sua natureza renovável e sustentável, além de ser frequentemente considerado uma opção mais econômica em comparação com outros adsorventes, como o carvão ativado comercial. Seu custo associado à produção, podem variar dependendo dos métodos de produção, matérias-primas utilizadas, escala de produção e localização geográfica. Além do custo, outros benefícios associados a este material incluem sua capacidade de sequestrar carbono da atmosfera durante o processo de produção, o que contribui para a mitigação das mudanças climáticas.

De acordo com os estudos de Mahdi, Hanandeh et al. (2019), o custo de um biocarvão não modificado, está estimado em uma faixa de cerca de \$0,3 a \$0,5 por quilograma, isso destaca a sua competitividade em termos de custo em comparação com muitos outros adsorventes, incluindo o carvão ativado comercial. Essa faixa de custo sugere que o material pode ser uma opção economicamente atrativa para diversas aplicações. No entanto, é sempre importante considerar outros fatores além do custo inicial, como a capacidade de adsorção, eficácia do adsorvente, a seletividade para determinados contaminantes, a regenerabilidade e a estabilidade do material.

De maneira geral, podemos perceber, que se o biocarvão não modificado manter sua eficácia adsorvente e outros atributos desejáveis enquanto permanece dentro dessa faixa de custo, isso certamente reforça sua posição como uma alternativa sustentável e acessível para aplicações de adsorção.

Vale ressaltar, que é comum que estimativas de custo em estudos laboratoriais sejam aproximadas, uma vez que a produção em escala laboratorial pode diferir significativamente da

produção em larga escala. Ao avaliar essas estimativas de custo, é importante considerar diversos fatores, como os custos de matéria-prima, os custos de produção, os custos energéticos, os custos de mão de obra e outros custos associados ao processo de fabricação do adsorvente. Além disso, a transição da escala laboratorial para a produção em larga escala pode influenciar os custos de maneiras diferentes. Alguns custos podem ser otimizados em produções maiores, enquanto outros podem aumentar. A viabilidade econômica do adsorvente dependerá não apenas do custo absoluto, mas também da eficácia do material em aplicações práticas, da disponibilidade de matéria-prima em larga escala e das condições específicas do mercado.

Diante de tudo isso, percebemos que essas estimativas de custo são um passo inicial importante, mas a viabilidade econômica completa deve ser considerada em um contexto mais amplo, considerando as aplicações específicas e as condições de produção em larga escala.

Em se tratando da modificação utilizada nesse trabalho, temos que a modificação do BC com NaOH contribuiu significativamente para o custo de produção. Considerando um preço médio a granel de NaOH de US\$ 1,24 por quilograma, é possível observar que essa etapa específica do processo gere um impacto considerável nos custos totais de produção. Se comparado o custo final de materiais modificados com NaOH com outros materiais comerciais, como o carvão ativado (com custos na faixa de US\$ 1,8 a 2,8 por quilograma), percebemos que o custo pode influenciar a escolha do adsorvente com base em critérios econômicos. Se tratando do rendimento do material obtido, percebemos que a utilização de diferentes atmosferas de pirólise influenciam diretamente no rendimento, onde percebemos que o rendimento obtido através do forno mufla não é consideravelmente diferente do obtido para a atmosfera de argônio. Além disso, ele foi apenas cerca de 5% menor do que aquele obtido em atmosfera de nitrogênio. Ou seja, do ponto de vista de rendimento não há uma grande diferença na AP utilizada, pois os rendimentos foram próximos. Pensando no custo, não compensa o uso de gases inertes, pois isso inviabiliza o processo devido à elevados gastos.

Além disso, devemos considerar o fato da remoção de manganês dos efluentes aquosos ser diferente conforme o biocarvão utilizado. A legislação do CONAMA Nº 430 DE 13/05/2011, dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, e ela permite um lançamento de efluentes de manganês dissolvido de até 1,0 mg/L, ou seja, devemos considerar se a utilização de biocarvões produzidos em AP mais caras no processo de pirólise, se faz necessário, onde a remoção de baixos teores de manganês pode ser relativamente próxima nos biocarvões obtidos em diferentes atmosferas de pirólise. Diante disso, com os estudos de cinética de adsorção e efeito do pH, percebemos que para a remoção de baixos teores de

manganes, é melhor utilizar o gás de argônio, devido a cinética ser extremamente rápida, e a remoção ser mais favorável com aquilo que a legislação autoriza.

Se o material não é economicamente vantajoso em relação a outros materiais, pode ser necessário explorar alternativas de produção, otimizar processos ou considerar modificações no método de produção para reduzir os custos, como a utilização de diferentes atmosferas de pirólise. Essa análise mais abrangente pode ajudar a encontrar soluções para tornar o biocarvão mais competitivo no mercado, especialmente se suas propriedades oferecerem benefícios específicos para determinadas aplicações.

Diante disso, se faz necessário a possibilidade de agregar valor ao biocarvão, especialmente considerando o seu potencial uso como fertilizante do solo após a adsorção de Mn. A análise custo-benefício que incorpora o valor agrônômico do material pode alterar significativamente a perspectiva econômica do material, como mencionado no estudo de Heinrich et al. (2023). O uso do BC como fertilizante pode proporcionar economias monetárias substanciais, considerando seu preço de mercado no contexto agrícola.

Além disso, a consideração dos benefícios ambientais, como a redução de emissões de gases de efeito estufa (GEE), pode adicionar mais valor aos BC. A possibilidade de certificação de créditos de carbono associados à produção e aplicação de BC, conforme mencionado por Zilberman et al. (2022), destaca um potencial incentivo econômico adicional. Esses aspectos ressaltam a importância de uma abordagem abrangente ao avaliar a viabilidade econômica do biocarvão. A análise custo-benefício que leva em conta não apenas os custos diretos de produção, mas também os benefícios potenciais em termos de valor agrônômico, impactos ambientais e oportunidades de mercado, fornece uma visão mais completa da viabilidade econômica do material em diferentes contextos.

Diante de tudo isso, e com base nos resultados obtidos nesse trabalho, percebemos que é imprescindível analisar se é mais viável utilizar ou não a modificação dos materiais, além do uso de diferentes atmosferas de pirólise para a produção de biocarvões adsorventes, onde a AP com gases mais caros pode não ser necessária.

6 CONCLUSÕES

Este trabalho avaliou a capacidade adsorptiva de biocarvões produzidos a partir do bagaço de cana-de-açúcar para adsorção de Mn^{2+} . Esse estudo é de grande relevância, uma vez que o subprodutos estudado é produzido em alta escala e de fácil obtenção, além do seu descarte ser considerado um grande problema ambiental, onde possui como molécula alvo um metal altamente tóxico, que consiste em um dos metais de maior abrangência nos rejeitos aquosos da mineração.

Estudos de adsorção do Mn^{2+} sobre biocarvões produzidos a partir do subprodutos de bagaço de cana-de-açúcar revelaram diferentes propriedades de acordo com a utilização de diferentes atmosferas de pirólises propostas nesse trabalho em relação à capacidade de adsorção do material, sendo o BCA o material de melhor desempenho de adsorção nas condições avaliadas.

Em se tratando do rendimento obtido pelos biocarvões, percebemos que o maior rendimento foi obtido pelo BCN, onde durante o processo de pirólise não foram observados grande desprendimento de grupos voláteis, o que pode explicar a maior massa de BC obtida. Conclui-se então, que a modificação da atmosfera de pirólise é um fator crucial para determinação de maiores rendimentos.

A partir do estudo da caracterização dos materiais, podemos perceber que a presença de grupos funcionais na superfície dos materiais foi crucial para o processo de adsorção. Esses grupos funcionais interagiram com o Mn^{2+} , facilitando sua adsorção aos biocarvões. A observação de canais porosos na estrutura dos materiais foi significativa, sendo que esses canais porosos interagiram como locais de adsorção, possivelmenet proporcionando uma maior área superficial

Com isso, conclui-se que os biocarvões obtidos a partir de subproduto do bagaço de cana-de-açúcar apresentam bons desempenhos de adsorção nas condições avaliadas, observando-se assim a importância do aprofundamento contínuo de estudo nessa perspectiva com o intuito de se viabilizar estratégias mais eficientes na produção de biocarvões produzidos a partir da biomassa analisada por esse trabalho, além de desenvolvimento de métodos mais sustentáveis para a gestão desses subprodutos.

REFERÊNCIAS

AHMAD, A.; KHAN, N.; GIRI, B.S.; CHOWDHARY, P.; CHATURVEDI, P. **Remoção do corante azul de metileno usando casca de arroz, esterco de vaca e lodo de biochar: caracterização, aplicação e estudos cinéticos.** *Bioresource Technology*, v. 306, p. 123202, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123202>.

ALBALASMEH, A.; GHARAIBEH, M. A.; MOHAWESH, O.; AJLOUNI, M.; QUZAIH, M.; MASAD, M.; HANANDEH, A. **Caracterização e Modelagem de Redes Neurais Artificiais da adsorção de metileno de biochar derivado de resíduos agrícolas: efeito do tipo de biomassa, temperatura de pirólise, tamanho de partícula.** *Journal of Saudi Chemical Society*, v. 24, p. 811-823, 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2020.07.005>.

ASSIS, P. A. D. **Adsorção de metais pesados em solução aquosa e em drenagem ácida de mina utilizando bagaço de cana de açúcar modificado quimicamente.** Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2012. 88 p. Disponível em: <http://www.repositorio.ufop.br/jspui/handle/123456789/2306>.

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

ATSDR. **Agency for toxic substances and disease Registry. Toxicological profile for manganese.** Atlanta; ATSDR, 2000.

BARBOZA, N.R., GUERRA-SÁ, R., LEÃO, V.A. **Mechanisms of manganese bioremediation by microbes: an overview.** *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2016; 91. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jctb.4997>.

BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A.; SOUSA-AGUIAR, E. F.; TAVARES, C. R. G. **Multicomponent ion exchange isotherms in NaX zeolite: evaluation of Cr/Ca/Mg, Cr/Ca/K and Cr/Mg/K systems.** *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. Issue 7, v.83, p.983- 990, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jctb.1903>.

BLACKWELL, P. et al. **Biochar application to soil.** In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Ed.).

Biochar for environmental management: science and technology. London: Earthscan, 2009. p. 207-226. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385538-1.00003-2>.

BURNS, C. et al. **The economics of biochar production: a review.** Nevada: University of Nevada, 2014.

CASTRO, A. E. **Biocarvões obtidos a partir de casca de café para adsorção do corante catiônico pararosanilina.** Monografia para obtenção do título de Química Licenciatura. Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2021.

CASTRO, A. E. **Produção e caracterização de biocarvões obtidos de bagaço de cana-de-açúcar modificado para remoção de manganês de efluentes aquosos.** Qualificação de Mestrado no Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental (PPGEAMB), Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2022.

CARNEIRO, J. S. S.; RIBEIRO, I. C. A.; NARDIS, B. O.; BARBOSA, C. F.; FILHO, J. F. L.; MELO, L. C. A. **Long-term effect of biochar-based fertilizers application in tropical soil: agronomic efficiency and phosphorus availability.** Science of the Total Environment, v. 760, p. 143955, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143955>.

CARPENTER, D. et al. **Biomass feedstocks for renewable fuel production: a review of the impacts of feedstock and pretreatment on the yield and product distribution of fast pyrolysis bio-oils and vapors.** Green Chem., v. 16, n. 2, p. 384–406, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c3gc41631c>.

CARPINÉ, D. **Recuperação do aroma álcool feniletílico por adsorção em batelada e em coluna.** (Mestrado). Tecnologia de Alimentos, UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ, CURITIBA, 2011. 115 p. Disponível em: <http://www.sbicafe.ufv.br/handle/123456789/8649>.

CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. **Adsorção do Corante Reativo Laranja 16 de Soluções Aquosas por Zeólita Sintética.** Química Nova, v. 33, p. 358-363, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000200023>.

CHOY, K. K. H.; MCKAY, G. **Sorption of cadmium, copper, and zinc ions onto bone char**

using Crank diffusion model. Chemosphere. Issue 8, v.60, p.1141-1150, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.12.041>.

CONAB. **Cana de açúcar deve ter aumento de produção na safra 2022-2023.** Disponível em: <https://www.conab.gov.br/ultimas-noticias/4601-cana-de-acucar-deve-ter-aumento-de-producao-na-safra-2022-2023>> Acesso em: 30/10/2023.

COSTA, S. M. et al. **Sugarcane straw and its cellulosic fraction as raw materials for obtainment of textile fibers and other bioproducts.** Polysaccharides: Bioactivity and Biotechnology. p. 513–533, 2015. Disponível em: <https://repositorio.usp.br/item/002723890>.

DEMIRBAŞ, A. **Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals.** Energy Conversion and Management, v. 42, n. 11, p. 1357– 1378, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(00\)00137-0](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(00)00137-0).

KENNEY, K. L. et al. **Understanding biomass feedstock variability.** Biofuels, v. 4, n. 1, p. 111–127, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.4155/bfs.12.83>.

DEMIRBAS, A. **Partly chemical analysis of liquid fraction of flash pyrolysis products from biomass in the presence of sodium carbonate.** Energy Conversion and Management, v. 43, p. 1801–1809, 2002b. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(01\)00137-6](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(01)00137-6).

DENG, H.; LI, Q.; HUANG, M.; LI, A.; ZHANG, J.; LI, Y.; LI, S.; KANG, C.; MO, W. **Removal of Zn(II), Mn(II) and Cu(II) by adsorption onto banana stalk biochar: adsorption process and mechanisms.** Water Science and Technology, v. 82, p. 2962–2974, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.2166/wst.2020.543>.

DRUMMOND, A. R. F.; DRUMMOND, I. W. **Pyrolysis of Sugar Cane Bagasse in a Wire-Mesh Reactor.** Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 35, n. 4, p. 1263–1268, 1996. Disponível em: [doi:10.1021/ie9503914](https://doi.org/10.1021/ie9503914).

DUKU, M. H.; Sai GU, S.; HAGAN, E. B.; **Biochar production potential in Ghana—A review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 15, ed. 8, p. 3539-3551, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.05.010>.

FAO. **FAO Statistics**. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#data>.

FATUCH, J. C. **Determinação de metais no rio Capivari - SP através das técnicas de difusão em filmes finos por gradiente de concentração e de fluorescência de raios X**. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. Campinas, SP [s.n.], 2014. Disponível em: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:170283213>.

FIGUEIREDO, R. S., **Estudos da adsorção de manganês em batelada e coluna de leito fixo utilizando zeólita sintética**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas, Rede Temática em Engenharia de Materiais, 2014. Disponível em: <http://www.repositorio.ufop.br/jspui/handle/123456789/4082>.

FRANCISKI, M. A. **Obtenção e caracterização de carvão ativado a partir de bagaço de malte oriundo de cervejarias para utilização como adsorvente do corante azul de metileno**. Tese (Mestrado), Universidade Federal de Santa Maria, 2018. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/212986>.

GAUTAM, R.K.; SHARMA, S.K.; MAHIYA, S.; CHATTOPADHYAYA, M.C. **Chapter 1 Contamination of Heavy Metals in Aquatic Media: Transport, Toxicity and Technologies for Remediation**. The Royal Society of Chemistry, p.1–24, 2015. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/262047237>.

GHANI, W. A. W. A. K. et al. **Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: Chemical and physical characterization**. *Industrial Crops and Products*, v. 44, p. 18–24, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.10.017>.

GOUVEIA, E. R. et al.. **Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar**. *Química Nova*, v. 32, n. 6, p. 1500–1503, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000600026>.

GOYAL, H. B.; SEAL, D.; SAXENA, R. C. **Bio-fuels from thermochemical conversion of**

renewable resources: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 12, n. 2, p. 504–517, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.07.014>.

GUILHEN, S. N. **Síntese e caracterização de biocarvão obtido a partir do resíduo de coco de macaúba para remoção de urânio de soluções aquosas.** Tese (Doutorado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.11606/T.85.2018.tde-13092018-144036>.

GUIMARÃES, D. **Tratamento de efluentes ricos em sulfato por adsorção em resinas de troca iônica.** (Mestrado). Engenharia de Materiais, UFOP, Ouro Preto - MG, 2010. 173 p. Disponível em: <http://www.repositorio.ufop.br/jspui/handle/123456789/2992>.

HAMMO, M. M.; AKAR, T.; SAYIN, F.; CELIK, S.; AKAR, S. **Efficacy of green waste-derived biochar for lead removal from aqueous systems: Characterization, equilibrium, kinetic and application.** *Journal of Environmental Management*, v. 289, p. 112490, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112490>.

HEINRICH, T., PARK, H., OROZCO, R., DING, Z., ÁLVAREZ-LÓPEZ, V., MOSQUERA-LOSADA, M. R., STEINBEIS, L., HOFFMANN, T., **"Biochar production from late-harvest grass – Challenges and potential for farm-scale implementation"**. *Sustainable Production and Consumption* 37: 256-267, 2023. ISSN 2352-5509, Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.spc.2023.02.019>.

HO, Y. S.; MCKAY, G. **Sorption of dye from aqueous solution by peat.** *Chemical Engineering Journal*, v. 70, p. 115-124, 1998. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0923-0467\(98\)00076-1](https://doi.org/10.1016/S0923-0467(98)00076-1).

HUANG, W.-H., D.-J. Lee, C. Huang (2021). **"Modification on biochars for applications: A research update"** *Bioresource Technology* 319: 124100. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124100>.

IDREES, M.; BATOOL, S.; ULLAH, H.; HUSSAIN, Q.; AL-WABEL, M. I.; AHMAD, M.; HUSSAIN, A.; RIAZ, M.; OK, Y. S.; KONG, J. **Adsorption and thermodynamic mechanisms of manganese removal from aqueous media by biowaste-derived biochars.**

Journal of Molecular Liquids, v. 266, p. 373-380, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2018.06.049>.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. **Summary for Policymakers**. In: INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. Climate Change 2014: mitigation of climate change. Cambridge: Cambridge University Press, 2014. 2108 p. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/report/ar5/wg3/>.

LAXEN, D. P. H.; DAVISON, W.; WOOF, C. **Manganese chemistry in rivers and streams**. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Issue 10, v.48, p.2107-2111, 1984. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90390-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90390-9).

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. **A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon**. Chemical Engineering Research and Design, Institution of Chemical Engineers, v. 109, p. 495–504, 5 2016. ISSN 02638762. Citado 3 vezes nas páginas 16, 18 e 23. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.02.006>.

LEBRUN, M.; MACRI, C.; MIARD, F.; HATTAB-HAMBLI, N.; MOTELICA-HEINO, M.; MORABITO, D.; BOURGERIE, S., **Effect of biochar amendments on As and Pb mobility and phytoavailability in contaminated mine technosols phytoremediated by Salix**. Journal of Geochemical Exploration, part B, v. 182, p. 149–156, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.11.016>.

LE COUTEUR, P. e BURRESON, J. **Os botões de Napoleão: as 17 moléculas que mudaram a história**. Trad. M.L.X.A. Borges, Rio de Janeiro: Jorge Zahar, 2006.

LI, S.; HARRIS, S.; ANANDHI, A.; CHEN, G.; **Predicting biochar properties and functions based on feedstock and pyrolysis temperature: A review and data syntheses** Journal of Cleaner Production, v. 215, p. 890-902, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.106>.

LIN, B.-J.; CHEN, W.-H. **Sugarcane Bagasse Pyrolysis in a Carbon Dioxide Atmosphere with Conventional and Microwave-Assisted Heating**. Frontiers in Energy Research, v. 3,

2015. Disponível em: <https://doi.org/10.3389/fenrg.2015.00004>.

LIU, C. et al. **Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass: Critical role of zeolite catalysts.** Chem. Soc. Rev., v. 43, n. 22, p. 7594–7623, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110707>.

KENNEY, K. L. et al. **Understanding biomass feedstock variability.** Biofuels, v. 4, n. 1, p. 111–127, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.4155/bfs.12.83>.

KUMAR, P.S.; GAYATHRI, R.; RATHI, B. S. **A review on adsorptive separation of toxic metals from aquatic system using biochar produced from agro-waste.** Chemosphere, v. 285, p. 131438, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131438>.

KWON, G.; BHATNAGAR, A.; WANG, H.; KWON, E.E.; SONG, H. **A Review of Recent Advancements in Utilization of Biomass and Industrial Wastes into Engineered Biochar.** Journal of Hazardous Materials, v. 400, p. 123242, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123242>.

MAGNO, L. N. **Látex de mangabeira para aplicações biomédicas e tecnológicas.** Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Goiás, 2013. Disponível em: <http://repositorio.bc.ufg.br/tede/handle/tede/6169>.

MAHDI, Z., A. E. HANANDEH, Q. J. YU., **"Preparation, characterization and application of surface modified biochar from date seed for improved lead, copper, and nickel removal from aqueous solutions."** Journal of Environmental Chemical Engineering 7: 103379, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103379>.

MARTINS, I. Manganês. In: AZEVEDO, F.A. de; CHOSIN, A.A. da M. **Gerenciamento de toxicidade.** São Paulo: Atheneu, 2003. Disponível em: <https://jornalismsocioambiental.files.wordpress.com/2021/01/ecotoxicologia-do-manganes-e-seus-compostos.pdf>.

McCABE, W. L. M.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Operaciones Unitarias en Ingenieria Quimica: Edigrafos, S.A. Spain, 1998.**

MENDES, D. B. T., **Caracterização e avaliação do potencial adsorptivo de biocarvões produzidos a partir de bagaço de malte cervejeiro**. 2023. 96 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2023. Disponível em: <http://www.repositorio.ufop.br/jspui/handle/123456789/17577>.

MENDES, F. L. et al. **Catalytic pyrolysis of sugarcane bagasse and pinewood in a pilot scale unit**. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 122, p. 395–404, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.08.001>.

MIRANDA, N. T., **Investigação das condições operacionais para produção de bio-óleo e biochar a partir de bagaço de cana-de-açúcar por meio de simulação e aplicação em planta piloto**. / Nahieh Toscano Miranda. – Campinas, SP : [s.n.], 2018. Disponível em: <https://repositorio.unicamp.br/acervo/detalhe/1062947>.

MORAIS, L. C. et al. **Pyrolysis and combustion of sugarcane bagasse**. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 129, n. 3, p. 1813–1822, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6329-x>.

NAIK, S. N. et al. **Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, n. 2, p. 578–597, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.003>.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 1ª ed., Fortaleza, 2014. Disponível em: <http://repositorio.ufc.br/handle/riufc/53271>.

NOVOTNY, E. H.; MAIA, C. M. B. F.; CARVALHO, M. T. M.; MADARI, B. E. **Biochar: pyrogenic carbon for agricultural use - a critical review**. *R. Bras. Ci. Solo*, v. 39, p. 321-344, 2015. Disponível em: scielo.br/j/rbcs/a/48TVdxcrPntYWZhXyPt9MKS/?format=pdf.

OGINNI, O.; SINGH, K. **Influence of high carbonization temperatures on microstructural and physicochemical characteristics of herbaceous biomass derived biochars**. *Engineering*, v. 8, p. 104169, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104169>.

OLIVEIRA, Y. R. **Estudo da adsorção de Cu (II) utilizando biocarvões de palha de café conilon**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Espírito Santo, 2018. Disponível em: <http://repositorio.ufes.br/handle/10/10203>.

PEREIRA, A. et al. **Celulose aminada como adsorvente versátil para remoção em batelada de As(V) e Cu(II) de soluções aquosas mono e multicomponentes**. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 576, p.158-175, mai. 2020.

POLASTRELI, D. L., **Caracterização química de biocarvão proveniente da casca de eucalipto da espécie “Eucalyptus grandis” em diferentes condições de pirólise**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Espírito Santo, 2019. Disponível em: <http://repositorio.ufes.br/handle/10/11135>.

PÜTÜN, A. E.; APAYDIN, E.; PUTUN, E., **Rice straw as bio-oil source via pyrolysis and ateam pyrolysis**, *Energy*, v. 29, p. 2171 -2180, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2004.03.020>.

QIU H, Lv L, PAN BC, ZHANG QJ, ZHANG WM, ZHANG QX. **Critical review in adsorption kinetic models**. *Journal of Zhejiang University - Science A*. 2009;10(5):716-24. Disponível em: <https://doi.org/10.1631/jzus.A0820524>.

RAMOS, M.H.C. **Remoção de cor, ferro e manganês de águas com matéria orgânica dissolvida por pré-oxidação com dióxido de cloro, coagulação e filtração**. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Ribeirão Preto, 2010. Disponível em: <https://www.unaerp.br/documentos/585-marcos-henrique-centurione-ramos/file>.

REYNOLDS, T. D.; RICHARDS, P. A. **Unit operations and processes in environmental engineering**. 2ª Edição. Boston: PWS Publishing Company, 1995. Disponível em: <https://buscaintegrada.ufrj.br/Record/aleph-UFR01-000765981/Details>.

ROCHA, E. P. A. et al. **Kinetics of pyrolysis of some biomasses widely available in Brazil**. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 130, n. 3, p. 1445–1454, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6138-2>

ROCHA, O. R. S.; NASCIMENTO, G. E.; CAMPOS, N. F.; SILVA, V. L.; DUARTE, M. M. M. B. **Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R**. Química Nova, v. 35, p. 1369-1374, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000700016>.

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

SABER, M.; NAKHSHINIEV, B.; YOSHIKAWA, K. **A review of production and upgrading of algal bio-oil**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 58, p. 306 918–930, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.342>.

SILVA, L. F. V. **Biocarvão da palha do fruto do cafeeiro na remediação do solo e na complementação de substratos**. Trabalho de Conclusão de curso, Universidade Federal de Uberlândia, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/21867>.

SILVA, A. S. et al. **Major improvement in the rate and yield of enzymatic saccharification of sugarcane bagasse via pretreatment with the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ([Emim] [Ac])**. Bioresource Technology, v. 102, n. 22, p. 10505–10509, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.08.085>.

UNICA - **União da Indústria de Cana-de-Açúcar**. Disponível em: <www.unica.com.br>.

VADIVELAN, V.; KUMAR, K. V. **Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 286, p. 90-100, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.007>.

WEB OF SCIENCE. **“Biochar”**. 2017. Disponível em: <https://www.webofknowledge.com/>.

WEBER, W. J., MORRIS, J. C., 1963. **Kinetics of adsorption on carbon from solution**. Journal of Sanitary Engineering, Division ASCE. 89, 31 – 60. Disponível em: <https://doi.org/10.1061/JSEDAI.0000430>.

ZILBERMAN, D., LAIRD, D., RAINEY, C., JIE, C., KAHN, G., **Cadeia de fornecimento de biochar e desafios para comercialização.** GCB-BIOENERGY, Bioproduct for a sustainable bioeconomy. Volume 15 , Edição 1, Páginas 7-23, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/gcbb.12952>.

ZHENG, Y., ZIMMERMAN, A.R., GAO, B., 2020. **Comparative investigation of characteristics and phosphate removal by engineered biochars with different loadings of magnesium, aluminum, or iron.** Sci. Total Environ. 747, 141277. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020>.

ZHAO, L.; Cao, X.; Mašek, O.; Zimmerman, A. (2013). **Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures.** Journal of Hazardous Materials, 256-257, 1-9. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.04.015>.