



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E BIOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



KEIROM OSMANY NÁJERA NAVARRO

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE Cd(II) E Ni(II) EM BIOCARVÕES
PRODUZIDOS A PARTIR DE CASCA DE CAFÉ**

Ouro Preto/MG

Junho de 2021



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal de Ouro Preto
Instituto de Ciências Exatas e Biológicas
Programa de Pós-Graduação em Química



ESTUDO DA ADSORÇÃO DE CD(II) E NI(II) EM BIOCÁRVÕES PRODUZIDOS A PARTIR DE CASCA DE CAFÉ

Autor: **Keirom Osmany Nájera Navarro**

Orientador: **Prof. Dr. Gabriel Max Dias Ferreira**

Coorientador: **Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Ouro Preto, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração:

Físico-química

Ouro Preto/MG

Junho de 2021

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

N322e Navarro, Keirom Osmany Najera .
Estudo da adsorção de Cd(II) e Ni(II) em biocarvões produzidos a partir de casca de café. [manuscrito] / Keirom Osmany Najera Navarro. - 2021.

69 f.: il.: color., gráf., tab..

Orientador: Prof. Dr. Gabriel Max Dias Ferreira .

Coorientador: Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira.

Dissertação (Mestrado Acadêmico). Universidade Federal de Ouro Preto. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Química.

Área de Concentração: Físico Química.

1. Íons metálicos. 2. Café. 3. Adsorção. I. Ferreira, Guilherme Max Dias. II. Ferreira , Gabriel Max Dias. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU 542.8

Bibliotecário(a) Responsável: Celina Brasil Luiz - CRB6-1589



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
REITORIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E BIOLÓGICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



FOLHA DE APROVAÇÃO

Keirom Osmany Nájera Navarro

Estudo da adsorção de Cd(II) e Ni(II) em biocarvões produzidos a partir de casca de café

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de mestre

Aprovada em 23 de junho de 2021

Membros da banca

Dr. Gabriel Max Dias Ferreira - Orientador - Universidade Federal de Ouro Preto
Dr.^a Renata Pereira Lopes Moreira - Universidade Federal de Viçosa
Dr. Laurent Frédéric Gil - Universidade Federal de Ouro Preto

Gabriel Max Dias Ferreira, orientador do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito no Repositório Institucional da UFOP em 15/09/2021



Documento assinado eletronicamente por **Gabriel Max Dias Ferreira, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 16/09/2021, às 21:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0221540** e o código CRC **92BE93DB**.

AGRADECIMENTOS

A realização do presente trabalho foi possível devido ao grande empenho, perseverança, teimosia e apoio de muitas pessoas que contribuíram direta ou indiretamente durante o tempo do mestrado.

Agradeço primeiramente a Deus por permitir-me tonar mestre.

À Universidade Federal de Ouro Preto e ao Programa de Pós-Graduação em Química pela oportunidade.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Código de Financiamento 001), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), pelo apoio financeiro. À Universidade Federal de Ouro Preto pela bolsa de estudos.

Continuo por expressar um especial agradecimento ao professor Gabriel Max por todo seu excelente trabalho de orientação e supervisão deste trabalho, assim como pela amizade, apoio e compressão ao longo desta viagem, suas excelentes qualidades pedagógicas e atitudes científicas facilitaram todo este processo.

Também um enorme agradecimento ao meu coorientador professor Guilherme Max, por suas inúmeras sugestões e apoio que me forneceu acerca de muitos aspectos para proceder no trabalho. Assim como à professora Aparecida, outra grande profissional que tive o prazer de ser parte dos seus colaboradores, obrigado pela disposição permanente para ajudar na correta realização dos experimentos.

À professora Jenaina e ao estudante Romão, da UFLA, pelo suporte na produção e fornecimento dos biocarvões utilizados nesse trabalho.

Ao Daniel, pela ajuda com as análises de área superficial.

Aos professores do PPGQUIM, especialmente os professores Humberto, Jason e Marcelo.

À UFOP, instituição que me aconchegou desde meu primeiro até o último dia no Brasil.

Aos colegas do Laboratório de Físico-Química e Química Ambiental, pela sua amizade e apoio neste processo, desejo todo o sucesso do mundo para vocês.

Aos meus pais que foram as pessoas que me ensinaram a sonhar e nunca deixar de fazê-lo.

À minha família que nunca deixou de apoiar-me e animar-me nem por um segundo, mesmo na distância, sem vocês nada disto seria possível.

À família provisional que Ouro Preto me brindou pela sua amizade e simpatia, Melany, Matheus, Yesser, Jorge, Charmante, Betania, Thays, entre outros que posso ter me esquecido.

Aos laboratórios parceiros que contribuíram na realização deste trabalho, especialmente ao Laboratório de Biohidrometalurgia e Tratamento de Efluentes (UFOP), pelas análises de ICP; ao Laboratório de Fornos e Amostras do Departamento de Física e à Central de Análise e Prospecção Química (CAPQ) do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras (UFLA), pela produção dos biocarvões e realização das medidas de FTIR.

“Believe you can and you're halfway there”

- Theodore Roosevelt

“Trabajar duro, multiplicarse y esperar el tiempo indicado es el secreto para conquistar grandes logros en la vida”

-Santos Nájera

Dedico este trabajo especialmente a mi papá, Santos Nájera; un gran hombre, un gran amigo, un gran ejemplo, juntos conquistamos otro logro más. A mi mamá Daisy Navarro y a mis hermanos Keidy y Kevin, que aún en la distancia, nunca dejé de sentir su amor, cariño y apoyo incondicional.

RESUMO

Estudo da adsorção de Cd(II) e Ni(II) em biocarvões produzidos a partir de casca de café

As intensas atividades antropogênicas, especialmente aquelas associadas aos processos de mineração, têm intensificado os problemas com relação à presença de metais tóxicos no ambiente. Nesse contexto, a adsorção utilizando biocarvões tem sido proposta como tecnologia inovadora para a remoção desses contaminantes de diferentes matrizes ambientais. Neste trabalho foi estudada a adsorção de íons Cd(II) e Ni(II) em biocarvões produzidos a partir de casca de café em temperaturas finais de pirólise de 400, 500, 750 e 900 °C, designados BC400, BC500, BC750 e BC900, respectivamente. Os biocarvões foram caracterizados por meio de análises de ponto de carga zero (PCZ), FTIR, área superficial específica e número de grupos ácidos e básicos. As propriedades dos biocarvões foram relacionadas com suas capacidades de adsorção para os íons avaliados. Os efeitos da temperatura de pirólise, do pH da solução e da concentração inicial de adsorvato sobre a quantidade de íons metálicos adsorvida foram investigados. Isotermas de adsorção foram analisadas usando os modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich. O aumento da temperatura de pirólise do biocarvão levou a um aumento na sua área superficial específica e promoveu a perda de grupos funcionais ácidos e básicos na sua superfície. Análise de FTIR indicou a presença de grupos –OH, –COOH e –SO₃H na superfície da casca de café *in natura*, bem como uma perda crescente desses grupos nos biocarvões com o aumento da temperatura de pirólise. Biocarvões com temperaturas de pirólise menores e pH da solução mais elevado promoveram maiores quantidades adsorvidas dos metais, associado principalmente à interações eletrostáticas atrativas entre sítios de carga negativa na superfície do biocarvão e os metais de carga positiva. As quantidades máximas de adsorção foram obtidas para o BC400 em pH 5,0, com quantidades adsorvidas de 33,03 e 25,48 mg/g para Cd(II) e Ni(II), respectivamente. O modelo de Freundlich se ajustou melhor à maioria das isotermas, sugerindo que os sítios de adsorção na superfície dos biocarvões são distintos. Além de enfatizar o potencial de biocarvões de casca de café como potenciais adsorventes para a remoção de metais de matrizes aquosas, nossos resultados alimentam uma base de dados importantes para compreensão do

comportamento de adsorção de solutos diversos sobre biocarvões, os quais fundamentam a aplicação destes materiais em diferentes áreas.

Palavras-chave: biocarvão, íons metálicos, casca de café, adsorção, remediação.

ABSTRACT

Study of adsorption of Cd(II) and Ni(II) on biochars produced from coffee husk

The intense anthropogenic activities, especially those associated with mining processes, have intensified the problems related to the presence of toxic metals in the environment. In this context, adsorption using biochars has been shown as an innovative technology for the removal of those contaminants from different environmental matrices. In this work was studied the adsorption of Cd(II) and Ni(II) on biochars produced from coffee husk at pyrolysis temperatures of 400, 500, 750, and 900 ° C, named as BC400, BC500, BC750, and BC900, respectively. The biochars were characterized by means of analysis of point of charge zero (PCZ), FTIR, specific surface area, and number of acidic and basic groups and the properties of the adsorbents were related to their adsorption capacities for the evaluated metal ions. The effects of pyrolysis temperature, pH of the solution, and initial concentration of adsorbate on the quantity of metal ion adsorbed were investigated. The adsorption isotherms were analyzed using the Langmuir, Freundlich, and Dubinin-Radushkevich models. The pyrolysis temperature increase of the biochar led to an increase in its specific surface area and promoted the loss of acidic and basic functional groups on the surface of the adsorbent. Results of FTIR indicated the presence of –OH, –COOH, and –SO₃H groups on the surface of the coffee husk *in nature*, as well as the loss of these groups as the pyrolysis temperature increased. A decrease in the temperature of the pyrolysis of the biochar and the increase of the pH of the solution promoted an increase in the adsorbed amount of both metals, which was mainly associated with the presence of attractive electrostatic interactions between negatively charged functional groups on the surface of the biochars and positively charged metal ions. The maximum adsorption amounts were obtained for BC400 at pH 5.0, with values of 33.03 e 25.48 mg/g for Cd(II) and Ni(II), respectively. The Freundlich model presented the best fit to the most of the isotherms, suggesting that the adsorption sites on the biochars surface are different. Besides emphasizing the potential of coffee husk biochars as adsorbent potentials for the removal of metal ions from aqueous matrices, our results feed a base of fundamental data to understanding the adsorption behavior of various solutes on biochars, which is essential to the application of these materials in different areas.

Keywords: biochar, metal ion, coffee husk, adsorption, remediation.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** (a) Representação da região da interface em um sistema formado pelas fases α e β . (b) Perfil da variação da concentração de um soluto i ao longo do eixo z perpendicular à região de contato entre as fases. 12
- Figura 2.** ΔpH ($\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$) versus $\text{pH}_{\text{inicial}}$ para determinação do ponto de carga zero dos biocarvões BC900, BC750, BC500 e BC400..... 34
- Figura 3.** Espectros de infravermelho para casca de café *in natura*, BC400, BC500, BC750 e BC900..... 36
- Figura 4.** Curvas de titulação condutimétrica para a titulação de NaOH 0,1669 mol/L sobre 300 mL de HCl 0,00814 mol/L, na ausência (experimento controle) e na presença de $0,1000 \pm 0,0010$ g de BC400, a 25,0 °C. 38
- Figura 5.** Curvas de titulação condutimétrica para a titulação de NaOH 0,1669 mol/L sobre 300 mL de HCl 0,00814 mol/L, na ausência (experimento controle) e na presença de $0,1000 \pm 0,0010$ g de BC500, a 25,0 °C. 39
- Figura 6.** Curvas de titulação condutimétrica para a titulação de NaOH 0,1669 mol/L sobre 300 mL de HCl 0,00814 mol/L, na ausência (experimento controle) e na presença de $0,1000 \pm 0,0010$ g de BC750, a 25,0 °C. 39
- Figura 7.** Curvas de titulação condutimétrica para a titulação de NaOH 0,1669 mol/L sobre 300 mL de HCl 0,00814 mol/L, na ausência (experimento controle) e na presença de $0,1000 \pm 0,0010$ g de BC900, a 25,0 °C. 40
- Figura 8.** Figura 4 ampliada na região em torno do mínimo das curvas, destacando as três regiões distintas na curva de titulação condutimétrica na presença do biocarvão BC400..... 41
- Figura 9.** Capacidades de adsorção de BC400 para Ni(II) e Cd(II) em função do pH. Condições: 25,0 °C; 150 rpm; 24 h; $C_0 = 100$ mg/L; 2,0 g/L de adsorvente. 44
- Figura 10.** Efeito da temperatura de pirólise sobre a capacidade de adsorção de biocarvões obtidos a partir de casca de café. Condições: 25,0 °C; 150 rpm; pH 5,0; 24 h; $C_0 = 100$ mg/L; 2,0 g/L de adsorvente..... 45
- Figura 11.** Isotermas de adsorção para Ni(II) e Cd(II) nos biocarvões BC400 e BC500. Condições: 25,0 °C; 150 rpm; pH 5,0; 24 h; 2,0 g/L de adsorvente..... 47
- Figura 12.** Ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich e D-R aos dados experimentais obtidos para adsorção de cádmio em BC500 e BC400, a 25,0 °C e pH 5,0. 48

Figura 13. Ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich e D-R aos dados experimentais obtidos para adsorção de níquel em BC500 e BC400, a 25,0 °C e pH 5,0.	48
Figura 14. Espectros de FTIR de BC400 saturado com Cd(II) (BC400 Cd) ou Ni(II) (BC400 Ni). Condições de saturação foram as seguintes: concentração inicial de íon metálico no sobrenadante igual a 200 mg/L, preparado em solução tampão pH 5,0; agitação por 24 h a 150 rpm, 25,0 °C.	50
Figura 15. Espectros de FTIR de BC500 saturado com Cd(II) (BC500 Cd) ou Ni(II) (BC500 Ni). Condições de saturação foram as seguintes: concentração inicial de íon metálico no sobrenadante igual a 200 mg/L, preparado em solução tampão pH 5,0; agitação por 24 h a 150 rpm, a 25,0 °C.	51
Figura A1. Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ a 77 K para o BC400.	65
Figura A2. Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ a 77 K para o BC500.	66
Figura A3. Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ a 77 K para o BC750.	66
Figura A4. Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ a 77 K para o BC900.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Aplicações de biocarvões em diferentes áreas do conhecimento. _____	6
Tabela 2. Resíduos gerados nas diferentes etapas de processamento de café. _____	8
Tabela 3. Principais indústrias que empregam metais tóxicos. _____	19
Tabela 4. Parâmetros de concentração máxima de alguns íons de metais e metaloides em efluentes. _____	19
Tabela 5. Estudos de adsorção de diferentes íons metálicos sobre biocarvões produzidos em diferentes condições. _____	21
Tabela 6. Fórmula química, pureza e fornecedores dos reagentes utilizados. _____	28
Tabela 7. Valores de área superficial específica dos biocarvões. _____	33
Tabela 8. Valores de ponto de carga zero para os diferentes biocarvões estudados. _	35
Tabela 9. Parâmetros obtidos a partir dos ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich e D-R aos dados das isotermas de adsorção de Cd(II) e Ni(II) sobre BC400 e BC500, a 25,0 °C e pH 5,0. _____	49

SUMÁRIO

1. Introdução	1
2. Revisão de Literatura	2
2.2. Propriedades dos biocarvões e métodos de produção.....	3
2.3. Aplicações de biocarvões	5
2.3.1. Biocarvões em solos	7
2.3.2. Biocarvões na indústria alimentícia.....	7
2.3.3. Biocarvões e remediação ambiental	7
2.4. Resíduos da produção cafeeira na produção de biocarvões.....	8
2.5. Adsorção	11
2.6. Adsorção em biocarvões.....	15
2.6.1. Corantes	16
2.6.2. Compostos Orgânicos.....	17
2.6.3. Agroquímicos	18
2.6.4. Metais	18
3. Objetivos.....	26
3.1. Objetivo geral	26
3.2. Objetivos específicos	26
4. Materiais e Métodos.....	28
4.2. Síntese dos biocarvões	28
4.3. Área superficial específica.....	29
4.4. Ponto de carga zero.....	29
4.5. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	29
4.6. Número de funções ácidas e básicas.....	30
4.7. Estudos de adsorção.....	31
4.7.1. Influência do pH	31
4.7.2. Influência da temperatura de pirólise	31
4.7.3. Estudos de isotermas.....	31
5. Resultados e discussão.....	33
5.1. Caracterização dos Biocarvões	33
5.1.1. Área superficial específica.....	33
5.1.2. Ponto de carga zero.....	34

5.1.3. FTIR.....	35
5.1.4. Determinação do número de grupos ácidos e básicos	37
5.2. Estudos de adsorção.....	44
5.2.1. Influência do pH da solução	44
5.2.2. Influência da temperatura de pirólise	45
5.2.3. Isotermas de Adsorção.....	46
5.2.4. Análise FTIR de BC400 e BC500 saturados com Cd(II) ou Ni(II).....	50
6. Conclusões	53
7. Perspectivas futuras	54
8. Referências Bibliográficas	55
APÊNDICE	65

Introdução

Recebem o nome de biocarvões os produtos da pirólise parcial de uma biomassa em atmosfera controlada.¹ Na atualidade, o uso desses materiais tem se destacado como tecnologia de remediação ambiental devido a sua versatilidade na remoção de poluentes a partir de corpos hídricos, ar e solos.^{2,3} Além disso, uma aplicação de grande destaque tem se dado no setor agrícola, em que biocarvões são usados como componente para aumentar a fertilidade de solos, ajudando na capacidade de reter nutrientes e umidade.^{4,5} Nesse contexto, o estudo fundamental da adsorção de diferentes solutos na superfície de biocarvões é estratégico a fim de potencializar a aplicação desses materiais em processos de remoção de contaminantes, bem como otimizar os processos que visem a utilizá-los como componente de fertilização de solos.

Dentro da vasta área de estudos envolvendo adsorção em biocarvões, diferentes solutos apresentam mecanismos particulares de sorção. Além disso, diferentes interações intermoleculares específicas entre grupos funcionais presentes na superfície do biocarvão e o soluto estão envolvidas nesse processo, sendo um desafio realizar previsões quantitativas acerca da capacidade de adsorção desses materiais.⁶ Além de depender das propriedades químicas do soluto, essas diferenças são intensificadas com a dependência das propriedades dos biocarvões em relação a vários fatores, os quais incluem a biomassa utilizada e as condições usadas na produção do biocarvão. Nesse cenário, há uma grande demanda atual pelo estudo destes sistemas, entre os quais o estudo da adsorção de íons metálicos chama atenção.⁷

Íons de metais tóxicos são um tipo de contaminante de muito interesse devido à séria ameaça que representam aos ecossistemas e aos seres humanos.⁸ Efluentes contendo estes contaminantes devem ser devidamente tratados antes de serem liberados no meio ambiente, desde que os íons metálicos neles presentes são extremamente tóxicos, acumulam-se nos seres vivos e persistem nos ecossistemas.^{9,10} A agência internacional de pesquisa em câncer (IARC) considera que alguns metais como chumbo, mercúrio, níquel, cobalto, cádmio, cromo e cobre estão associados com alguns tipos de câncer. Em particular, o cádmio e o níquel são constantemente usados em diferentes campos da indústria, como galvanoplastia, baterias, fundição e mineração.¹¹ Por consequência, são geradas quantidades grandes de efluentes contaminados com estes metais, os quais requerem tratamento antes de serem lançados em corpos d'água. Portanto, é essencial o desenvolvimento de tecnologias para remover ou eliminar o excesso de íons de metais tóxicos em matrizes contaminadas com essas substâncias.¹² Além disso, diversos íons metálicos estão presentes, em maior ou menor proporção, na matriz de solos, desempenhando papel fundamental no desenvolvimento de diversas culturas. Neste contexto, compreender a adsorção de íons metálicos em biocarvões e

elucidar as diferentes interações envolvidas nesse processo pode ser importante tanto do ponto de vista de remediação ambiental, como para entender melhor o comportamento destes solutos em solos contendo biocarvões.

Para além do uso de biocarvões em tecnologias de remoção de solutos de matrizes aquosas e na remediação de solos, a produção de biocarvões é uma estratégia interessante para agregar valor a diferentes biomassas. Apesar de ser bem estabelecido o uso de diferentes biomassas na produção de energia ou como ração animal, as mesmas podem ser geradas em grandes quantidades e não ter um destino adequado para sua totalidade.¹³ Um exemplo dessa situação ocorre na produção cafeeira, devido à elevada geração de resíduos que ela apresenta, sendo aproximadamente 50 % em massa da colheita total.¹⁴ O Brasil é o maior produtor de café (*Coffea arabica*) no mundo, razão pela qual toneladas de resíduos dessa cultura precisam ter destinação adequada.¹⁵

Neste contexto, este trabalho teve como objetivo estudar a adsorção de cádmio e níquel em biocarvões produzidos a partir de casca de café. Foram produzidos e caracterizados biocarvões à base de casca de café em diferentes temperaturas de pirólise e os efeitos da temperatura de pirólise, do pH da solução e da concentração inicial de adsorvato sobre a performance de adsorção dos biocarvões foram investigados.

Revisão de Literatura

Biocarvões: definição e aspectos gerais

Biocarvões podem ser definidos como subprodutos estáveis ricos em carbono, produzidos a partir de uma biomassa por meio de um processo de pirólise em um ambiente de atmosfera controlada.¹⁶ Entre as biomassas que figuram entre as mais usadas na produção de biocarvões podemos destacar resíduos da agricultura como bagaço de cana,^{7,17} casca de coco⁹ e casca de arroz;³ resíduos florestais como madeira^{18,19} e palha;²⁰ algas;²¹ restos de animais como resíduos de peixes;²² esterol²³ e lodo de esgoto.²⁴

Os biocarvões têm recebido atenção crescente em diferentes áreas da ciência devido às suas características únicas como alto conteúdo de carbono, capacidade de troca catiônica, elevada área superficial específica, estrutura estável e capacidade de retenção de micro e macro nutrientes.²⁵

O grande interesse por estudos envolvendo biocarvões tem sua origem na descoberta das terras pretas dos índios amazônicos do Brasil, por Smith em 1879 e Hartt em 1885.²⁶ Estes autores descreveram a existência de solos escuros e férteis na Amazônia que se sobressaíam em comparação a solos adjacentes, chamando assim a atenção de muitos pesquisadores que

começaram a analisar as propriedades desses solos. Neste mesmo contexto, o uso de biocarvões tem uma longa história na horticultura japonesa como precursor de fertilizantes para alteração das propriedades do solo,²⁷ sendo difícil saber com precisão onde e quando os biocarvões começaram a ser usados, já que estudos posteriores estabeleceram a existência de terras pretas desde há muitos anos também na África, México e Estados Unidos.^{28,29}

Biocarvões são comumente associados na literatura a carvão ativado, porém a diferença entre estes dois materiais deve ser bem clara. Alguns autores definem carvão ativado como um material resultante da pirólise parcial do carvão mineral e seus derivados.³⁰ Os carvões ativados apresentam características similares às do biocarvões, sendo usualmente empregados na área de adsorção. As principais diferenças entre estes dois materiais estão no método de preparo e na matéria-prima utilizada.³¹ Em comparação com carvões ativados, a produção de biocarvões requer temperaturas mais baixas de pirólise e a matéria-prima para sua produção pode ser obtida a partir de recursos naturais e renováveis.^{32,33}

Propriedades dos biocarvões e métodos de produção

As propriedades físico-químicas dos biocarvões dependem principalmente de dois fatores: o tipo de biomassa usada em sua produção e as condições de pirólise que incluem a temperatura máxima, a taxa de aquecimento, o tipo de atmosfera inerte e as características do reator.^{12,34} Portanto, estas propriedades podem ser moduladas a fim de direcionar o uso de um biocarvão para uma aplicação específica. Por exemplo, biocarvões com elevada área superficial específica podem ser usados como adsorventes, enquanto aqueles com alta capacidade de retenção de água podem ser melhor aplicados em emendas de solo para melhorar a sua fertilidade.^{1,13}

As diferentes biomassas utilizadas na produção de biocarvões apresentam vantagens como abundância na natureza e facilidade de obtenção, podendo a transformação de uma biomassa em um biocarvão dar aplicações alternativas para aquela matéria-prima e agregar valor ela.³⁵ A mistura de dois ou mais tipos de biomassa também tem sido proposta na produção de biocarvões com a estratégia de reduzir a dependência da produção de um único tipo de biomassa e tornar a produção do biocarvão sustentável. Além disso, nesta situação, algumas propriedades do biocarvão podem ser moduladas com a combinação das características dos diferentes materiais usados na síntese.³⁶ De forma geral, aquelas biomassas ricas em carbono apresentam uma maior eficiência na produção de biocarvões com menor conteúdo de cinza e melhores resultados para ensaios de adsorção e/ou retenção de solutos, tornando-se melhores alternativas para produção em larga escala.^{31,36}

Com relação ao efeito da temperatura de pirólise, à medida que a temperatura aumenta, as propriedades físico-químicas são comumente alteradas da seguinte forma: o ponto de carga zero, o teor de carbono, o teor de cinza, a área superficial específica e o volume de poros tendem a aumentar, enquanto o rendimento, o teor de hidrogênio e o teor de nitrogênio tendem a diminuir.¹³ Comumente a faixa de temperatura de pirólise usada está na faixa entre 200-900 °C.¹⁹

Atualmente diversos métodos de obtenção de biocarvões têm sido estudados a fim de diminuir os custos e aumentar o rendimento de produção, além de produzir materiais com capacidades de adsorção mais elevadas.²⁵ Em geral, os biocarvões produzidos em temperaturas de pirólise mais elevadas possuem maior área superficial e teor de carbono, devido à perda de compostos orgânicos voláteis. No entanto, o rendimento na produção de um biocarvão diminuiu com o aumento da temperatura por causa da maior produção de cinzas e vapores.¹⁹ Portanto, os métodos de produção de biocarvões são estrategicamente pensados em termos do rendimento e propriedades de adsorção do biocarvão para um determinado analito. De maneira resumida podemos agrupar os tipos de biocarvões em dois grupos: os produzidos por ativação física e os produzidos por ativação química.

➤ Ativação física

Na produção por ativação física, uma matéria-prima é primeiramente carbonizada e em seguida ativada por um gás inerte para ajudar na abertura dos poros do material, ou seja, existem duas etapas: carbonização e ativação.³⁷ Entre os gases mais usados na atmosfera de síntese estão o N₂, O₂, CO₂, argônio e vapor d'água. Cada uma destas atmosferas, sob condições específicas, afeta de forma diferente as características finais do material.³⁸ Kim et al. (2019), por exemplo, estudaram a influência do CO₂ na pirólise de diferentes tipos de biomassa como celulose, xilana, lignina e madeira de carvalho, demonstrando que uma maior área superficial e porosidade eram obtidas em comparação às obtidas quando N₂ era usado como atmosfera inerte.¹⁸

➤ Ativação Química

Na produção por ativação química, uma matéria-prima é inicialmente impregnada com um reagente de ativação. Em seguida, ela é tratada termicamente sob uma atmosfera inerte a fim de aumentar as zonas de sorção pela incorporação de grupos funcionais de elevada polaridade e/ou ionizáveis na superfície do material, melhorando as propriedades de adsorção do biocarvão. Os compostos mais utilizados neste processo são o ácido fosfórico (H₃PO₄), o

hidróxido de potássio (KOH), o hidróxido de sódio (NaOH) e o cloreto de zinco ($ZnCl_2$).^{7,25} O tratamento químico também pode alterar a área superficial do biocarvão e este efeito na área superficial varia com a natureza e a concentração do reagente utilizado.²⁵ Assim, a temperatura final de ativação, o reagente utilizado e a taxa de impregnação são parâmetros importantes para modificar a área superficial e o volume de poros do biocarvão.³⁷

Aplicações de biocarvões

Recentemente, as aplicações de biocarvões têm se destacado em diferentes áreas. A Tabela 1 resume diversas destas aplicações em diferentes áreas do conhecimento. Nas subseções que seguem, algumas destas aplicações são descritas em maiores detalhes.

Tabela 1. Aplicações de biocarvões em diferentes áreas do conhecimento.

Uso	Resumo	Aplicação
Suplemento na alimentação para animais	Diminui a incidência de diarreia, melhora a ingestão de alimentos e diminui a ocorrência de alergias	Agente de silagem e aditivo alimentar em fazendas
Uso como condicionador de solos	Aumenta a presença de nutrientes específicos em solos muito pobres, incluindo maior retenção de água	Adubo de carbono e proteção de plantas
Uso no setor de construção	A baixa condutividade e a capacidade de adsorver água fazem do biocarvão um material adequado para isolar edifícios e regular umidade	Regulação de umidade, produção de cimento e combinação com argila e areia
Descontaminação de solos e águas	Usado como um aditivo do solo e água para a eliminação de contaminantes específicos que serão adsorvidos nos poros da superfície dos biocarvões para uma posterior separação	Antigas minas, aterros sanitários, barreira que impede a entrada de pesticidas nas águas superficiais, filtros de carbono
Usos em fábricas	Devido à enorme produção de fluxos de gases contaminados e efluentes, o biocarvão surge como uma ajuda econômica no tratamento de resíduos indústrias	Filtros de gases de caldeiras, tratamentos de resíduos de corantes da indústria têxtil, produção de biogás
Uso em indústria alimentícia	Os biocarvões se apresentam como uma boa opção para purificar, refinar e branquear bebidas ou óleos, além de ser um bom material de filtros d'água.	Refinação de óleos, purificação de cachaça, elaboração de vinhos, elaboração de filtros domésticos.

Fonte: Adaptada Schmidt (2012).³⁹

Biocarvões em solos

Os biocarvões têm se mostrado como uma ferramenta estratégica na indústria agrícola, atuando nas melhorias das propriedades de solos.²⁶ A incorporação de materiais estáveis, inertes e que persistem no meio ambiente por longos períodos, tal como os biocarvões, é uma tecnologia de grande potencial para reter o carbono orgânico, reduzir a emissão dos gases de efeito estufa, reter nutrientes e, conseqüentemente, melhorar as propriedades de fertilidade do solo.^{26,40}

Antigamente, muitas culturas faziam uso de cinzas de lenha de cozinha (biocarvões) no solo para melhorar a qualidade de hortaliças. Na china, alguns resíduos domésticos eram misturados com terra, para posteriormente incendiá-la por vários dias até obter uma terra preta que oferecia um melhor desenvolvimento às plantas.²⁹ O estudo desses solos com elevados conteúdos de biocarvão levou a concluir que os mesmos apresentavam excelentes propriedades entre as quais se destacavam: alto teor de matéria orgânica e carvão residente, elevada disponibilidade de nutrientes, altos conteúdos de umidade e elevada atividade microbiológica.²⁸

Biocarvões na indústria alimentícia

Os biocarvões têm se mostrado uma ótima alternativa para preencher filtros utilizados na remoção de matéria orgânica, metais e gorduras.⁴¹ Por conseqüência, eles chamaram a atenção para serem usados na purificação de bebidas. Por exemplo, a cachaça produzida em alambiques de cobre pode apresentar níveis altos deste metal, podendo ser purificada com a utilização de biocarvões ativados. O uso destes materiais representa uma vantagem por não alterar o grau alcoólico da bebida.⁴² Nesse aspecto, o uso de biocarvões tem recebido destaque na área de purificação de produtos como vinho, óleos, entre outros.⁶

Biocarvões e remediação ambiental

Diversos estudos recentes apontam que biocarvões apresentam elevada capacidade de adsorção para diferentes tipos de poluentes,^{31,43} mostrando-se uma tecnologia consistente e promissora, de alta eficiência e de baixo custo para o tratamento de matrizes diversas contendo contaminantes.⁴⁴ A maioria das aplicações de biocarvões como adsorventes está direcionada para o tratamento de águas e solos, apresentando-se como uma alternativa viável para preservar estes valiosos recursos, em resposta aos altos índices de poluição decorrentes de atividades antropológicas. No entanto, algumas aplicações se dão no campo do tratamento de matrizes gasosas, como por exemplo na captura e sequestro de gás carbônico.⁴⁵

Resíduos da produção cafeeira na produção de biocarvões

O café é uma bebida mundialmente popular, estando o Brasil entre os maiores produtores de café no mundo. No ano de 2020 segundo a Companhia Nacional de Abastecimento – CONAB, foram produzidas no Brasil aproximadamente 63,08 milhões de sacas beneficiadas de café arábica e conilon, a maior da história.⁴⁶ Em contrapartida, enormes quantidades de resíduos são geradas na produção cafeeira, as quais são usualmente empregadas, mas não em sua totalidade, na produção de bioenergia e alimentação animal.^{14,47} Estima-se que a geração de resíduos pode alcançar até 50% em massa da colheita, o que provoca uma problemática vinculada à sustentabilidade na produção daquele produto.¹⁵ Nesse cenário, novas tecnologias têm sido desenvolvidas com a finalidade de transformar esta biomassa em produtos de maior valor agregado,²⁶ se enquadrando dentre estas tecnologias a produção de biocarvões.

Ahmed et al. (2019)⁴⁸ afirmam que a produção de um biocarvão deve manter um equilíbrio entre a viabilidade econômica no processo de conversão, incluindo os reagentes químicos envolvidos, e o desempenho na aplicação a ser desenvolvida em relação a outros materiais e/ou técnicas. Com base nesses critérios a possibilidade de usar um resíduo agrícola bruto que está prontamente disponível, tal como resíduos da produção cafeeira, para produzir o biocarvão parece bastante apropriado. Além disso, corroboram para essa aplicação o alto conteúdo de carbono presente nessa matéria prima e sua elevada disponibilidade, especialmente em países que são grandes produtores de café como o Brasil.^{49,50}

O tipo e quantidade de resíduos gerados a partir da produção cafeeira variam com a etapa de processamento do café.⁵¹ Na Tabela 2 são apresentadas as principais etapas de processamento e os respectivos resíduos gerados.

Tabela 2. Resíduos gerados nas diferentes etapas de processamento de café.

<i>Processo</i>	<i>Resíduo gerado</i>
<i>Descascamento</i>	Casca
<i>Despolpamento</i>	Polpa e mucilagem

Fonte: adaptada de Calle-Velez (1977).⁵¹

Alguns estudos já têm avaliado o uso de biocarvões produzidos a partir de resíduos de café para diferentes aplicações. É o caso do trabalho realizado por Dume et al. (2015) que analisaram o efeito da adição de biocarvões produzidos a partir de casca de café e espiga de milho em solo ácido para melhorar sua fertilidade. Os resultados obtidos evidenciaram que o

biocarvão produzido a partir de resíduos de café apresentou maior capacidade para melhorar as propriedades físico-químicas do solo em comparação àquele produzido a partir de espiga de milho, além do fato de que a incorporação dos biocarvões aos solos ácidos aumentou significativamente a sua fertilidade.⁵²

Outro estudo similar foi desenvolvido por Kiggundu et al. (2019). Nesse trabalho explorou a possibilidade de produzir biocarvão a partir da casca de café, que poderia ser usado como aditivo do solo para reabastecer os nutrientes do solo e para aumentar a capacidade de retenção de água no solo. A pirólise da casca de café foi feita em um biorreator em batelada sob condições de pirólise lenta com temperaturas de 350°C e 550°C e tempos de residência de 30-60 min. O biocarvão foi aplicado ao solo em diferentes taxas (0%, 5%, 10% e 20% m/m) e seu efeito na capacidade de retenção de água foi investigado. Os resultados mostram que os solos corrigidos com o biocarvão tiveram maior capacidade de retenção de água ($p \leq 0,05$) em comparação com solos livres de biocarvão. O material também é rico em nutrientes do solo com porcentagem de 0,96% N, 0,39% P e 1,97% K; isso aumentou a disponibilidade de nutrientes do solo para favorecer o crescimento vegetal. Os resultados sugerem que o biocarvão pode ser uma boa ferramenta para melhorar as condições do solo, aumentando assim a sustentabilidade da agricultura.⁵³

Biocarvões produzidos a partir de resíduos de café também têm sido utilizados como adsorventes. Por exemplo, Sadok et al. (2019) estudaram a adsorção de íons Cu(II) em biocarvões produzidos a partir de resíduos de casca de café, avaliando os efeitos do pH, do tempo e da temperatura sobre o processo adsorptivo. Os resultados mostraram que o processo de adsorção foi espontâneo e exotérmico. Além disso, o processo apresentou uma cinética relativamente rápida, alcançando o equilíbrio em 60 minutos. A adsorção dependeu fortemente do pH e capacidades máximas de adsorção de até 13,33 mg/g foram obtidas.⁴⁷

Estudo similar foi feito por Guimarães et al. (2020) quem estudaram a capacidade adsorptiva de biocarvões produzidos a partir de casca de café arábico, em temperaturas de pirólise de 350 e 600 °C, para adsorção de Fe(II). Os materiais depois da pirólise exibiram estrutura amorfa, apresentando quantidades de C, H e N, para ambos os biocarvões, em torno de 70; 0,25; e 2,5 % (m/m), respectivamente. Ambos os biocarvões demonstraram eficiências semelhantes na remoção de Fe(II), com uma capacidade máxima de adsorção em torno de 110 mg/g, muito superiores à capacidade de adsorção da casca de café in natura, indicando a potencialidade do uso dessa biomassa como matéria prima para produzir biocarvão para adsorção de Fe(II) em solução aquosa.⁴⁹

Estudos reportando o uso de resíduos de café, sem nenhum tipo de transformação, como biossorvente também estão disponíveis na literatura. Tal é o caso do trabalho realizado por Oliveira et al. (2008) que estudaram o uso de casca de café como adsorvente para a remoção de metais tóxicos em soluções aquosas, avaliando parâmetros como a concentração inicial do íon metálico, a concentração do biossorvente e o pH da solução sobre a capacidade adsorptiva do material. Os resultados mostraram que um tempo de contato de 72 h garantiu o equilíbrio, com eficiências de sorção de (89–98%), (65–85%) e (48–79%) para Cu (II), Cd (II) e Zn(II), respectivamente. Os dados experimentais de equilíbrio de sorção foram ajustados pelos modelos de sorção de Langmuir e Freundlich, com Langmuir fornecendo os melhores ajustes. A comparação da capacidade máxima de adsorção para vários resíduos a base de biomassas não tratada foi apresentada pelos autores, mostrando que a casca de café é candidata adequada para uso como biossorvente na remoção de metais tóxicos de soluções aquosas.⁵⁴ No entanto, no trabalho de Oliveira et al. (2008), a capacidade máxima de adsorção para os quatro metais foi em torno de 6 mg/g, valor que é relativamente baixo comparado com os dados disponíveis na literatura para outros bioadsorventes, de forma que avaliar o efeito do tratamento térmico prévio da biomassa deve uma estratégia a fim de “melhorar” algumas propriedades do material como tamanho de poros e área superficial específica visando sua aplicação como adsorvente.

A fim de demonstrar o efeito do tratamento físico/químico em biocarvões de resíduo de café sobre sua capacidade de adsorção podemos mencionar o trabalho de Giraldo e Moreno-Pirajan (2012) que produziram biocarvões utilizando resíduos de café para adsorção de Hg(II) e Zn(II). Nesse trabalho a biomassa foi impregnada com ZnCl₂ e KOH em razões molares de 2:1 e 3:1 antes de ser submetida ao processo de pirólise. Capacidades de adsorção para os ensaios realizados com os biocarvões tratados nas razões 2:1 e 3:1 foram de 0,249 e 0,283 mmol/g para Zn(II), respectivamente. Para Hg(II), esses valores foram de 0,296 e 0,345 mmol/g em biocarvões tratados com 2:1 e 3:1, respectivamente.⁵⁵

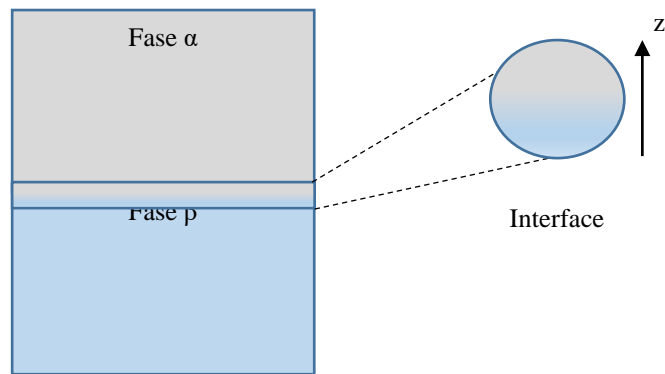
O considerável número de trabalhos já existentes na literatura avaliando o uso da biomassa proveniente de resíduos da produção cafeeira como matéria prima para produção de biocarvões para tratamento de efluentes apontam para a potencial dessa biomassa. Apesar disso, ainda são necessários estudos avaliando sistemas de adsorvatos distintos, visando a compreender os processos de adsorção sobre aquele tipo de biocarvão.⁵⁶ Nesse contexto, nossa pesquisa está orientada no uso da casca de café como matéria prima na produção de biocarvões e sua aplicação na adsorção de íons metálicos cuja adsorção não foi avaliada nesse tipo de biossorvente, visando a compreender as diferentes interações envolvidas nesse processo e

fomentar a literatura com dados essenciais para auxiliar na aplicação de biocarvões como materiais inovadores em diferentes áreas.

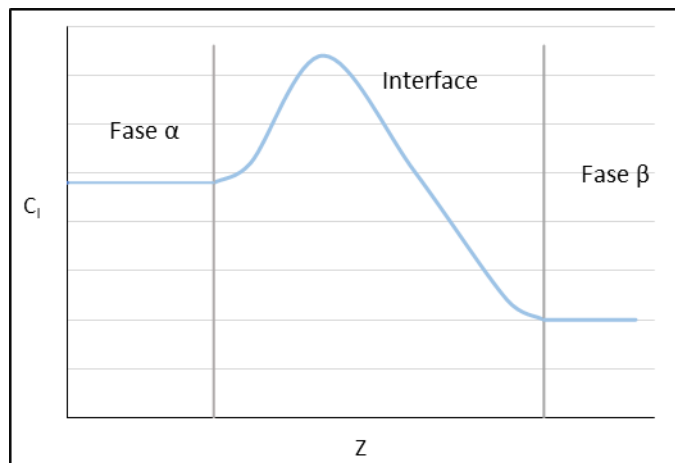
Adsorção

O fenômeno de adsorção é extensivamente estudado ao redor do mundo, apresentando aplicações nos mais variados ramos da ciência como biotecnologia, medicina e remediação ambiental.^{16,57,58}

Adsorção pode ser definida como o fenômeno no qual um determinado soluto concentra-se preferencialmente na região da interface em relação às fases que se encontram em contato. Neste contexto, definimos fase como uma porção do sistema em que qualquer propriedade termodinâmica intensiva tem o mesmo valor ao longo dela. Por sua vez, interface é a região de contato entre duas fases, ao longo da qual as propriedades termodinâmicas intensivas variam ao longo do eixo z perpendicular à área de contato das fases (Figura 1a). A Figura 1b apresenta um perfil teórico da variação da concentração de um soluto qualquer (propriedade intensiva) ao longo do eixo z , para o sistema representado na Figura 1a.



(a)



(b)

Figura 1. (a) Representação da região da interface em um sistema formado pelas fases α e β . (b) Perfil da variação da concentração de um soluto i ao longo do eixo z perpendicular à região de contato entre as fases.

O fenômeno de adsorção pode ocorrer em diferentes tipos de interface, as quais podem ser caracterizadas em função do estado físico das fases que se encontram em contato. As interfaces podem ser do tipo sólido-gás, líquido-gás, líquido-líquido, sólido-sólido e sólido-líquido, sendo as interfaces do tipo sólido-gás, líquido-gás e sólido-líquido aquelas nas quais o fenômeno de adsorção é mais comumente investigado.

A adsorção em interfaces sólido-gás tem grande aplicação na purificação de gases ricos em contaminantes como por exemplo os de caldeiras ou motores de combustão. Atualmente diversos investigadores têm focado seus trabalhos na procura de materiais para serem usados na remoção de gás carbônico de matrizes gasosas, um dos principais gases responsáveis do efeito estufa.^{32,45}

Estudos de adsorção em interfaces do tipo gás-líquido também têm sido de interesse para a indústria em diversos processos que envolvem o uso de gases, embora em menor proporção em comparação com estudos de adsorção em outros tipos de interfaces.⁵⁹ Estudos de adsorção neste tipo de interface são principalmente avaliados no estudo das propriedades interfaciais de surfactantes que são substâncias que têm a capacidade de alterar pronunciadamente as propriedades da região interfacial, mesmo que estejam em concentrações muito baixas.⁶⁰

Adsorção envolvendo interfaces do tipo sólido-líquido é frequentemente estudada em processos de remoção de contaminantes em matrizes aquosas, sendo extensivamente aplicada no tratamento de águas residuais em estações de tratamento de esgoto (ETE's) e efluentes industriais. Tais processos têm sido aplicados em processos de remoção de diversos contaminantes orgânicos, incluindo contaminantes emergentes.^{61,62} Nos estudos de adsorção nos quais uma das fases é um sólido, é comum denominar o sólido de adsorvente e o soluto que se deseja remover a partir de uma fase fluida (líquida ou gasosa) de adsorvato.

A região da interface é uma região que possui um excesso de energia livre de Gibbs por unidade de área em comparação com as fases que se encontram em contato, ao qual damos o nome de tensão superficial (γ). Matematicamente definimos:

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,n_i} \quad (1)$$

Por meio do processo de adsorção, o excesso de energia livre de Gibbs na região interfacial em relação às fases é reduzido, conforme nos mostra a equação fundamental de adsorção de Gibbs, cuja dedução é apresentada a seguir.

Para qualquer fase em um sistema termodinâmico sofrendo um processo reversível, podemos escrever a equação de Gibbs:

$$dU^\alpha = TdS^\alpha - PdV^\alpha + \sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \quad (2)$$

Podemos escrever a equação de Gibbs correspondente para a região da interface, conforme apresentado na Equação 3:

$$dU^{\gamma} = TdS^{\gamma} + \gamma dA + \sum \mu_i^{\gamma} dn_i^{\gamma} \quad (3)$$

em que a propriedade volume (V) foi substituído pela propriedade área (A) em virtude de a interface poder ser tratada como uma região bidimensional. Integrando a Equação 3 a T, μ e γ constantes, temos:

$$U^{\gamma} = TS^{\gamma} + \gamma A + \sum \mu_i^{\gamma} n_i^{\gamma} \quad (4)$$

E diferenciando a Equação 4, obtemos:

$$dU^{\gamma} = TdS^{\gamma} + S^{\gamma}dT + \gamma dA + Ad\gamma + \sum \mu_i^{\gamma} dn_i^{\gamma} + \sum n_i^{\gamma} d\mu_i^{\gamma} \quad (5)$$

Comparando a Equação 5 com a Equação 3, a condição de equilíbrio deve ser:

$$S^{\gamma}dT + Ad\gamma + \sum n_i^{\gamma} d\mu_i^{\gamma} = 0 \quad (6)$$

Para um processo a temperatura constante:

$$Ad\gamma + \sum n_i^{\gamma} d\mu_i^{\gamma} = 0 \quad (7)$$

Dividindo por A:

$$d\gamma + \sum \frac{n_i^{\gamma}}{A} d\mu_i^{\gamma} = 0 \quad (8)$$

em que n_i^{γ}/A é definido como a quantidade do soluto i adsorvida na interface por unidade de área (Γ_i). Assim, a Equação 8 torna-se:

$$d\gamma + \sum \Gamma_i d\mu_i^{\gamma} = 0 \quad (9)$$

Ou, para um sistema bicomponente em que uma das espécies não se adsorve na região interfacial ($\Gamma_i = 0$):

$$\Gamma_i = -\frac{d\gamma}{d\mu_i} \quad (10)$$

A Equação 10 é a equação fundamental de adsorção de Gibbs. Segundo ela, para que um soluto i seja adsorvido na interface ($\Gamma_i > 0$), a relação $d\gamma/(d\mu_i)$ deve ser negativa, ou seja, a tensão interfacial deve diminuir à custa do aumento do potencial químico do componente i na interface.

Adsorção em biocarvões

Diversas das propriedades apresentadas pelos biocarvões dão a eles as características de um potencial material adsorvente. Entre estas propriedades podemos citar a elevada área superficial específica, a estrutura porosa, a presença de grupos funcionais em sua superfície, além dos baixos custos e facilidade de aquisição da matéria-prima utilizada para sua produção.^{41,63} Neste contexto e em função da grande relevância dos estudos avaliando o uso de biocarvões como adsorventes na remediação de matrizes aquosas, nesta seção é apresentado uma breve descrição, de um ponto de vista mais fundamental, do uso destes materiais para tal finalidade.

Entre as diferentes contribuições que permitem a retenção de moléculas de poluentes em biocarvões destaca-se o aprisionamento das moléculas na superfície da estrutura porosa do biocarvão por meio de interações físicas e/ou químicas entre essas moléculas e grupos funcionais presentes na superfície do material como anéis aromáticos, grupos carboxilatos/carboxílicos e ésteres.⁷ Interações do tipo forças de van der Waals, ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas e hidrofóbicas podem ser formadas, contribuindo para reduzir o excesso de energia livre de Gibbs superficial. Para diferentes solutos e biocarvões, estas interações se balanceiam de forma específica de forma que, a fim de orientar o processo de produção de um bom biocarvão para adsorver um tipo específico de contaminante, é fundamental dispor de informações sobre a sorção de diferentes moléculas sobre a superfície de biocarvões produzidos sob diferentes condições.⁴³ Pelo fato de a adsorção poder dar-se por uma combinação de diferentes interações intermoleculares entre o adsorvente e o adsorvato, modelar um mecanismo exato de adsorção é usualmente complexo. Por isso, compreender os mecanismos de adsorção em biocarvões torna-se um desafio grande, requerendo um estudo

especializado para os mecanismos de adsorção de diferentes tipos de contaminante. Pode-se destacar estudos avaliando a potencialidade de biocarvões na adsorção de corantes, solventes orgânicos, agroquímicos e íons metálicos, conforme apresentado nas subseções seguintes.

Corantes

A indústria de tinturaria têxtil é uma grande consumidora de água e, portanto, gera volumes elevados de efluentes. Estes efluentes podem conter os corantes não fixados nas fibras, produtos químicos auxiliares, sais, ácidos, bases, compostos clorados e, ocasionalmente, metais tóxicos.⁴⁴ Em geral, esses efluentes são caracterizados por possuir elevado conteúdo orgânico, baixa biodegradabilidade, valores variáveis de pH, baixo teor de sólidos em suspensão e presença de cor. Portanto, se não forem adequadamente tratados, esses efluentes podem impactar negativamente os recursos hídricos.⁶⁹ Esteticamente falando, a cor é o parâmetro que mais chama a atenção por meio do impacto visual que proporciona e que mais facilita a identificação da presença de uma contaminação.⁷⁰ Devido a todos estes fatores existem diversas tecnologias de eliminação destes poluentes de matrizes aquosas, com métodos de tratamento físico-químicos e biológicos tradicionalmente empregados, entre os quais se inclui a adsorção empregando bioadsorventes.^{34,71}

Com relação ao uso de biocarvões para remoção de corantes de matrizes aquosas, alguns trabalhos podem ser destacados. De Costa et al. (2015) testaram a capacidade de adsorção de um biocarvão preparado a partir de casca de noz para remoção de azul de metileno. Capacidades máximas de adsorção de 68 mg/g e 104 mg/g foram obtidas usando biocarvões ativado física e físico-quimicamente ($ZnCl_2$), respectivamente.⁷⁰ Um biocarvão produzido à base de casca de arroz também apresentou boa eficiência para a adsorção do corante verde de malaquita a partir de matriz aquosa, apresentando capacidades de adsorção de até 67,6 mg/g, mostrando-se um potencial adsorvente de baixo custo para tratar matrizes contendo corantes catiônicos.⁷² Outro estudo nessa área foi desenvolvido por Sewu et al. (2016) que avaliaram o uso de biocarvões produzidos a partir de couve coreana e palha de arroz como adsorventes alternativos ao carvão ativado no tratamento de efluentes contendo vermelho de congo e violeta de cristal, corantes aniônico e catiônico, respectivamente. Entre os seus resultados, eles obtiveram que o pH inicial da solução tem pouca influência na adsorção dos corantes. O biocarvão à base de couve coreana apresentou a maior capacidade máxima de adsorção para o vermelho do congo (1304 mg/g), apresentando-se como uma boa alternativa ao uso de carvão ativado convencional como adsorvente barato, eficiente e industrialmente viável para a remoção de corantes catiônicos em águas residuais.⁷³

Solventes Orgânicos

A indústria química tradicional e a síntese orgânica em particular dependem muito do uso de solventes orgânicos, além de outros substratos orgânicos e catalisadores que tendem a ser pouco solúveis em água. Neste cenário, os solventes orgânicos compõem a maior parte dos resíduos químicos gerados pelos processos de operação, seja de laboratórios acadêmicos, industriais ou governamentais.^{43,74} Entre os solventes orgânicos mais empregados destacam-se benzeno, clorofórmio, ciclohexano e hexano. Tais substâncias também são consideradas compostos orgânicos voláteis (COV), que representam uma classe importante de poluentes devido à contaminação atmosférica que proporciona uma via de acesso rápida aos seres vivos.⁷⁵ Em particular, os COV clorados têm recebido uma atenção primordial devido ao severo impacto que eles têm nos ecossistemas, podendo causar patogenicidades, mutagênese e até doenças fatais nos seres vivos.⁷⁴ Em resposta à contínua geração e emissão de tais compostos em diferentes compartimentos terrestres, diversas técnicas são aplicadas para controlar sua presença no ambiente. Métodos como oxidação catalítica, adsorção, absorção, processos fotocatalíticos e métodos biológicos são comumente empregados,⁷⁶ no entanto, técnicas de biofiltração e bioadsorção estão ganhando a atenção recente devido à ótima relação custo-benefício que apresentam na remoção destes poluentes tóxicos.^{75,76}

No que diz respeito ao uso de biocarvões para remoção de compostos orgânicos de matrizes aquosas, podemos citar alguns exemplos, como o trabalho de avaliação da adsorção de sulfametoxazol de solução aquosa usando biocarvão produzido a partir de serragem de pinheiro e modificado com FeCl_2 . Neste trabalho foram realizados estudos de estabilidade do adsorvente e avaliação dos efeitos do pH, da dosagem, do tempo e da concentração inicial do sulfametoxazol sobre a capacidade de adsorção, além de estudos de regeneração do material, a fim de compreender o potencial do biocarvão como adsorvente para remover este contaminante emergente de matrizes aquosas. Os resultados mostraram uma adsorção favorável em pH baixo, com uma cinética rápida e ótima capacidade de regeneração do adsorvente.⁷⁷ Em outro exemplo, biocarvões à base de palha de milho, produzidos em diferentes temperaturas de pirólise (200 e 700 °C), foram usados para adsorver naftaleno e derivados, avaliando assim o efeito da temperatura de pirólise, além do pH, sobre as propriedades de adsorção do contaminante. Capacidades máximas de adsorção obtidas em pH 7 foram de 832 e 77 mmol/Kg para os biocarvões preparados a 700 e 200 °C, respectivamente.⁴³ Em um terceiro estudo, Xiao et al. (2014) também apresentaram diferenças significativas entre biocarvões à base de milho obtidos em diferentes temperaturas de pirólise na adsorção de benzeno, sendo observado que

biocarvões produzidos em temperaturas de pirólise mais elevadas apresentaram uma capacidade de adsorção maior em comparação àqueles produzidos em temperaturas de pirólise mais baixas, podendo ser usados como alternativa para remover benzeno de águas.⁷⁸

Agroquímicos

O destino final dos produtos químicos agrícolas no solo é um problema de extrema importância e tem sido objeto de muitas pesquisas nos últimos anos, sendo as águas subterrâneas, ar, plantas e corpos hídricos os principais receptores destas substâncias.⁷⁹ Entre os químicos responsáveis pela degradação das águas pela agricultura destacam-se os pesticidas, herbicidas, fungicidas, inseticidas e nematicidas.⁸⁰ A técnica de adsorção tem ganhado força no tratamento de matrizes contaminadas com agroquímicos uma vez que ela pode ser usada tanto em solos quanto em águas para remover ou imobilizar estes poluentes.⁶² Neste contexto, vários estudos têm sido desenvolvidos associando o uso de biocarvões ao tratamento de matrizes contaminadas por estas substâncias agrícolas. Tal é o trabalho desenvolvido por Taha et al. (2014) que avaliaram a adsorção de uma mistura de 15 pesticidas mais usados no mundo, simulando uma água contaminada por este tipo de composto, em biocarvões produzidos a partir de palha de milho e palha de arroz. Para fins de comparação, estudos de adsorção também foram realizados em carvão vegetal. Efeitos do pH, da concentração dos adsorvatos e da dose de adsorvente sobre a capacidade de adsorção foram avaliados, sendo verificado que maiores capacidades de adsorção foram obtidas nos biocarvões em comparação ao carvão vegetal. Concentrações dos pesticidas na matriz aquosa após o processo de adsorção foram menores que 0,005 µg/L.⁸¹ Outro trabalho nessa área foi realizado por Xiao e Pignatello (2015) que estudaram as interações entre o herbicida atrazina e um biocarvão produzido a partir de madeira. Avaliando a capacidade de remoção deste herbicida pelo biocarvão em matrizes aquosas, os autores concluíram que a combinação de mesoporos e microporos na superfície do material, além de efeitos estéricos, desempenham um papel importante na adsorção da atrazina.⁶²

Metais

Os metais são matéria-prima fundamental em diferentes setores industriais. Devido ao aumento da atividade nestes setores, a cada dia aumenta o uso daqueles compostos, uma das razões pela qual grande quantidade de efluentes contendo íons de metais tóxicos são gerados em corpos d'água, tornando-se uma problemática ambiental. Neste contexto, existe uma grande preocupação a nível mundial associado ao considerável aumento nos índices de contaminação de diferentes ambientes terrestres por metais tóxicos.⁸² Tais compostos são potenciais poluentes

e sua toxicidade é um problema de crescente importância por razões ecológicas, evolutivas, nutricionais e ambientais.³³ Estas substâncias tóxicas tendem a persistir no meio ambiente, comprometendo o bem-estar e equilíbrio do ecossistema devido à sua acumulação e ingresso na cadeia trófica,⁸³ e sua presença na atmosfera, solo e água, em quantidades excessivas, pode representar sérios riscos à saúde humana, implicando em neurotoxicidade, hepatotoxicidade e nefrotoxicidade.⁸⁴

Entre as indústrias que mais têm problema na geração de efluentes carregados com compostos metálicos podemos citar aquelas listadas na Tabela 3.⁸⁵

Tabela 3. Principais indústrias que empregam metais tóxicos.

<i>Indústria</i>	<i>Metais</i>
<i>Operações de mineração</i>	Cu, Zn, Pb, Mn, U, Cr, As, Se, V
<i>Operações de galvanoplastia</i>	Cr, Ni, Cd, Zn
<i>Processamento de metal</i>	Cu, Zn, Fe, Mn
<i>Geração de energia</i>	Cu, Cd, Mn, Zn, Hg, U
<i>Indústria nuclear</i>	U, Th, Ra, Sr, Eu, Am
<i>Operações especiais</i>	Hg, Au e outros metais preciosos

Fonte: adaptado de Volesky (2001).⁸⁵

De acordo com o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por meio da resolução N° 430 de 2011, e o Conselho Estadual do Meio Ambiente (COEMA), por meio da resolução N° 2 de 2017, os limites máximos de concentração de alguns íons de metais e metaloides em efluentes são estabelecidos. Alguns desses limites são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros de concentração máxima de alguns íons de metais e metaloides em efluentes.

<i>Metal</i>	<i>Limite CONAMA / (mg/L)</i>	<i>Limite COEMA / (mg/L)</i>
<i>As</i>	0,5	0,5
<i>Cd</i>	0,2	0,2
<i>Pb</i>	0,5	0,5
<i>Cu</i>	1	1
<i>Fe</i>	15	15

<i>Ni</i>	2	2
<i>Zn</i>	5	5

Fonte: Próprio autor

Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), a concentração máxima de íons de metais ou metaloides tóxicos nos corpos d'água de uso alimentício deve estar na faixa de 0,01-1 mg/L.⁸⁶ Porém, vários esforços para monitorar e analisar as concentrações desses íons em corpos hídricos (rios e lagoas) em diferentes partes do mundo têm registrado casos de concentrações maiores que a faixa mencionada.¹⁰ Por exemplo, a análise da água do lago Kubanni, Nigéria, realizado por Adakole (2007) para determinar se o lago mantém parâmetros aceitáveis de qualidade para pesca, revelou a presença de até 1,12 mg/L para Cu, 2,61 mg/L para Ni, 1,60 mg/L para Pb, 3,93 mg/L para Fe e 1,32 mg/L para Mn.⁸⁷ Outro caso de destaque foi reportado em 2012, quando Igbinosa (2012) avaliou as concentrações de íons de espécies tóxicas em Shanomi Creek, no Delta do Níger, reportando concentrações de 1,985 mg/L para Al, 1,487 mg/L para Cu, 1,758 mg/L para Zn, 1,485 mg/L para Fe e 0,253 mg/L para As,⁸⁸ muito acima dos valores aceitos pela OMS.

Em geral a minimização de resíduos industriais tem-se tornado a principal estratégia de proteção ambiental, porém torna-se praticamente impossível produzir sem gerar resíduos.⁹ Assim, diversas tecnologias são empregadas para controlar o aumento da contaminação por metais tóxicos como precipitação química, osmose reversa, ultrafiltração, troca iônica e adsorção. A maioria destes métodos isolados pode apresentar desvantagens como baixa eficiência, pouca seletividade, geração de lodos, limitada faixa de concentração, além de requerer o uso de reagentes ou equipamentos de elevado custo.¹¹ Assim, a combinação de duas ou mais destas tecnologias pode ser necessária para tornar aquele processo mais eficiente.

Dentre as diferentes tecnologias citadas anteriormente, a adsorção tem se destacado por sua versatilidade e baixo custo comparado às demais, complementado pela facilidade de operação e envolvimento de pequenas quantidades de reagentes.²¹ Especificamente, a biossorção surge como uma tecnologia atrativa e o uso de biocarvões representa uma alternativa de baixo custo.^{31,85} Nos últimos anos diversos estudos têm sido conduzidos para avaliar o tratamento de efluentes contendo íons de diversos metais ou metaloides tóxicos usando adsorção com biocarvões. A Tabela 5 apresenta alguns desses estudos, mostrando as capacidades de adsorção máximas de diferentes íons metálicos obtidas de biocarvões produzidos a partir de diferentes biomassas e em diferentes condições.

Tabela 5. Estudos de adsorção de diferentes íons metálicos sobre biocarvões produzidos em diferentes condições.

<i>Biomassa^a</i>	<i>Ativação química</i>	<i>Metal Adsorvido</i>	<i>q_{e,máx} mg/g</i>	<i>Referência</i>
<i>Palha de trigo (700 °C)</i>	Não	Níquel	25,06	Shen et al. (2017) ⁸⁹
<i>Palha de Trigo (550 °C)</i>	Não	Níquel	12,619	
<i>Casca de arroz (700 °C)</i>	Não	Níquel	10,153	
<i>Casca de arroz (550 °C)</i>	Não	Níquel	6,867	
<i>Casca de amêndoa (650 °C)</i>	Não	Níquel	21,27	Kiliç et al. (2013) ⁹⁰
<i>Madeira de noqueira (600 °C)</i>	Não	Níquel	0,24	Ding et al. (2016) ⁸
<i>Madeira de noqueira (600 °C)</i>	Sim: NaOH	Níquel	0,89	
<i>Palha de arroz (400 °C)</i>	Não	Cádmio	39,215	Tan et al. (2015) ²
<i>Palha de arroz magnética (400 °C)</i>	Sim: solução de Fe ⁺² /Fe ⁺³	Cádmio	49,261	
<i>Resíduos biológicos domésticos (500 °C)</i>	Não	Cádmio	6,22	Qin et al.(2012) ⁹¹
<i>Madeira de noqueira (600 °C)</i>	Não	Cádmio	0,20	Ding et al. (2016) ⁸
<i>Madeira de noqueira (600 °C)</i>	Sim: NaOH	Cádmio	0,98	
<i>Palha de amendoim (500 °C)</i>	Não	Cobre II	88,956	Tong et al. (2011) ²⁰
<i>Palha de soja (500 °C)</i>	Não	Cobre II	52,73	
<i>Carvão ativado comercial</i>	Não	Cobre II	11,438	
<i>Rejeito de beterraba sacarina (300 °C)</i>	Não	Cromo VI	123	Dong et al. (2011) ⁹²
<i>Casca de café</i>	Não	Cobre II	4,79	Sadok et al. (2019) ⁴⁷
<i>Casca de café</i>	Sim: HCl 0,1 M	Cobre II	12,34	
<i>Casca de café</i>	Sim: NaOH 0,1 M	Cobre II	13,33	
<i>Casca de pinhão (800 °C)</i>	Não	Chumbo	73,99	Júnior (2016) ³⁸

^a valores entre parênteses indicam a temperatura de pirólise para produção do biocarvão.

Fonte: Próprio autor.

A escolha dos metais cádmio e níquel baseou-se nos malefícios que estes metais causam ao entrarem em contato com os organismos vivos e, portanto, no que concerne a importância de removê-los de corpos d'água. Além disso, estes metais são frequentemente encontrados nos corpos receptores degradados por fontes antropogênicas, em especial efluentes de galvanoplastia,⁸⁵ razão pela qual vêm sendo amplamente investigados quanto à sua remoção, por processos adsorptivos,^{2,8,89,93} sendo passíveis de comparação com este trabalho. Desde que o presente trabalho está focado no estudo de adsorção de níquel e cádmio, a seguir são apresentadas algumas propriedades importantes destes metais.

Níquel

O níquel é o 24° elemento mais abundante na superfície terrestre. É um metal tóxico que existe na natureza tanto na forma de partículas insolúveis quanto na forma de espécies solúveis em água. É um metal essencial para o organismo humano em baixas concentrações, mas tóxico em concentrações elevadas. Entre as partículas solúveis mais frequentes estão os acetatos, os cloretos e os sulfatos de níquel. Quando em solução aquosa, os íons de níquel são geralmente bivalentes, presentes como íon hexahidratado.⁹⁴

O níquel possui propriedades de interesse como baixa condutividade térmica e elétrica, alta resistência à corrosão e à oxidação, além de propriedades mecânicas interessantes como excelente resistência e dureza a temperaturas elevadas, entre outras propriedades que fazem que este metal e os seus compostos sejam materiais adequados para muitas aplicações amplamente encontradas na indústria moderna.^{94,95}

De acordo com a OMS, os valores de concentração seguros para níquel em águas devem estar abaixo de 0,2 mg/L, porém as atividades humanas como as emissões de combustíveis que contêm níquel, a produção industrial de níquel e a utilização de produtos que contenham este metal provocam a sua liberação no ambiente e, conseqüentemente, contribuem para que níveis acima daquele sejam encontrados em diferentes fontes.⁸⁷

➤ Níquel e saúde humana

A exposição humana ao níquel ocorre principalmente por inalação, ingestão e absorção dermatológica. O níquel em partículas insolúveis ingressa às células dos vertebrados por fagocitose, enquanto o complexo tetracarbonilníquel (Ni(CO)₄), extremamente tóxico, é solúvel em lipídios e impregna no plasma da membrana.⁹⁶ Ele pode ser transportado às células dos

organismos por difusão ou através de canais de cálcio transportadores de cátions bivalentes 1 (DMT-1), proteínas transportadoras de íons metálicos.⁹⁴

A exposição ao níquel produz uma variedade de efeitos negativos aos seres humanos. A reação imune ao níquel na forma de dermatites é uma das alergias mais comuns.⁹⁷ Além disso, a exposição crônica ao níquel pode produzir doenças respiratórias, cardiovasculares e renais graves. O níquel promove a produção de espécies reativas de oxigênio (ROS) como o radical superóxido (O_2^-), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ácido hipocloroso (HOCl) em várias células como em neutrófilos e monócitos, podendo causar apoptose, uma via de destruição ou morte celular programada ou provocada pelo mesmo organismo com o fim de controlar seu desenvolvimento e crescimento.⁹⁵

As preocupações mais sérias com relação aos efeitos do níquel para a saúde humana são teratogenicidade e carcinogênese, documentadas pela Agência Internacional para Investigação sobre o Câncer (IARC, do inglês *International Agency for Research on Cancer*).⁹⁸ Por muitos anos acreditou-se que somente os compostos de níquel insolúveis eram cancerígenos, como os óxidos de níquel. No entanto, estudos epidemiológicos posteriores indicaram que os compostos de níquel solúveis também poderiam ser cancerígenos, embora em um menor potencial, mesmo que estejam em concentrações muito baixas.^{98,99}

Cádmio

O cádmio é um metal de cor branco azulado que pode ser encontrado em toda a superfície terrestre. Seu estado de oxidação mais comum é o +2, podendo também ser encontrado em estado de oxidação +1, o qual é menos estável. Não se encontra na natureza em estado puro, estando comumente associado com outros metais como o zinco, o chumbo e o cobre.¹⁰⁰

O cádmio é reconhecido como um poluente extremamente relevante devido às suas características de bioacumulação e persistência no ambiente, por causar efeitos negativos aos seres vivos e ser facilmente transportado por meio da água e do ar.¹⁰¹ A liberação de cádmio no meio ambiente geralmente ocorre por centrais elétricas, sistemas de calefação e indústrias metalúrgicas. Devido sua resistência à corrosão, é amplamente utilizado em galvanoplastia, em indústrias que produzem baterias, caveis elétricos, células fotoelétricas baseadas em cádmio, pigmentos e soldas.¹⁰²

Outra fonte de liberação de cádmio ao meio ambiente, de recente preocupação, é advinda do uso de fertilizantes inorgânicos como o fósforo (P), desde que a matéria-prima para obter este fertilizante vem da rocha fosfática que naturalmente contém metal cádmio. Tal

prática aumentará a longo prazo o acúmulo de metal Cd em terras agrícolas,^{103,104} resultando em grave contaminação de produtos agrícolas ou de lençóis freáticos por este metal. A contaminação do solo por metais tóxicos tem grande impacto nos parâmetros do solo, podendo afetar negativamente as suas características e limitar suas funções produtivas e ambientais,¹⁰⁵ razão pela qual é de suma importância o desenvolvimento de tecnologias que visem imobilizar estes metais tóxicos no solo.

Desde que o cádmio foi reconhecido como um agente cancerígeno humano, numerosos estudos começaram a investigar as consequências da exposição das populações humanas ao cádmio, seja por meio do ar ou da ingestão de alimentos e água contaminados com o metal.⁹⁸ Os efeitos dessa exposição foram associados a problemas em órgãos como rins, fígado, pulmões, além de problemas nos sistemas cardiovascular, imunológico e reprodutivo.¹⁰⁰ De acordo com a Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde o valor máximo permitido de cádmio na água potável é de 0,005 mg/L.

Modelos de isotermas de adsorção

Diferentes modelos de isotermas de adsorção são comumente empregados a fim de compreender mais fundamentalmente um processo de adsorção. Neste trabalho os modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) foram utilizados para avaliar a adsorção dos íons metálicos estudados sobre os biocarvões.

O modelo de Langmuir foi proposto por Irving Langmuir, em 1918, a partir de estudos de adsorção de gases sobre filamentos de lâmpadas e foi usado para descrever a adsorção química.⁶⁴ Para deduzir seu modelo, Langmuir faz as seguintes considerações: (i) cada sítio ativo do adsorvente interage com apenas uma molécula do adsorbato, ou seja, a adsorção ocorre com formação de uma monocamada; (ii) a cobertura de saturação da superfície corresponde à ocupação completa dos sítios de adsorção; (iii) todos os sítios de adsorção são energeticamente equivalentes (homogêneos) e não há interação entre moléculas adsorvidas adjacentes, isto é, as interações adsorbato-adsorbato na superfície do adsorvente são inexistentes. Matematicamente, o modelo de Langmuir é expresso pela Equação 11:

$$q_e = \frac{q_{max} K C_e}{1 + K C_e} \quad (11)$$

A Equação 11 na sua forma linearizada fornece:

$$\frac{C_s}{q_s} = \frac{1}{q_{max}K} + \frac{1}{q_{max}}C_s \quad (12)$$

em que q_{max} é a quantidade máxima adsorvida do soluto e K é a constante de Langmuir.

O modelo de Freundlich é um modelo empírico que tenta descrever como a quantidade adsorvida de um soluto depende da concentração de equilíbrio do adsorvato quando um platô não é observado na isoterma de adsorção. Este modelo é usualmente aplicado na descrição de processos de adsorção em que há formação de multicamadas e/ou heterogeneidade de sítios na superfície.⁶⁵ Este modelo é matematicamente descrito pela Equação 13:

$$q_s = K_f C_s^{\frac{1}{n}} \quad (13)$$

Em sua forma linearizada, a Equação 13 assume a forma da Equação 14:

$$\log q_s = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_s \quad (14)$$

em que K_f é a constante de Freundlich e n é uma constante associada com a heterogeneidade da superfície.

O modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R) foi proposto para explicar a adsorção de vapores em sólidos. O modelo D-R foi desenvolvido a partir teoria de Polanyi e a suposição de que a distribuição dos poros no adsorvente segue a distribuição de energia gaussiana.⁶⁶ Ao contrário dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich, o modelo D-R é semi-empírico, em que a adsorção segue o mecanismo de preenchimento dos poros do material, envolvendo forças de Van der Waals, podendo ser aplicado aos processos de adsorção física.^{66,67}

A aplicação deste modelo isotérmico geralmente é para distinguir entre adsorção química e física em processos que envolvem íons metálicos.^{37,68} O modelo não linear D-R é representado pela Equação 15:

$$q_s = q_{max} e^{-k\varepsilon^2} \quad (15)$$

Na sua forma linearizada assume a forma da Equação 16:

$$\ln q_{\varepsilon} = \ln q_{\max} - k\varepsilon^2 \quad (16)$$

em que q_{\max} é a capacidade máxima de sorção (mg/g), k é a constante do modelo D-R (mol^2/KJ^2) e ε é o potencial de adsorção com base na teoria do potencial de Polanyi (KJ/mol). Este último pode ser calculado pela Equação 17:

$$\varepsilon = RT \ln \frac{C_s}{C_e} \quad (17)$$

em que C_s é a solubilidade do adsorbato em (mg/L).

Outro parâmetro de suma relevância fornecido pelo modelo de D-R é a energia livre média da adsorção E (KJ/mol) a qual ajuda a determinar se a adsorção é dominada por processo físico ($E < 8$ KJ/mol) ou químico ($8 < E < 16$ KJ/mol).^{65,67,68} Este parâmetro pode ser calculado pela Equação 18:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2k}} \quad (18)$$

Objetivos

Objetivo geral

- Estudar o comportamento de adsorção de Ni(II) e Cd(II) em biocarvões produzidos a partir de casca de café.

Objetivos específicos

- Produzir biocarvões a partir de casca de café, em diferentes temperaturas de pirólise, e caracterizar os materiais obtidos utilizando diferentes técnicas e análises químicas;
- Investigar a influência da temperatura de pirólise, do pH da solução e da concentração inicial de adsorbato sobre a capacidade de adsorção dos biocarvões para Ni(II) e Cd(II);
- Obter as isotermas de adsorção dos íons metálicos em biocarvão e aplicar diferentes modelos de isoterma a fim de compreender o processo adsorptivo.
- Avaliar as interações envolvidas entre a superfície do biocarvão e os íons metálicos.
- Definir as condições de operação que promovem os maiores valores de adsorção no sistema estudado.

Materiais e Métodos

Reagentes

A Tabela 6 apresenta os reagentes utilizados nesse trabalho com suas respectivas purezas e fornecedores. Os reagentes foram utilizados como recebidos. Todas as soluções foram preparadas usando água destilada.

Tabela 6. Fórmula química, pureza e fornecedores dos reagentes utilizados.

Reagente	Fórmula	Pureza	Fornecedor
Sulfato de níquel hexahidratado	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99%	Synth
Cloreto de cádmio monohidratado	$\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99,99%	Riedel-de-Haën™
Hidróxido de sódio	NaOH	99%	Synth
Ácido acético	CH_3COOH	99,7%	Vetec
Ácido fosfórico	H_3PO_4	85%	Synth
Ácido clorídrico	HCl	37%	Neon
Cloreto de sódio	NaCl	98%	Synth

Fonte: próprio autor.

Síntese dos biocarvões

Os biocarvões utilizados neste trabalho foram produzidos no laboratório do Grupo de Espectroscopia Teórica e Aplicada do Departamento de Física da Universidade Federal de Lavras (UFLA). A casca de café utilizada como biomassa na produção dos biocarvões foi coletada na Fazenda Limeira, Nepomuceno - MG e foi obtida por meio do processo de despulpamento via seca dos grãos de café. O preparo da biomassa foi feito a partir de sua secagem em uma estufa a $(105 \pm 3)^\circ\text{C}$ durante 25 h para eliminar a umidade.

O processo de pirólise para produção dos biocarvões seguiu a metodologia descrita por J. R. Franca (2020).¹⁰⁶ De forma simplificada, um forno tubular com três zonas de aquecimento independente foi utilizado. Para cada biocarvão produzido foram pesados aproximadamente 50 g do material precursor seco e triturado. A temperatura inicial do forno foi de 100°C , sendo elevada até atingir a temperatura final desejada ($400, 500, 750$ ou 900°C) a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. A temperatura final foi mantida por 2 h e então a amostra foi deixada esfriar naturalmente até temperatura ambiente. Durante o processo de aquecimento, o forno manteve-se sob um fluxo constante de $400\text{ mL}/\text{min}$ de argônio. Após resfriado, o material

foi triturado e peneirado em granulometria de 100 mesh. Os materiais produzidos foram denominados BC400, BC500, BC750 e BC900 de acordo com a temperatura final de pirólise.

Área superficial específica

O método Brunauer–Emmett–Teller (BET) foi usado para determinar a área superficial específica dos biocarvões. Análises foram realizadas em um equipamento NOVA 1200 Quantachrome, usando isothermas de adsorção/dessorção física de N₂ a 77 K. Amostra de cada biocarvão foram previamente secas sob vácuo a 80 °C desgaseificadas por 5 h antes das análises. Isothermas foram realizadas na faixa de pressão entre 0-1,000 atm. As isothermas de adsorção/dessorção de N₂ obtidas para cada biocarvão são apresentadas em anexo.

Ponto de carga zero

O ponto de carga zero (PCZ) de cada biocarvão foi determinado pelo método de adição de sólido, de acordo com a seguinte metodologia:⁹³ 25,00 mL de uma solução de NaCl 0,100 mol/L em um pH definido (pH_{inicial} = 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 11,0 ou 12,0) foram adicionados em um erlenmeyer de 125 mL contendo 0,0250 g do sólido. Os sistemas obtidos foram agitados em uma incubadora shaker com controle de temperatura (TECNAL TE-424) a 150 rpm e 25,0 °C durante 24 horas. Após este tempo, o sobrenadante foi recolhido para medida do pH final e um gráfico de ΔpH (pH_{final} - pH_{inicial}) versus pH_{inicial} foi obtido. O PCZ foi definido como o valor de pH no qual a curva interceptou o eixo das abscissas. Os experimentos foram feitos em duplicata e os ajustes de pH das soluções foram feitos com soluções de NaOH ou HCl.

Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas para investigar as características dos materiais quanto aos possíveis grupos funcionais presentes em sua estrutura. Análises foram realizadas com os diferentes biocarvões sintetizados, com a biomassa de casca de café *in natura* e com os biocarvões BC400 e BC500 saturados com os metais Cd e Ni. Para impregnação dos biocarvões com os metais, misturou-se 0,0300 g de cada material com uma solução de concentração igual a 200 mg/L de cada metal, em solução tampão de pH 5,0, mantendo-se sob agitação a 150 rpm por 24 horas, a 25,0 °C. Após este tempo, as misturas foram filtradas e o sólido foi lavado 5 vezes com 5 mL de água deionizada. Os sólidos foram então secos por 24 horas em estufa a 65 °C e armazenados em dessecador até a realização das análises. Amostras obtidas na ausência dos metais foram submetidas ao mesmo procedimento e utilizadas como branco. Os espectros foram coletados na

faixa entre 500 e 4000 cm^{-1} utilizando um espectrômetro IRAfinity-1 no modo de reflexão total atenuada (ATR). A resolução foi de 4 cm^{-1} e o número de varreduras foi de 32 para cada espectro obtido.

Número de funções ácidas e básicas

Os números de funções ácidas e básicas para cada biocarvão foram determinados por titulação condutimétrica usando um condutivímetro Modelo CG 1800, conforme metodologia descrita na literatura.¹⁰⁷ Inicialmente uma suspensão de biocarvão foi preparada pela mistura de $0,1000 \pm 0,0010$ g de adsorvente e 300 mL de solução aquosa de HCl 0,00814 mol/L. A suspensão foi adicionada em um recipiente encamisado conectado a um banho termostático Modelo MA-184 com circulação forçada de água para controle da temperatura do sistema a $25,0 \pm 0,1$ °C. O sistema foi mantido sob agitação durante 1 h até a condutividade permanecer constante. Então, a suspensão foi titulada com uma solução aquosa de NaOH 0,1669 mol/L realizando adições sequenciais de alíquotas de 0,10 mL da solução. A condutividade da suspensão após cada adição da solução da base foi registrada. Um experimento controle foi realizado repetindo-se o procedimento descrito na ausência do biocarvão. Todas as soluções usadas foram previamente padronizadas.

Uma curva de titulação condutimétrica foi então obtida e utilizada para obter os números de funções ácidas e básicas em cada material. Para cada biocarvão essa curva foi construída plotando a condutividade elétrica corrigida em função do volume de solução de NaOH adicionado, em que a correção da condutividade elétrica experimental foi feita pelo fator de diluição realizada durante cada injeção de solução ao sistema, conforme a Equação 19:

$$K_{\text{corrigida}} = K \frac{(V_i + V)}{V} \quad (19)$$

em que K e $K_{\text{corrigida}}$ são as condutividades elétricas ($\mu\text{S}/\text{cm}$) medida experimentalmente e corrigida pelo fator de diluição da solução, respectivamente, V_i é o volume inicial (mL) do sistema titulado e V é o volume total da solução titulante (mL) adicionado ao sistema.

Estudos de adsorção

De forma geral, os estudos de adsorção foram conduzidos dispersando 0,04 g de biocarvão em um erlenmeyer de 125 mL contendo 20 mL de uma solução do íon metálico (níquel ou cádmio) de concentração inicial C_i preparada em tampão ácido acético/acetato/ácido fosfórico/fosfato. Então, os sistemas foram agitados em incubadora shaker a 150 rpm e a 25,0 °C durante 24 horas, a fim de alcançar o equilíbrio termodinâmico (Experimentos prévios foram realizados para determinar o tempo de equilíbrio de adsorção, o qual foi inferior a 1 h). Ao término desse período, os sistemas foram coletados, transferidos para tubos falcon de 50 mL e centrifugados a 3000 rpm. Por fim, o sobrenadante foi recolhido e diluído quando necessário para análise da concentração do metal por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Para cada condição avaliada, experimentos foram realizados em duplicata. A capacidade de adsorção foi calculada a partir da Equação 20:

$$q_e = \frac{(C_e - C_o) \cdot V}{m} \quad (20)$$

em que q_e é a capacidade de adsorção do material (mg/g), C_o e C_e são as concentrações no sobrenadante do íon metálico no início e no equilíbrio (mg/L), respectivamente, V é o volume de sobrenadante (L) e m é a massa do material (g).

Influência do pH

As capacidades de adsorção foram avaliadas em pH 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0. Valores de pH superiores a 5,0 não foram investigados a fim de evitar a precipitação dos metais na forma de hidróxidos, garantindo que a remoção do íon metálico da solução seja apenas devido ao processo de adsorção. Experimentos foram conduzidos utilizando o material BC400 e com uma concentração inicial de íon metálico (cádmio ou níquel) igual a 100 mg/L.

Influência da temperatura de pirólise

A fim de avaliar o efeito da temperatura de pirólise do biocarvão sobre a capacidade de adsorção dos íons metálicos avaliados, estudos de adsorção foram conduzidos utilizando-se os materiais BC400, BC500, BC750 e BC900 como adsorventes. Nesses estudos utilizou-se uma concentração inicial de íon metálico (Cádmio ou Níquel) igual a 100 mg/L e pH 5,0.

Estudos de isotermas

Isotermas de adsorção dos íons metálicos sobre os biocarvões foram obtidas para os biocarvões BC400 e BC500 em pH 5,0. As concentrações iniciais de íon metálico avaliadas foram de 10, 15, 20, 40, 60, 100, 150 e 200 mg/L.

Os modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) foram ajustados aos dados experimentais e os ajustes foram analisados usando o coeficiente de determinação (R^2) e a raiz do erro quadrático médio (RMSE), o qual reflete a diferença entre a quantidade de metal adsorvida prevista pelo modelo ajustado (q_{est}) e a quantidade de metal adsorvida determinada experimentalmente (q_{exp}), de acordo com a Equação 21:

$$RMSE = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^N [(q_{est} - q_{exp})/q_{exp}]^2}}{N} \quad (21)$$

em que N é o número de dados experimentais da isoterma.

Resultados e discussão

Caracterização dos Biocarvões

Área superficial específica

Visto que o processo de adsorção é um fenômeno principalmente de superfície, conhecer a área superficial específica de um material adsorvente é de extrema importância, de modo que medidas de área superficial específica para cada biocarvão foram determinadas usando o método BET. A análise dessas informações no caso dos materiais aqui estudados é de grande importância para verificarmos a influência da temperatura de pirólise sobre as propriedades do biocarvão. A Tabela 7 apresenta os valores de área superficial específica obtidos para os diferentes biocarvões.

Tabela 7. Valores de área superficial específica dos biocarvões.

<i>Amostra</i>	<i>Área superficial específica (m²/g)</i>
<i>BC400</i>	2,095
<i>BC500</i>	3,633
<i>BC750</i>	2,403
<i>BC900</i>	4,435

Fonte: Próprio autor.

No geral, os valores de área superficial específica aumentaram quando a temperatura de pirólise aumentou. Na faixa de temperatura de pirólise avaliada, esses valores aumentaram de 2,095 m²/g para 4,435 m²/g quando a temperatura de pirólise aumentou de 400 para 900 °C. Esse comportamento está coerente com outros trabalhos descritos na literatura e é atribuído à perda progressiva de substâncias voláteis, e consequente formação de canais na estrutura dos biocarvões, à medida que a temperatura de pirólise aumenta.^{7,33,108} Além disso, a magnitude dos valores encontrados é similar a biocarvões obtidos a partir de outros materiais lignocelulósicos. Por exemplo, Peng et al. (2016), na caracterização de biocarvões produzidos a partir de bagaço de cana, obtiveram biocarvões com áreas superficiais específicas com valores de 2,08 e 3,11 m²/g em temperaturas de 300 e 400 °C, respectivamente.⁷ No entanto, estes valores são muito inferiores quando comparados com aqueles obtidos por Angin et al. (2013) para biocarvões preparados a partir da torta de prensagem de sementes de cártamo com ativação química usando cloreto de zinco, que determinaram valores área superficial específica de 249,3 e 491,9

m^2/g para biocarvões preparados em temperaturas de pirólise de 600 e 700 °C, respectivamente.³⁷ De acordo com Rajapaksha et al. (2016), além da matéria prima, diversos parâmetros de operação podem afetar a área superficial específica final de um biocarvão como velocidade de aquecimento, gás inerte empregado, temperatura final de pirólise, tipo de forno usado, entre outros.³⁴ Essa complexidade de fatores pode ser evidenciada pela redução no valor de área superficial específica que foi observada em nossos resultados quando a temperatura de pirólise do biocarvão aumentou de 500 para 750 °C. Um comportamento similar é observado no trabalho de Junwei Jin et al. (2016) que caracterizaram biocarvões obtidos a partir de lodos residuais secos a diferentes temperaturas de pirólise, mostrando que aqueles produzidos a 550 °C apresentaram uma maior área superficial específica do que aqueles produzidos a 600 °C, com valores de 8,45 e 5,99 m^2/g , respectivamente.¹⁰⁹

Ponto de carga zero

O ponto de carga zero (PCZ) é definido como o valor de pH no qual a carga líquida na superfície de um material é igual a zero. Desde que esta grandeza depende das propriedades químicas e eletrônicas dos grupos funcionais presentes na superfície do material,⁹³ a determinação do PCZ dos biocarvões produzidos neste trabalho permite obter informações qualitativas sobre os grupos funcionais presentes em suas superfícies. A Figura 2 apresenta os gráficos de ΔpH ($\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$) versus $\text{pH}_{\text{inicial}}$ para os diferentes biocarvões avaliados.

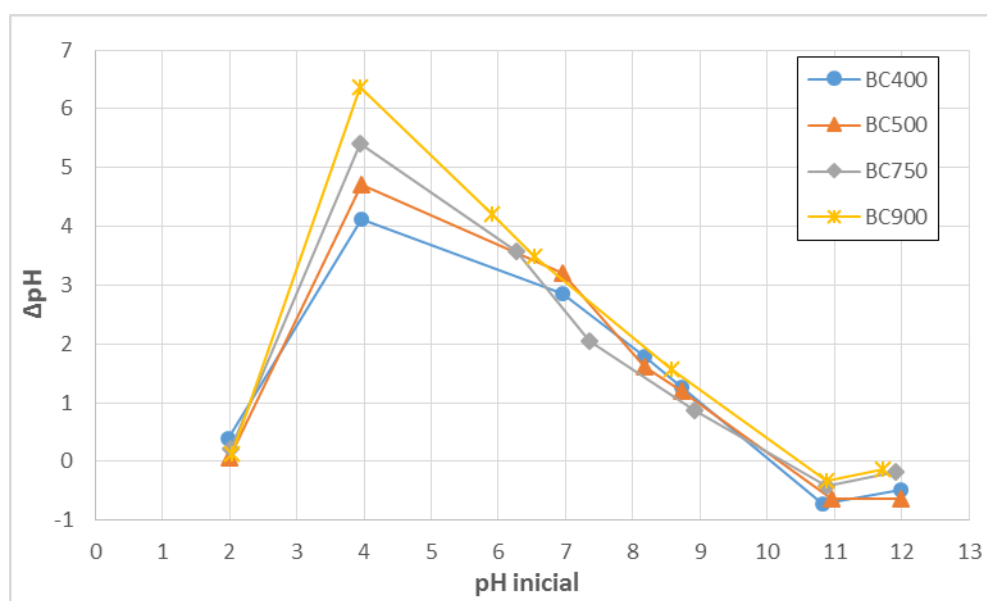


Figura 2. ΔpH ($\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$) versus $\text{pH}_{\text{inicial}}$ para determinação do ponto de carga zero dos biocarvões BC900, BC750, BC500 e BC400.

A partir da interseção das curvas de ΔpH versus $\text{pH}_{\text{inicial}}$ com o eixo das abscissas, os valores de PCZ dos biocarvões foram determinados e são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Valores de ponto de carga zero para os diferentes biocarvões estudados.

<i>Biocarvão</i>	<i>PCZ</i>
<i>BC900</i>	10,48
<i>BC750</i>	10,26
<i>BC500</i>	10,18
<i>BC400</i>	10,05

Fonte: próprio autor.

Como pode ser observado, os valores de PCZ foram elevados (superiores a 10 para todos os biocarvões estudados), indicando que grupos funcionais básicos com elevado valor de pK_a na superfície desses materiais foram protonados, mais que grupos ácidos foram desprotonados, quando os biocarvões foram dispersos em meio aquoso. Além disso, um aumento na temperatura de pirólise resultou em um leve aumento no valor do PCZ, o qual pode ser atribuído ao efeito do aumento da temperatura de pirólise em aumentar a evaporação de espécies contendo oxigênio ácido na superfície do biocarvão.⁹³ Apesar desse comportamento, a pequena variação observada também sugere que a proporção entre grupos ácidos e básicos fortes na superfície do biocarvão deve variar pouco com a mudança da temperatura de pirólise do biocarvão. Resultados de PCZ reportados por Leng et al. (2015) para biocarvões produzidos a partir de casca de arroz também revelaram apenas um leve aumento nos valores de PCZ com o aumento da temperatura de pirólise do biocarvão. Tais autores encontraram valores de PCZ de 6,64, 6,75 e 7,06 em temperaturas de pirólise de 260, 300 e 340 °C, respectivamente,⁷² os quais foram bem menores que os encontrados para os biocarvões de casca de café, indicando que a natureza da matéria prima utilizada na produção do biocarvão afeta diretamente a natureza química dos grupos superficiais do biocarvão.

FTIR

Espectros de infravermelho das amostras de BC400, BC500, BC750 e BC900 e da casca de café *in natura* foram obtidos a fim de identificar os grupos funcionais presentes na superfície desses materiais e avaliar o efeito da temperatura de pirólise sobre a composição química na superfície do biocarvão. Na Figura 3 são apresentados os espectros de FTIR para as amostras analisadas.

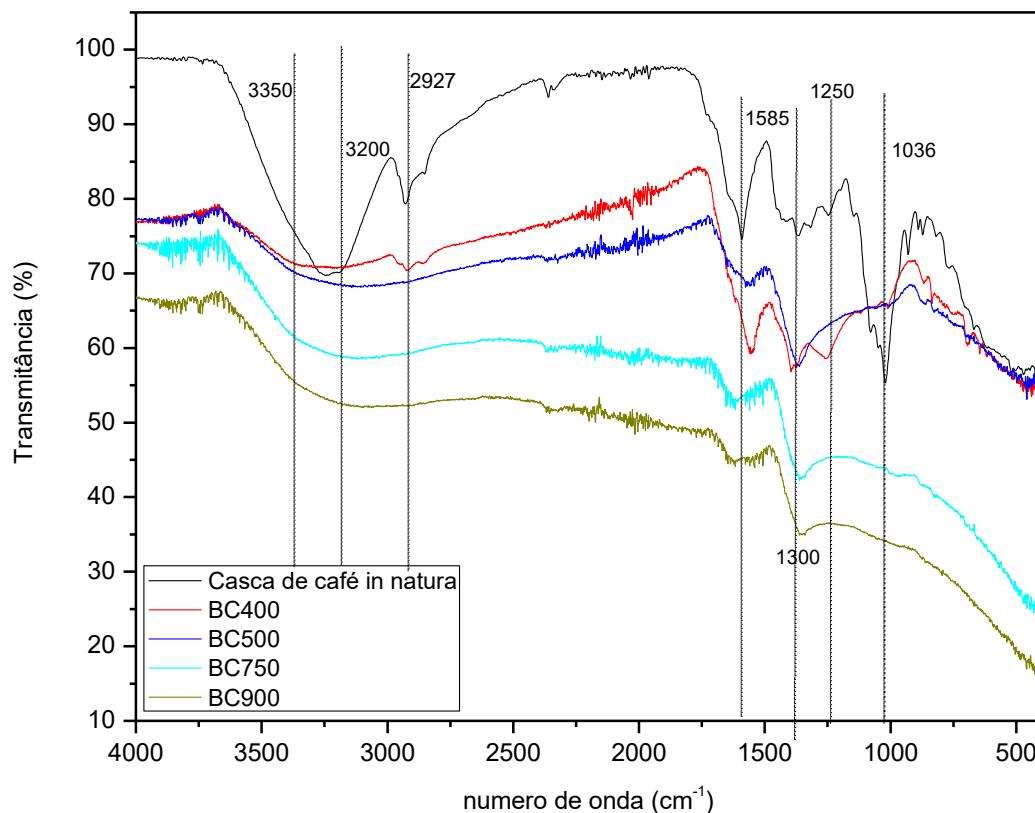


Figura 3. Espectros de infravermelho para casca de café *in natura*, BC400, BC500, BC750 e BC900.

Os espectros obtidos revelam uma série de bandas de absorção localizadas em diferentes números de onda, indicando a existência de uma diversidade de grupos funcionais tanto na biomassa *in natura* quanto nos biocarvões obtidos a partir dela. Entretanto, com a pirólise da biomassa e o aumento da temperatura desse processo houve o desaparecimento de várias dessas bandas e/ou mudança de suas intensidades. Essas diferenças indicam que os grupos funcionais presentes e a quantidade relativa destes nas superfícies dos diferentes materiais é afetada pelo processo de pirólise e dependente da temperatura desse processo.

A banda intensa em torno de 2927 cm^{-1} no espectro da biomassa *in natura* é atribuída especialmente ao estiramento das ligações C–H presentes nas cadeias carbônicas alifáticas da celulose e hemicelulose que constituem esse material.¹¹⁰ Essa banda também foi observada no espectro do BC400 em uma menor intensidade relativa, mas desapareceu nos espectros dos demais biocarvões, indicando que o aumento da temperatura de pirólise levou à degradação ou modificação daquelas estruturas, inclusive a grafitação do material.¹¹¹

No espectro FTIR da casca de café é possível observar uma banda em torno de 1036 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento assimétrico de SO_2 dos grupos SO_3H , desaparecendo

para os espectros de todos os biocarvões, o que indica a perda dos grupos SO_3H com a pirólise do material.⁴⁹

A banda de absorção ampla em torno de $3200\text{--}3350\text{ cm}^{-1}$ observada para todos os materiais corresponde à vibração de alongamento da ligação O-H de grupos hidroxila. Essa banda foi intensa no material *in natura* e refere-se a grupos fenólicos e hidroxílicos presentes na estrutura da celulose, hemicelulose e lignina, além de água existente neste material. Porém, o aumento da temperatura de pirólise reduziu a intensidade relativa dessa banda nos espectros de todos os biocarvões, indicando que a pirólise da biomassa causou a perda de grupos funcionais contendo O-H .^{49,112} Uma banda em 1250 cm^{-1} , característica de estiramento da ligação C-O de grupo fenólico é observada apenas para a biomassa *in natura* e para o BC400, indicando que a partir de temperaturas de pirólise superiores a 500 °C estes grupos funcionais são perdidos.¹¹³

Uma banda em torno de $1585\text{ -- }1700\text{ cm}^{-1}$, também presente em todas as amostras, é atribuída aos modos de vibração de anel aromático (C=C) e grupos ácidos aromáticos (C=O) na forma carboxílica,¹¹⁴ provavelmente íons carboxilato. Essa banda foi levemente deslocada para maiores números de onda nos espectros do BC750 e BC900, sugerindo a grafitização da fibra da casca de café com o aumento da pirólise.¹¹¹ Além disso, foram observadas bandas na região de $1420\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ para a casca de café e todos os biocarvões, atribuídas à deformação de CH_3 alifáticos e C-H de compostos aromáticos.¹¹²

Em resumo, os resultados confirmaram a presença de grupos -OH , -COOH e $\text{-SO}_3\text{H}$ na superfície da casca de café *in natura*, bem como uma perda expressiva desses grupos nos biocarvões à medida que a temperatura de pirólise aumentou. Estes resultados estão em concordância com aqueles obtidos nas análises de PCZ em que se mostrou uma perda de grupos contendo oxigênio ácidos em maiores temperaturas de pirólises. Na estrutura do BC400 estão presentes cadeias carbônicas alifáticas, grupos fenólicos e grupo aromáticos. São marcantes as ligações do tipo -C=C- e -C=O de estruturas aromáticas e grupos ácidos aromáticos. A estrutura do BC500 mantém as características do BC400, entretanto tem-se a perda de estruturas de cadeias carbônicas alifáticas, estando presentes grupos fenólicos e hidroxílicos, assim como estruturas aromáticas. Por fim, os biocarvões BC750 e BC900 mostraram uma estrutura química similar entre si, na qual predominam estruturas aromáticas resultantes provavelmente do processo de grafitização da celulose e hemicelulose.

Determinação do número de grupos ácidos e básicos

A fim de obter informação quantitativa sobre os grupos básicos e ácidos presentes na superfície dos biocarvões, fez-se o uso da titulação condutimétrica. A estimativa do número de grupos ácidos e básicos na superfície dos biocarvões baseia-se nas diferenças das curvas de titulação condutimétrica obtidas quando uma solução de NaOH titula uma solução controle de HCl (sem biocarvão) e quando a mesma solução de NaOH titula uma suspensão de biocarvão em solução de HCl, nas mesmas condições de temperatura, pressão e concentração da solução de HCl. As curvas de titulação condutimétrica obtidas no experimento controle e nos experimentos na presença dos biocarvões (BC400, BC500, BC750 e BC900) são apresentadas nas Figuras 4-8.

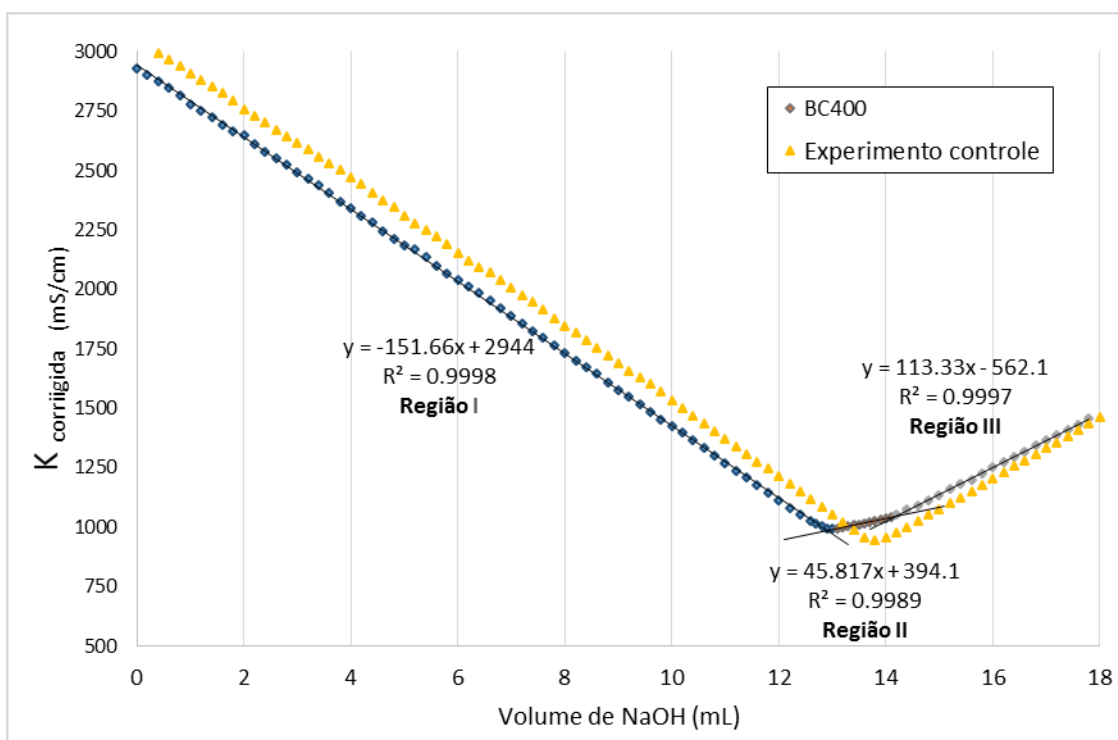


Figura 4. Curvas de titulação condutimétrica para a titulação de NaOH 0,1669 mol/L sobre 300 mL de HCl 0,00814 mol/L, na ausência (experimento controle) e na presença de 0,1000 ± 0,0010 g de BC400, a 25,0 °C.

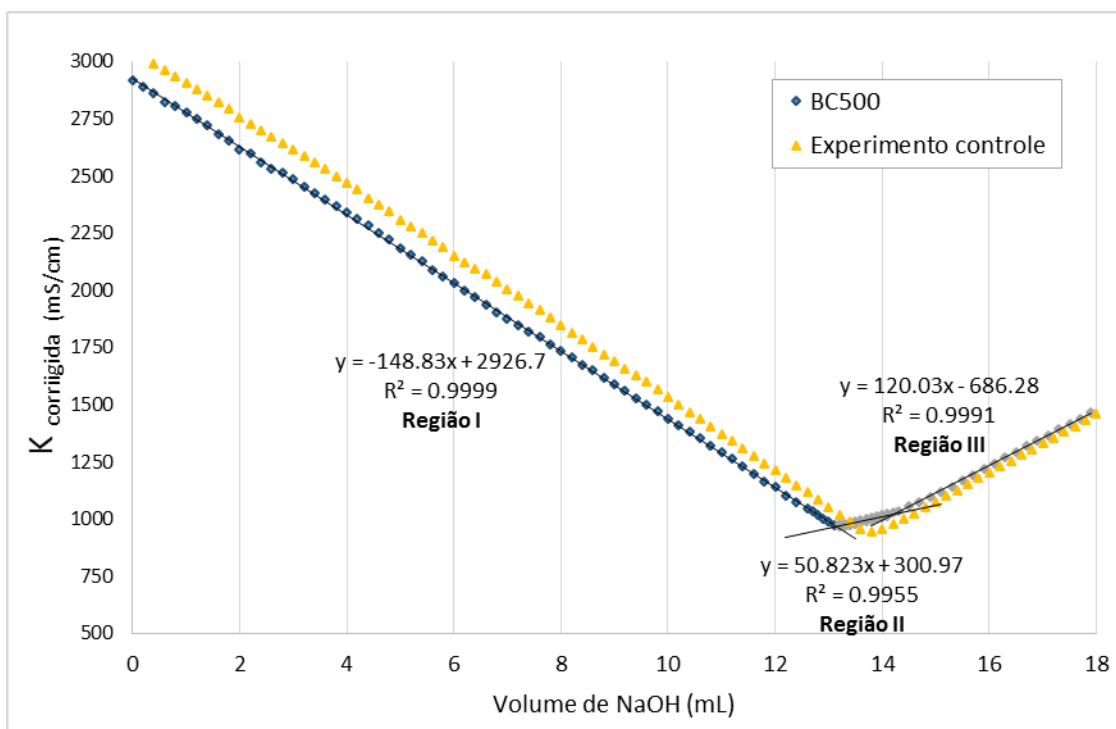


Figura 5. Curvas de titulação condutimétrica para a titulação de NaOH 0,1669 mol/L sobre 300 mL de HCl 0,00814 mol/L, na ausência (experimento controle) e na presença de 0,1000 ± 0,0010 g de BC500, a 25,0 °C.

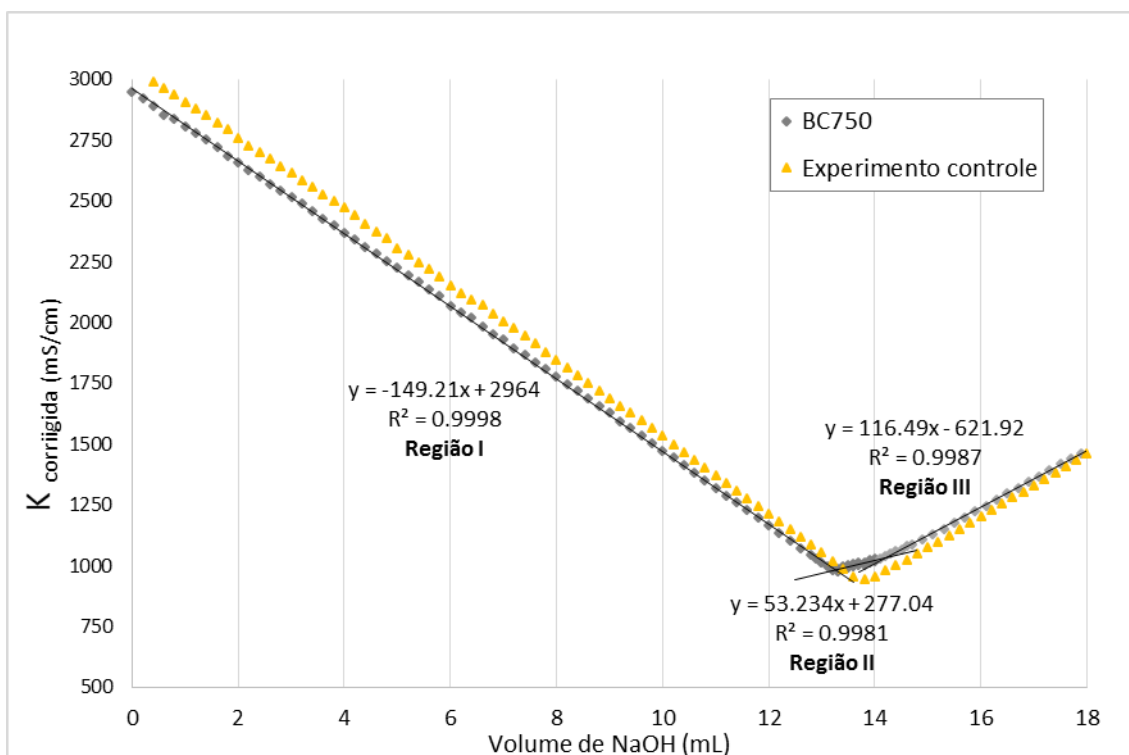


Figura 6. Curvas de titulação condutimétrica para a titulação de NaOH 0,1669 mol/L sobre 300 mL de HCl 0,00814 mol/L, na ausência (experimento controle) e na presença de 0,1000 ± 0,0010 g de BC750, a 25,0 °C.

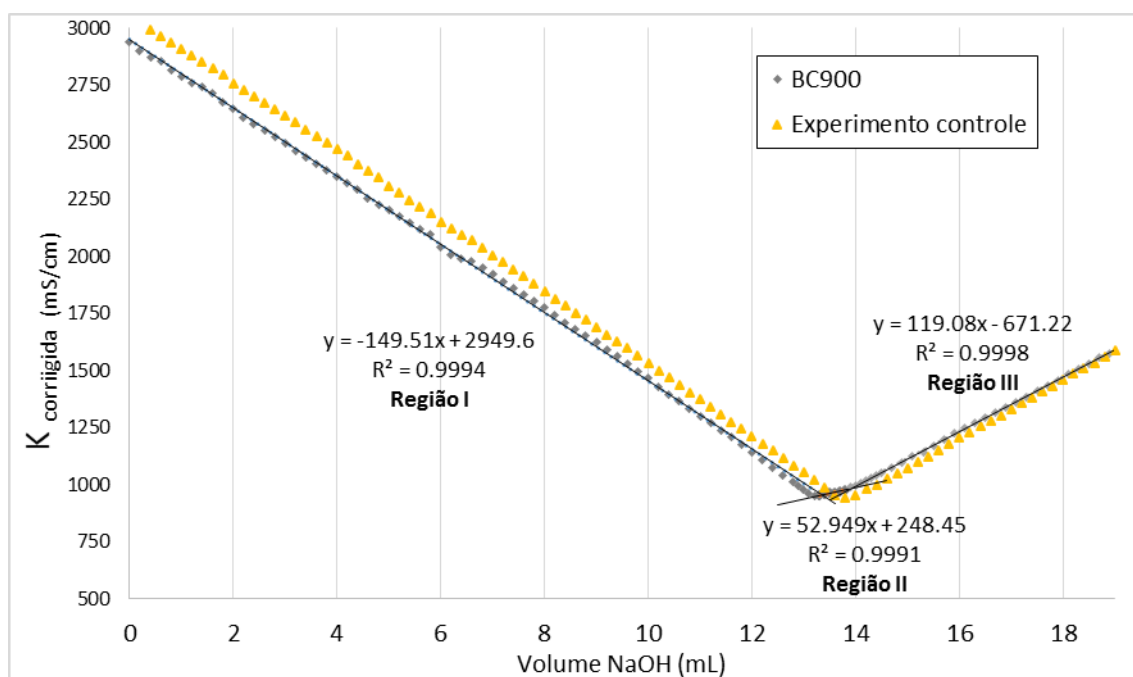


Figura 7. Curvas de titulação condutimétrica para a titulação de NaOH 0,1669 mol/L sobre 300 mL de HCl 0,00814 mol/L, na ausência (experimento controle) e na presença de 0,1000 ± 0,0010 g de BC900, a 25,0 °C.

Conforme pode-se observar, a curva de titulação condutimétrica para o experimento controle (titulação da solução de HCl 0,00814 mol/L) apresentou um perfil em V, com duas regiões lineares distintas. Esse é o perfil típico das curvas de titulação condutimétrica envolvendo a titulação de um ácido forte por uma base forte (ou vice versa) e o mínimo da curva ocorre no valor de volume de titulante necessário para neutralizar a solução do titulado, ou seja, o ponto de equivalência.¹¹⁵ As curvas de titulação condutimétrica obtidas na presença dos biocarvões, por outro lado, apresentaram um perfil distinto, em que três regiões lineares estão presentes (uma ampliação da Figura 4 na região em torno do mínimo das curvas é apresentado na Figura 8, para uma melhor visualização).

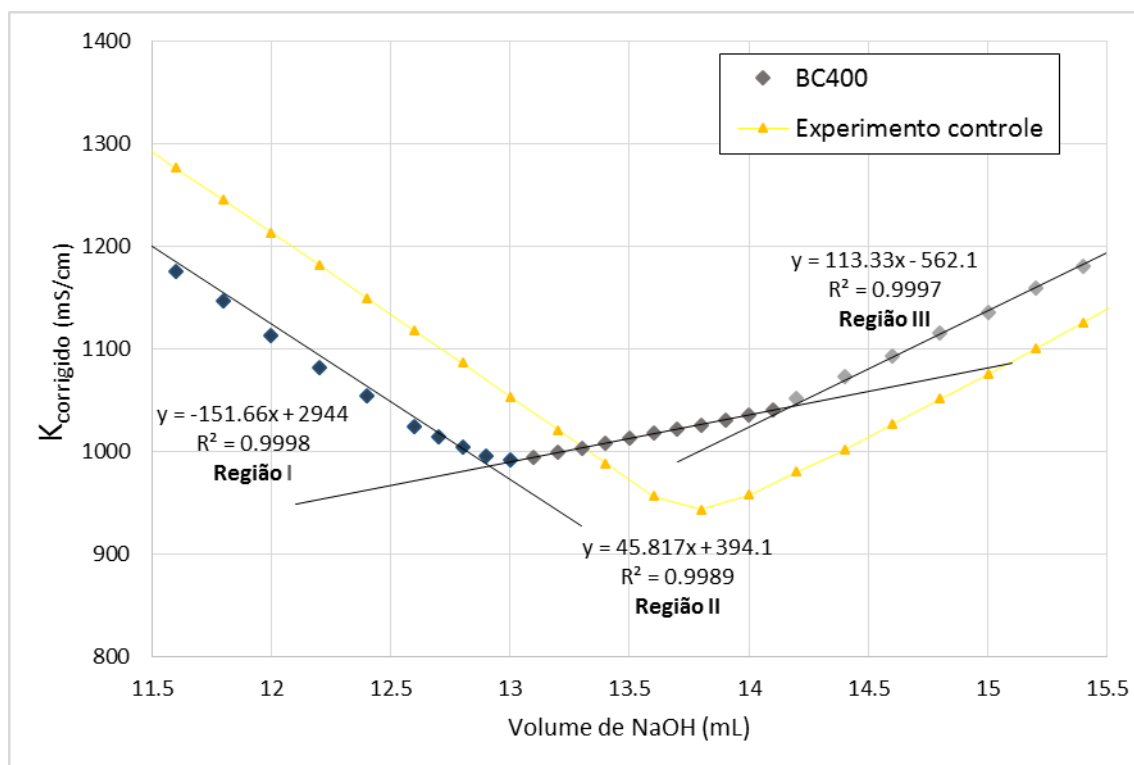


Figura 8. Figura 4 ampliada na região em torno do mínimo das curvas, destacando as três regiões distintas na curva de titulação condutimétrica na presença do biocarvão BC400.

O aparecimento de duas regiões lineares após o mínimo da curva é associado à presença de ácidos fortes e fracos presentes no titulado, podendo as três regiões da curva serem interpretadas da seguinte forma: a região I (parte decrescente da curva) corresponde à neutralização do ácido forte, isto é, o HCl; a região II (primeira região linear crescente da curva) corresponde à neutralização de grupos ácidos fracos presentes na superfície dos biocarvões); e a região III (última parte linear da curva) corresponde ao aumento da condutividade gerado pela adição do excesso de titulante.^{107,115}

Para todas as curvas obtidas na presença de biocarvão, o volume da solução de NaOH necessário para neutralizar a solução de HCl no experimento controle (V_0) foi maior do que aquele necessário para neutralizar o HCl nas suspensões dos biocarvões (V_1). Além disso, comparando a primeira região das curvas do experimento controle e do experimento na presença do biocarvão, observa-se que os valores de $K_{\text{corrigida}}$ no experimento controle foram maiores. Esses resultados revelam que uma quantidade de H_3O^+ proveniente da ionização do HCl foi neutralizada por grupos básicos do biocarvão. Baseado nisso, a diferença entre aqueles volumes pode ser usada para calcular o número de funções básicas presentes na superfície dos biocarvões ($n_{\text{funções básicas}}$), conforme apresentado na Equação 22.

$$n_{\text{funções básicas}} = \frac{C_{\text{NaOH}}(V_0 - V_1)}{W_{\text{BC}}} \quad (22)$$

em que $n_{\text{funções básicas}}$ é expresso em mmol/g, C_{NaOH} é a concentração da solução titulante, em mol/L, e W_{BC} é a massa de biocarvão.

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 ($n_{\text{funções ácidas}}$) usando a Equação 23.

$$n_{\text{funções ácidas}} = \frac{C_{\text{NaOH}}(V_2 - V_1)}{W_{\text{BC}}} \quad (23)$$

em que V_2 é o valor de volume em que ocorre o intercepto das funções de primeiro grau que foram ajustadas às regiões II e III da curva obtida na presença do biocarvão e todos os outros parâmetros têm o mesmo significado daqueles da Equação 22. As funções de primeiro grau representando cada região das curvas de titulação condutimétrica (Figuras 4–7) foram determinadas por regressão linear usando o software Microcal OriginPro® 8.0. Os valores de V_0 e V_1 também foram determinados a partir dos interceptos das funções de primeiro grau representando as regiões de interesse em cada caso.

Na Tabela 9 são apresentados os valores de quantidades de funções básicas e ácidas obtidos para cada biocarvão.

Tabela 9. Número de funções básicas e ácidas para os biocarvões BC400, BC500, BC750 e BC900.

Biocarvão	V_0 (mL)	V_1 (mL)	V_2 (mL)	W_{BC} (g)	$n_{\text{básicos}}$ (mmol/g)	$n_{\text{ácidos}}$ (mmol/g)
BC400	13,85	12,91	14,16	0,1001	1,574	2,086
BC500	13,85	13,15	14,26	0,1001	1,175	1,857
BC750	13,85	13,27	14,21	0,1000	0,973	1,566
BC900	13,85	13,34	13,91	0,1005	0,854	0,938

Fonte: Próprio autor

Os maiores valores de número de funções básicas e ácidas foram observados para o BC400, com valores de 1,574 e 2,086 mmol/g, respectivamente, e o aumento da temperatura de pirólise do biocarvão levou a uma diminuição tanto do número de funções ácidas quanto do

número de funções básicas na superfície dos biocarvões. Esse resultado corrobora com o processo de evaporação de compostos voláteis contendo grupamentos químicos oxigenados, usualmente grupos ácidos e básicos, que ocorre mais intensamente em temperaturas de pirólise maiores e também concorda com o que foi evidenciado nos espectros de infravermelho dos respectivos biocarvões, a partir dos quais podemos assumir a perda de cadeias carbônicas alifáticas e a desidratação das cadeias de celulose e hemicelulose, bem como a evaporação e decomposição de grupos funcionais contendo duplas ligações C=C como as estruturas aromáticas (seção 5.1.2). Por fim, esses resultados também concordam com os dados de PCZ, confirmando que os valores de PCZ próximos dos diferentes biocarvões deve-se a um balanço de perda simultânea de grupos funcionais de caráter ácido e básico.

Os valores de número de funções ácidas e básicas encontrados aqui foram superiores aos obtidos por Madduri et al. (2020) para um biocarvão de madeira de pinho preparado a uma temperatura de pirólise de 300 °C e oxidado com oxona (conteúdo de grupos ácidos de 0,6 mmol/g).¹¹⁶ Esse valor é quase 7 vezes menor que o número de grupos ácidos determinado aqui para o BC400, indicando que a natureza da biomassa e outras condições de produção do biocarvão, que vão além da temperatura de pirólise, afetam marcadamente a quantidade de funções ácidas/básicas na superfície do biocarvão.

Estudos de adsorção

Influência do pH da solução

Em função da presença de diferentes grupos funcionais protonáveis na estrutura dos biocarvões, a carga líquida em sua superfície depende do pH do meio, sendo fundamental avaliar o efeito deste parâmetro na adsorção dos íons metálicos. A Figura 9 apresenta a influência do pH da solução sobre a adsorção de Ni(II) e Cd(II) em BC400, a 25,0 °C, na faixa de pH 2,0–5,0. Valores de pH superiores a 5,0 não foram avaliados devido à formação de hidroxocomplexos insolúveis dos metais que poderiam mascarar o processo de adsorção.

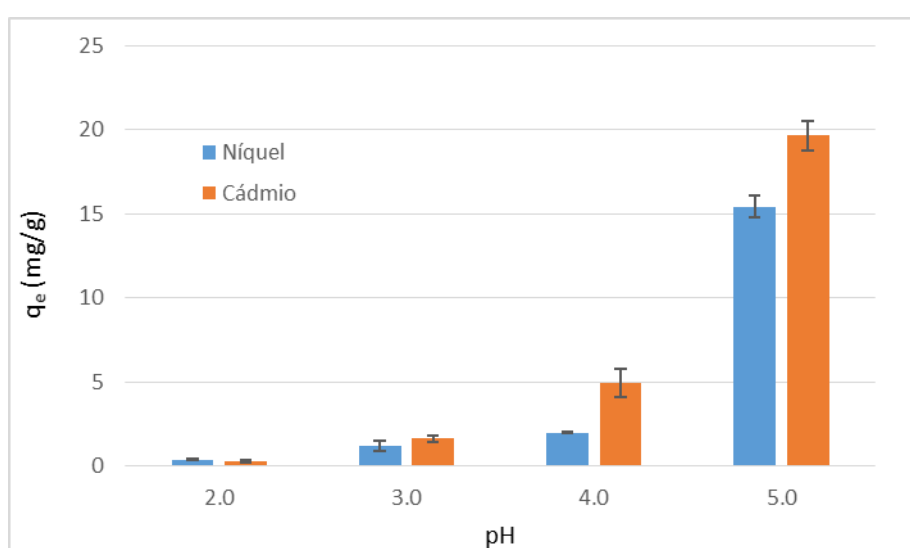


Figura 9. Capacidades de adsorção de BC400 para Ni(II) e Cd(II) em função do pH. Condições: 25,0 °C; 150 rpm; 24 h; $C_o = 100$ mg/L; 2,0 g/L de adsorvente.

As quantidades adsorvidas de ambos os íons metálicos sobre BC400 foram quase nulas em pH 2,0 e aumentaram à medida que o pH aumentou até 5,0, indicando que interações eletrostáticas devem ser as principais responsáveis pelo processo de adsorção. Em toda faixa de pH avaliado, tanto os íons metálicos (presentes na forma de íons bivalentes hidratados) quanto a superfície do BC400 ($PCZ > pH$) encontram-se carregados positivamente. Portanto, em pH 2,0, uma elevada carga líquida positiva na superfície do BC400 deve promover uma elevada repulsão eletrostática dos íons metálicos, impedindo que a adsorção ocorra. Por outro lado, à medida que o pH aumenta, grupos funcionais mais ácidos na superfície do biocarvão, especialmente grupos carboxílicos ($-COOH$) são desprotonados. Isso leva à presença de sítios de adsorção negativamente carregados no material, os quais podem interagir por meio de atração eletrostática com os cátions metálicos. Apesar disso, a carga líquida na superfície do

biocarvão continua positiva, o que deve justificar valores de adsorção baixos em comparação com outros adsorventes.^{2,31,89,90} Com base nesses resultados, o pH 5,0 foi escolhido para continuar com os experimentos seguintes.

Nossos resultados concordam com aqueles de Sadok et al. (2019) que utilizaram biocarvões produzidos a partir de borra de café (ativação química com 0,1 M de NaOH a 45 °C) para adsorver íons cobre. Esses autores verificaram um aumento na quantidade adsorvida do íon metálico com o aumento do pH, obtendo quantidades adsorvidas de 9 e 13 mg/g em valores de pH iguais a 2 e 5, respectivamente.⁴⁷ Chen et al. (2011) verificaram o mesmo efeito do pH no estudo da adsorção de cobre e zinco em biocarvão produzido a partir de madeira. Quantidades adsorvidas de cobre e zinco foram de 10,1 e 8,2 mg/g, respectivamente, em pH 5.¹⁰⁸

Influência da temperatura de pirólise

Desde que a temperatura de pirólise tem grande influência sobre a natureza química da superfície do biocarvão, afetando sua hidrofobicidade, avaliar a adsorção de solutos em biocarvões produzidos em diferentes temperaturas de pirólise é estratégico a fim de compreender o balanço das diferentes interações que podem determinar o comportamento de adsorção. A Figura 10 apresenta a influência da temperatura de pirólise do biocarvão sobre a adsorção de Ni(II) e Cd(II), em pH 5,0 e 25,0 °C.

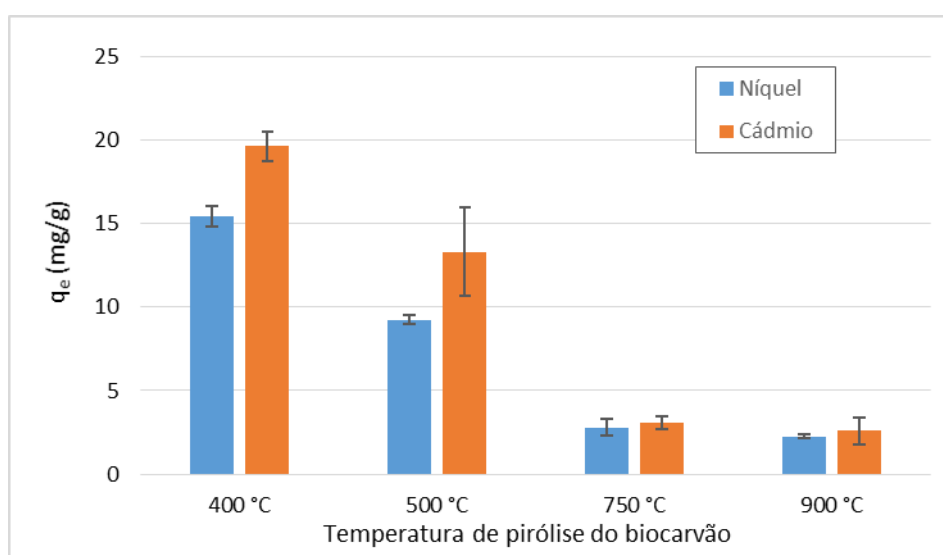


Figura 10. Efeito da temperatura de pirólise sobre a capacidade de adsorção de biocarvões obtidos a partir de casca de café. Condições: 25,0 °C; 150 rpm; pH 5,0; 24 h; $C_0 = 100$ mg/L; 2,0 g/L de adsorvente.

Para ambos os íons metálicos, a diminuição da temperatura de pirólise promoveu um aumento das quantidades adsorvidas, com valores de q_e aumentando de 7,6 e 6,8 vezes para cádmio e níquel, respectivamente, quando a temperatura de pirólise foi alterada de 900 para 400 °C. Esse resultado sugere que o biocarvão produzido em temperatura de pirólise mais baixa apresenta um maior número de sítios de adsorção carregados negativamente por unidade de área em pH 5,0 e/ou uma área superficial maior (a ser confirmado por análise BET). Isso é coerente com a conclusão obtida na seção 5.1.1 de que biocarvões produzidos em temperaturas mais altas apresentam uma superfície mais hidrofóbica, corroborando com a ideia de que interações hidrofóbicas tem pouca contribuição no processo de adsorção dos íons metálicos. Com base nesses resultados, os biocarvões BC400 e BC500 foram selecionados para realização dos estudos de isoterma.

Alguns autores têm reportado que o aumento da temperatura de pirólise promove um aumento na remoção de íons metálicos a partir de soluções aquosas.^{38,117} No entanto, estes estudos são realizados em meio não tamponado, ao contrário do realizado neste trabalho. Naquela condição, o biocarvão produzido em maior temperatura de pirólise, por apresentar uma superfície mais básica, tende a mudar o pH da solução para valores em que os metais formam hidroxocomplexos em solução, interferindo no processo de adsorção.¹¹⁷ Tong e Xu (2013), por exemplo, demonstraram que em uma dosagem de 20 g/L de biocarvões produzidos a partir de resíduos de canola a 300, 400 e 500 °C mudam o pH 2 de uma solução inicial não tamponada para 4,62, 5,88 e 6,88, respectivamente.¹¹⁸ Para grande parte dos íons metálicos, estes dois últimos valores de pH já são suficientes para que ocorra a precipitação de hidroxocomplexos insolúveis.

Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção são curvas que relacionam a quantidade adsorvida (q_e) com a concentração de equilíbrio de uma espécie química (C_e), em uma dada temperatura, sendo que cada ponto da isoterma faz referência a um estado de equilíbrio termodinâmico diferente. A obtenção de isotermas é fundamental em estudos de adsorção tanto do ponto de vista prático, visando à aplicação do sistema de adsorção em escala industrial, quanto do ponto de vista fundamental, a fim de compreender aspectos termodinâmicos do processo de adsorção, bem como aspectos morfológicos do adsorvente que determinam o processo. Na Figura 11 são apresentadas as isotermas de adsorção para níquel e cádmio em biocarvões BC400 e BC500, em pH 5,0 e 25,0 °C.

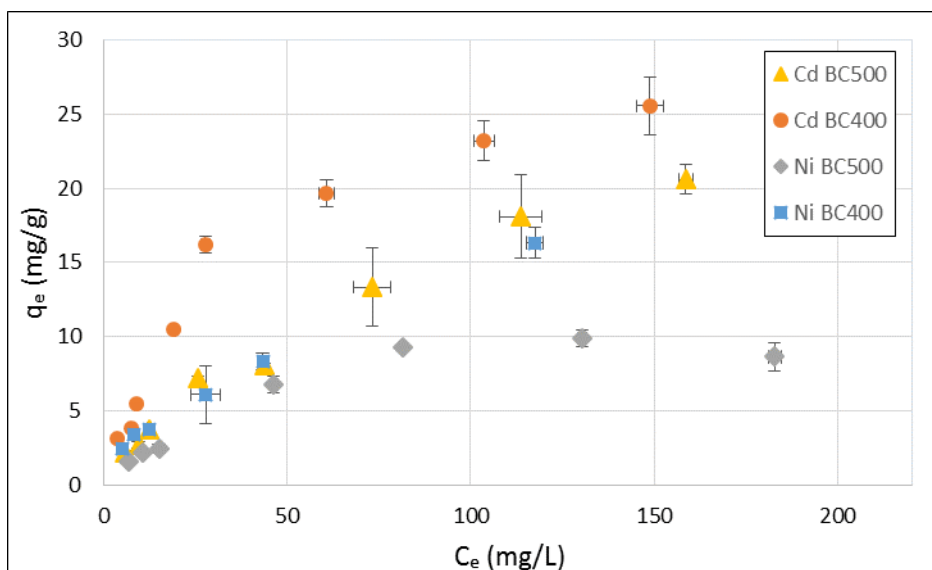


Figura 11. Isothermas de adsorção para Ni(II) e Cd(II) nos biocarvões BC400 e BC500. Condições: 25,0 °C; 150 rpm; pH 5,0; 24 h; 2,0 g/L de adsorvente.

Para todas as condições investigadas, um aumento na quantidade adsorvida é observado com o aumento da concentração de equilíbrio do íon metálico. Além disso, para ambos os metais, os valores de quantidade adsorvida foram maiores em BC400 do que em BC500 para todas as concentrações de equilíbrio investigadas, em concordância com a análise realizada na seção 5.2.2. A fim de ter uma melhor compressão do comportamento destes sistemas, os dados de isoterma foram analisados à luz dos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R).

As Figuras 12 e 13 apresentam os ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais obtidos para adsorção de cádmio e níquel, respectivamente, nos biocarvões BC400 e BC500. Os parâmetros estimados de cada modelo são apresentados na Tabela 10.

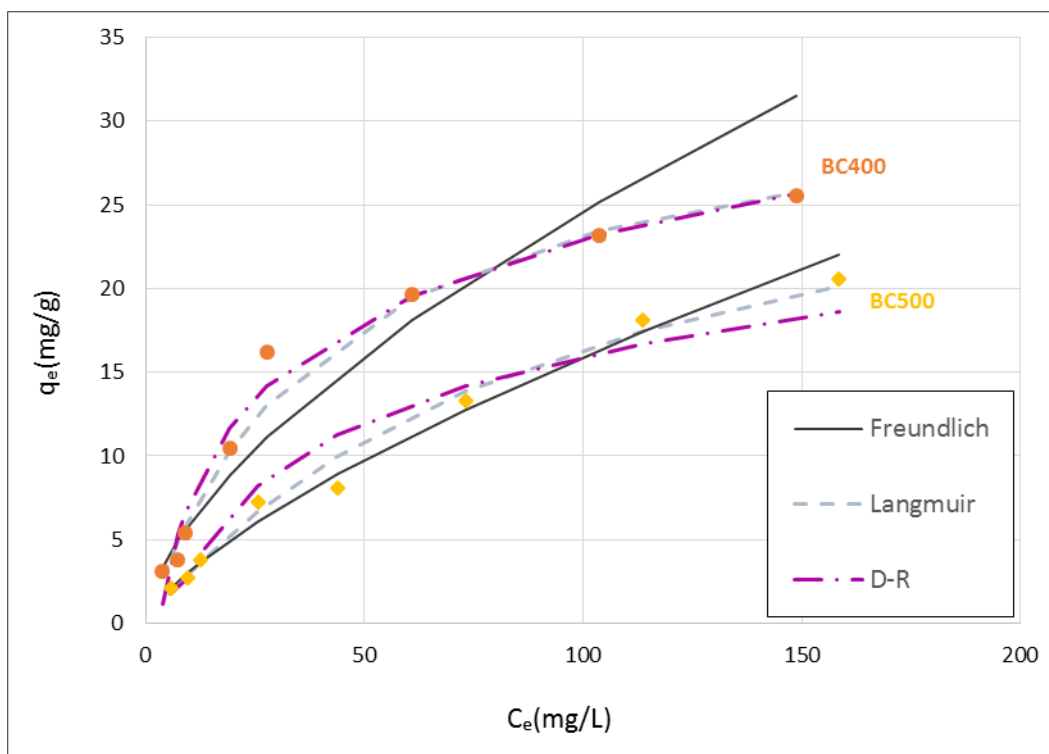


Figura 12. Ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich e D-R aos dados experimentais obtidos para adsorção de cádmio em BC500 e BC400, a 25,0 °C e pH 5,0.

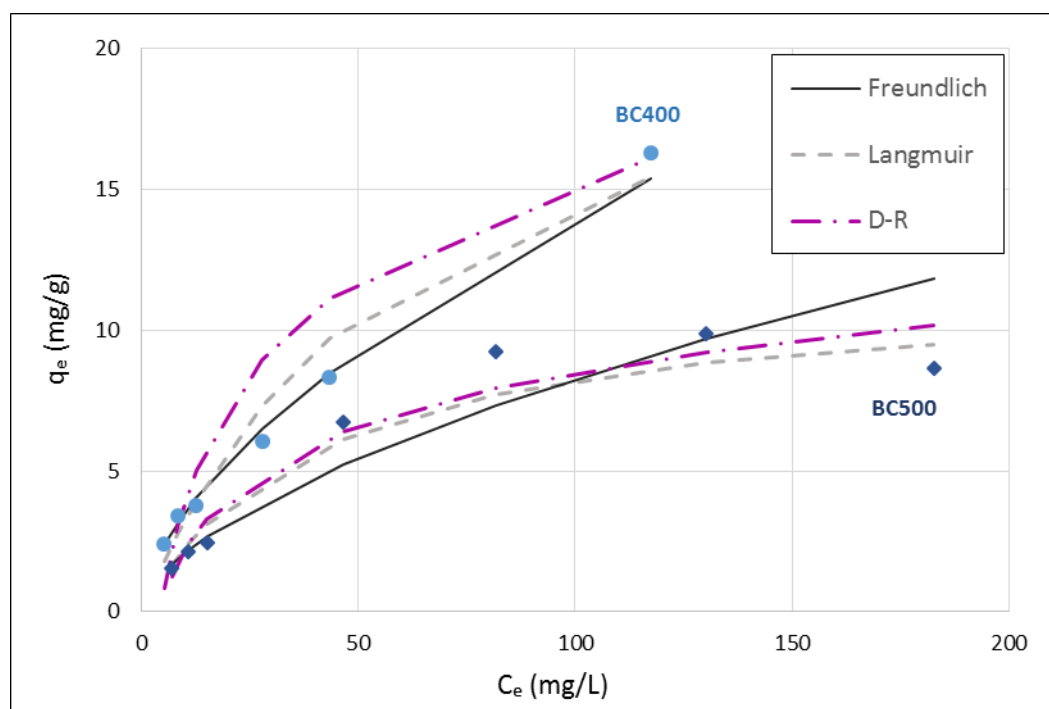


Figura 13. Ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich e D-R aos dados experimentais obtidos para adsorção de níquel em BC500 e BC400, a 25,0 °C e pH 5,0.

Tabela 9. Parâmetros obtidos a partir dos ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich e D-R aos dados das isotermas de adsorção de Cd(II) e Ni(II) sobre BC400 e BC500, a 25,0 °C e pH 5,0.

Parâmetros	Cádmio		Níquel	
	BC400	BC500	BC400	BC500
<i>Modelo de Langmuir</i>				
$q_{max} (mg/g)$	33,03	33,13	25,48	11,93
$q_{max} (mmol/g)$	0,6875	0,6902	0,4259	0,2033
$K (L/mg)$	0,0236	0,0098	0,0151	0,0240
R^2	0,9774	0,9236	0,8343	0,9349
RMSE	0,0478	0,0394	0,0690	0,0544
<i>Modelo de Freundlich</i>				
$K_f (L/mg)$	1,42	0,62	0,81	0,53
n	1,61	1,42	1,56	1,68
R^2	0,9401	0,9886	0,9721	0,9373
RMSE	0,0662	0,0299	0,0232	0,0715
<i>Modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R)</i>				
$q_{max} (mg/g)$	31,690	17,886	16,74	10,946
$K (mol^2/KJ^2)$	2,662	7,977	2,637	1,813
$E (KJ/mol)$	0,433	0,250	0,435	0,525
R^2	0,9758	0,9356	0,8977	0,9308
RMSE	0,1009	0,0609	0,1574	0,0697

De modo geral, o modelo de Freundlich se ajustou melhor aos dados de isoterma, especialmente para adsorção de Cd(II) sobre BC500 e para adsorção de Ni(II) sobre BC400, como indicado pelos valores de R^2 mais próximos da unidade e menores valores de RMSE, sugerindo que sítios de adsorção na superfície dos biocarvões são distintos em acordo com os resultados de FTIR. Os valores do fator de heterogeneidade (n) do modelo de Freundlich foram superiores a 1 para todos os ensaios, indicando uma adsorção favorável.⁶⁵ Cabe ressaltar, entretanto, que a comparação dos valores de R^2 e RMSE mostrou melhores ajustes obtidos para o modelo de Langmuir para os sistemas de Cd(II) em BC400 e de Ni(II) em BC500. Essa inversão de comportamento para os diferentes íons metálicos nas diferentes temperaturas de

pirólise sugere que apesar de sítios distintos estarem envolvidos no processo de adsorção, eles podem estar associados a energias de adsorção similares no processo investigado.

O modelo de Dubinin-Radushkevich, comumente usado para tratar dados de adsorção envolvendo íons metálicos, foi comparável ao modelo de Langmuir quando se compara os valores de R^2 , entretanto apresentou valores de RMSE superiores, não tendo sido um bom modelo para descrever os dados de adsorção.^{66,68}

Análise FTIR de BC400 e BC500 saturados com Cd(II) ou Ni(II)

Visando a obter maior informação sobre as mudanças químicas na superfície dos adsorventes que pudessem ser atribuídas à adsorção dos íons metálicos, espectros de infravermelho de biocarvões BC400 e BC500 saturados com os metais foram obtidos e são mostrados nas Figuras 14 e 15 para BC400 e BC500, respectivamente.

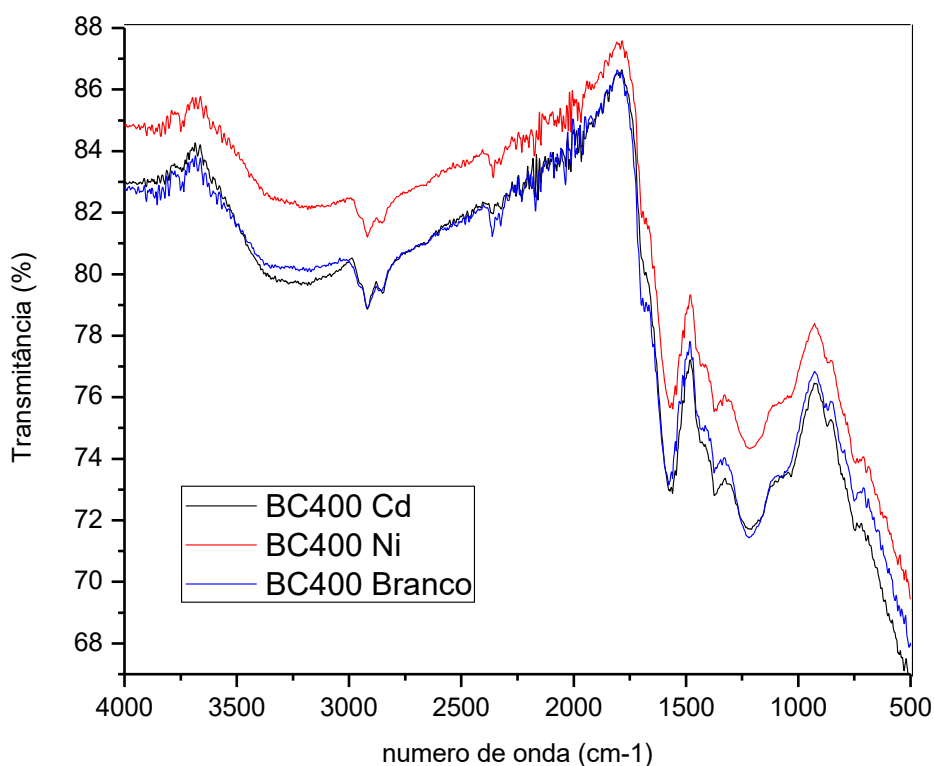


Figura 14. Espectros de FTIR de BC400 saturado com Cd(II) (BC400 Cd) ou Ni(II) (BC400 Ni). Condições de saturação foram as seguintes: concentração inicial de íon metálico no sobrenadante igual a 200 mg/L, preparado em solução tampão pH 5,0; agitação por 24 h a 150 rpm, 25,0 °C.

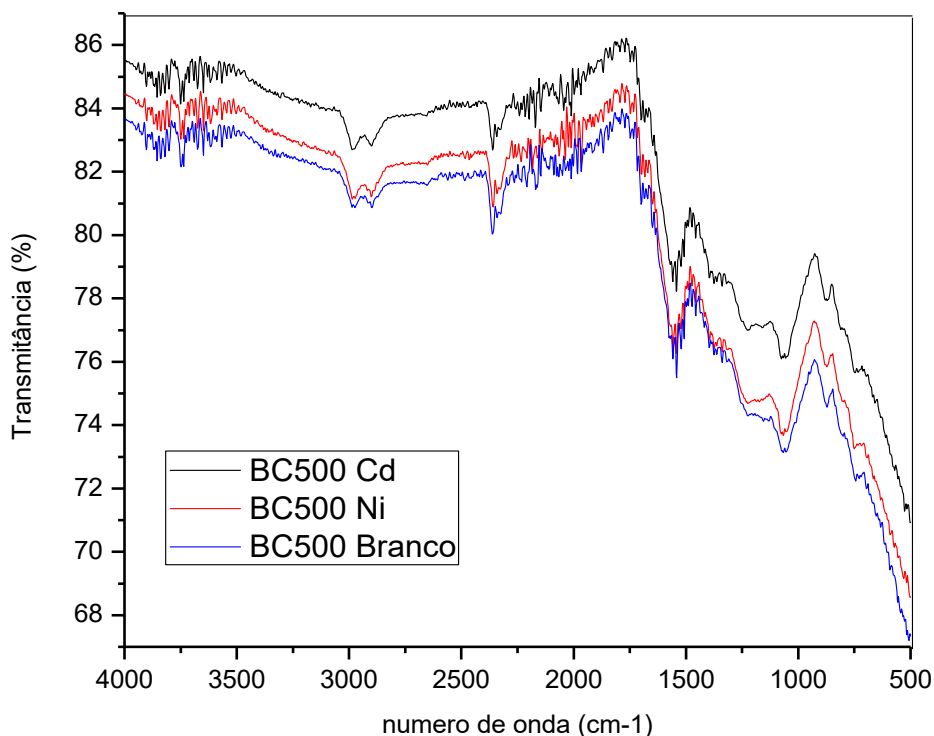


Figura 15. Espectros de FTIR de BC500 saturado com Cd(II) (BC500 Cd) ou Ni(II) (BC500 Ni). Condições de saturação foram as seguintes: concentração inicial de íon metálico no sobrenadante igual a 200 mg/L, preparado em solução tampão pH 5,0; agitação por 24 h a 150 rpm, a 25,0 °C.

A análise das Figuras 14 e 15 não revela nenhuma mudança nos espectros de infravermelho dos biocarvões BC400 e BC500 quando esses são saturados com os íons metálicos. Esse resultado indica que a estrutura química da superfície desses materiais não é alterada devido à ocorrência do processo de adsorção. Além disso, sugere que o processo de adsorção dos íons metálicos não deve ser dominado pela formação de complexos metálicos de esfera interna entre os grupos funcionais presentes na superfície dos biocarvões e os cátions metálicos,⁴⁰ em acordo com a hipótese levantada na seção 5.2.1 de que forças eletrostáticas atrativas devem ser as principais forças determinando a adsorção. De outra forma, se complexos metálicos de esfera interna foram formados durante a adsorção, deslocamentos e/ou desdobramentos de bandas podem não ter sido observados nos espectros dos biocarvões saturados com os íons metálicos devido a uma concentração muito baixa dos metais na superfície desses materiais. Bandas em torno de 3000 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento da ligação C–H de grupo CH_3 , que aparecem em todos os espectros (e estiveram ausentes no espectro do BC500 na Figura 3) e a banda em torno de 1700 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação C=O

de carbonila, também presentes em todos os espectros, são atribuídas à presença de ácido acético/acetato de sódio provenientes do tampão, os quais não foram removidos da superfície do biocarvão após o processo de lavagem.

Conclusões

Estudos de adsorção de Cd(II) e Ni(II) sobre biocarvões produzidos a partir de casca de café revelaram um grande efeito das propriedades dos biocarvões e da solução sobre a capacidade de adsorção do material. De forma geral, maiores capacidades de adsorção do biocarvão foram observadas para biocarvões obtidos em temperaturas de pirólise mais baixas e em valores de pH mais elevados das soluções. Temperaturas mais baixas de pirólise favoreceram uma superfície do biocarvão mais funcionalizada, enquanto valores de pH mais elevados permitiram a desprotonação de grupos funcionais na superfície do biocarvão que se tornaram negativamente carregados e favoreceram a formação de interações eletrostáticas atrativas com os íons metálicos carregados negativamente, que se mostrou como o principal mecanismo para adsorção dos íons metálicos sobre os biocarvões de casca de café. A área superficial específica, por sua vez, teve papel menos decisivo para determinar a capacidade de adsorção dos biocarvões, ressaltando a importância dos grupos funcionais de superfície, especialmente os oxigenados, no processo de adsorção.

Os maiores valores de quantidade adsorvida foram registrados usando o BC400 em pH 5,0, alcançando valores de 33,03 e 25,48 mg/g para Cd(II) e Ni(II), respectivamente. Estes valores foram da mesma ordem de magnitude ou maiores que aqueles reportados no estudo de adsorção destes ou outros íons metálicos sobre biocarvões obtidos de diferentes biomassas e em diferentes condições de produção, mostrando que biocarvões produzidos a partir de casca de café podem ser uma boa alternativa para o tratamento de matrizes aquosas contaminadas com esses íons.

Perspectivas

Infelizmente, a situação instaurada com a pandemia da COVID-19 atrasou uma série de análises durante a condução do projeto e outros sistemas de interesse não puderam ser investigados nesse trabalho a fim de avaliar o efeito de modificações dos biocarvões sobre a adsorção dos íons metálicos avaliados. Entretanto, com base nos resultados obtidos neste trabalho, diversas possibilidades de pesquisa surgem para continuar evidenciando o potencial do uso de biocarvões produzidos a partir de biomassas geradas em grande escala, tal é o caso da casca de café, como tecnologia alternativa para remoção de íons metálicos em matrizes aquosas.

No sentido de obter materiais mais versáteis e que possam ter suas propriedades alteradas em grande extensão, surge como interesse do grupo de pesquisa avaliar o uso de agentes modificadores durante o processo de produção do biocarvão, visando ao desenvolvimento de materiais com maiores capacidades de remoção para íons metálicos. Dentre os trabalhos que têm estudado as vantagens das modificações em biocarvões, um material modificador de crescente interesse é o óxido de grafeno. Por suas diversas propriedades e qualidades descritas em muitos estudos, há interesse em dar prosseguimento a esse estudo avaliando o efeito da modificação com óxido de grafeno sobre as capacidades de adsorção para Ni(II) e Cd(II) de biocarvões produzidos a partir de casca de café. Isso abrirá possibilidade de desenvolver novas pesquisas avaliando o uso destes materiais na adsorção de outros solutos, alimentando uma área importante de pesquisa associada ao desenvolvimento de adsorventes multifuncionais.

Além da aplicação na área de remoção de metais a partir de matrizes aquosas, esperamos que os novos dados de adsorção de metais em biocarvões gerados nesse trabalho serão importantes para direcionar trabalhos que visam compreender o comportamento de biocarvões em solos, visto a propriedade extraordinária destes materiais para reter micronutrientes e atuar na remediação de solos com baixa fertilidade.

Referências Bibliográficas

1. Zhao L, Cao X, Mašek O, Zimmerman A. "Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures". *J Hazard Mater.* 256-257, 1-9, 2013.
2. Tan Z, Wang Y, Kasiulienė A, Huang C, Ai P. "Cadmium removal potential by rice straw-derived magnetic biochar". *Clean Technol Environ Policy.* 19(3), 761-774, 2017.
3. Shi J, Fan X, Tsang DCW, et al. "Removal of lead by rice husk biochars produced at different temperatures and implications for their environmental utilizations". *Chemosphere.* 235, 825-831, 2019.
4. Viger M, Hancock RD, Miglietta F, Taylor G. "More plant growth but less plant defence? First global gene expression data for plants grown in soil amended with biochar". *GCB Bioenergy.* 7(4), 658-672, 2015.
5. Jenkins JR, Viger M, Arnold EC, et al. "Biochar alters the soil microbiome and soil function: results of next-generation amplicon sequencing across Europe". *GCB Bioenergy.* 9(3), 591-612, 2017.
6. Nartey OD, Zhao B. "Biochar preparation, characterization, and adsorptive capacity and its effect on bioavailability of contaminants: An overview". *Adv Mater Sci Eng.* 2014, 12, 2014.
7. Peng P, Lang YH, Wang XM. "Adsorption behavior and mechanism of pentachlorophenol on reed biochars: PH effect, pyrolysis temperature, hydrochloric acid treatment and isotherms". *Ecol Eng.* 90, 225-233, 2016.
8. Ding Z, Hu X, Wan Y, Wang S, Gao B. "Removal of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel from aqueous solutions by alkali-modified biochar: Batch and column tests". *J Ind Eng Chem.* 33, 239-245, 2016.
9. Amuda OS, Giwa AA, Bello IA. "Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon". *Biochem Eng J.* 36(2), 174-181, 2007.
10. Elzwayie A, Afan HA, Allawi MF, El-Shafie A. "Heavy metal monitoring, analysis and prediction in lakes and rivers: state of the art". *Environ Sci Pollut Res.* 24(13), 12104-12117, 2017.
11. Moreira S de A. Adsorção de Íons Metálicos de Efluente Aquoso Usando Bagaço Do Pedúnculo de Caju: Estudo de Batelada e Coluna de Leito Fixo. 2008. 133 p. Dissertação, Fortaleza, Programa Pós-Graduação Em Engenharia Civil-UFC.
12. Caviedes Rubio DI, Muñoz Calderón RA, Perdomo Gualtero A, Rodríguez Acosta D,

- Sandoval Rojas IJ. "Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. Una Revisión". *Ing y Región*. 13(1), 73, 2015.
13. Ahmed MB, Zhou JL, Ngo HH, Guo W. "Insight into biochar properties and its cost analysis". *Biomass and Bioenergy*. 84, 76-86, 2016.
 14. Piao RS, Fonseca L, Carvalho E, Macchione Saes MS, Florencio de Almeida L. "The adoption of Voluntary Sustainability Standards (VSS) and value chain upgrading in the Brazilian coffee production context". *J Rural Stud*. 71, 13-22, 2019.
 15. Pramulya R, Bantacut T, Noor E, Yani M. "Material flow analysis for energy potential in coffee production". *IOP Conf Ser Earth Environ Sci*. 399(1), 2019.
 16. Ahmad M, Lee SS, Lim JE, et al. "Speciation and phytoavailability of lead and antimony in a small arms range soil amended with mussel shell, cow bone and biochar: EXAFS spectroscopy and chemical extractions". *Chemosphere*. 95, 433-441, 2014.
 17. J Vieira. Modificação de Materiais Lignocelulósicos Através de Reações de Oxidação Para Adsorver Cátions Metálicos Em Solução Aquosa. 2016. 85 p. Dissertação (Mestrado), Ouro Preto, Programa de Pós-Graduação Em Química-UFOP.
 18. Kim Y, Ok JI, Vithanage M, Park YK, Lee J, Kwon EE. "Modification of biochar properties using CO₂". *Chem Eng J*. 372, 383-389, 2019.
 19. Chen B, Zhou D, Zhu L. "Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures". *Environ Sci Technol*. 42(14), 5137-5143, 2008.
 20. Tong XJ, Li JY, Yuan JH, Xu RK. "Adsorption of Cu(II) by biochars generated from three crop straws". *Chem Eng J*. 172(2-3), 828-834, 2011.
 21. Tejada-Tovar C, Villabona-Ortiz Á, Garcés-Jaraba L. "Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico". *TecnoLógicas*. 18(34), 109, 2015.
 22. Fadhil AB, Ahmed AI, Salih HA. "Production of liquid fuels and activated carbons from fish waste". *Fuel*. 187, 435-445, 2017.
 23. Ro KS, Cantrell KB, Hunt PG. "High-temperature pyrolysis of blended animal manures for producing renewable energy and value-added biochar". *Ind Eng Chem Res*. 49(20), 10125-10131, 2010.
 24. Fan S, Wang Y, Wang Z, Tang J, Tang J, Li X. "Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: Adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism". *J Environ Chem Eng*. 5(1), 601-611, 2017.

25. Wang J, Wang S. "Preparation, modification and environmental application of biochar: A review". *J Clean Prod.* 227, 1002-1022, 2019.
26. Veiga T. Síntese E Caracterização De Biocarvões De Biomassa De Casca De Café E De Madeiras De Eucalipto. 2016. 115 p. Lavras, Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação Em Ciência e Tecnologia Da Madeira-UFLA.
27. Mohan D, Sarswat A, Ok YS, Pittman CU. "Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent - A critical review". *Bioresour Technol.* 160, 191-202, 2014.
28. Lehmann J, Rillig MC, Thies J, Masiello CA, Hockaday WC, Crowley D. "Biochar effects on soil biota - A review". *Soil Biol Biochem.* 43(9), 1812-1836, 2011.
29. Escalante A, Pérez G, Hidalgo C, et al. "Biocarbón (biochar) I: Naturaleza, historia, fabricación y uso en el suelo Biocarbon (biochar) I: Nature, history, manufacture and use in soil". *Terra Latinoam.* 34, 367-382, 2016.
30. Hale SE, Hanley K, Lehmann J, Zimmerman AR, Gerard Cornelissen. "Effects of Chemical, Biological, and Physical Aging As Well As Soil Addition on the Sorption of Pyrene to Activated Carbon and Biochar". *Environ Sci Technol.* 45, 10445-10453, 2011.
31. Kołodyńska D, Krukowska J, Thomas P. "Comparison of sorption and desorption studies of heavy metal ions from biochar and commercial active carbon". *Chem Eng J.* 307, 353-363, 2017.
32. Sethupathi S, Zhang M, Rajapaksha AU, et al. "Biochars as potential adsorbers of CH₄, CO₂ and H₂S". *Sustain.* 9(1), 1-10, 2017.
33. Sabine Neusatz Guilhen. Síntese e Caracterização de Biocarvão Obtido a Partir Do Resíduo de Coco de Macaúba Para Remoção de Urânio de Soluções Aquosas. 2018. 324 p. Tese de Doutorado, São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN.
34. Anushka Upamali Rajapaksha, Season S. Chen, Daniel C.W. Tsang, Ming Zhang, Meththika Vithanage, Sanchita Mandal, Bin Gao, Nanthi S. Bolan YSO. "Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: Potential and implication of biochar modification". *Chemosphere.* 148, 276-291, 2016.
35. Ning LIN, Han Z, Zhen-zhen JIA, Ren-long H, Yue-hong SHU, De E. "Adsorção de Pb (II) por biochars derivados de três tipos de biomassa". *J Agro-Environment Sci.* 35.5, 992-998, 2016.
36. Shukor NSA, Alias AB, Ishak MAM, et al. "Sulfur dioxide gas adsorption study using

- mixed activated carbon from different biomass". *Int J Technol.* 9(6), 1121-1131, 2018.
37. Angin D, Altintig E, Köse TE. "Influence of process parameters on the surface and chemical properties of activated carbon obtained from biochar by chemical activation". *Bioresour Technol.* 148, 542-549, 2013.
 38. Júnior N. Influência Das Condições de Pirólise Na Capacidade de Adsorção de Íons Pb(II) Pelo Biochar Obtido Da Casca de Pinhão (*Auracaria Angustifolia*). 2016. 87 p. Dissertação(Mestrado), Florianópolis, Programa de Pós-Graduação Em Engenharia Química-UFSC.
 39. Schmidt H-P. "55 Uses of Biochar". *Ithaka J.* 2012(1), 286-289, 2012.
 40. He L, Zhong H, Liu G, Dai Z, Brookes PC, Xu J. "Remediation of heavy metal contaminated soils by biochar: Mechanisms, potential risks and applications in China". *Environ Pollut.* 252, 846-855, 2019.
 41. N. Ribeiro. Estudo Do Uso de Biochar No Tratamento de Esgoto Sanitário. 2016. 39 p. TCC, Campo Mourão, Bacharelado Em Engenharia Ambiental-UTFPR.
 42. Lima ADJB, Cardoso MDG, Guerreiro MC, Pimentel FA. "Emprego do carvão ativado para remoção de cobre em cachaça". *Quim Nova.* 29(2), 247-250, 2006.
 43. Wang F, Sun H, Ren X, Zhang K. "Sorption of naphthalene and its hydroxyl substitutes onto biochars in single-solute and bi-solute systems with propranolol as the co-solute". *Chem Eng J.* 326, 281-291, 2017.
 44. Santos SCR, Boaventura RAR. "Treatment of a simulated textile wastewater in a sequencing batch reactor (SBR) with addition of a low-cost adsorbent". *J Hazard Mater.* 291, 74-82, 2015.
 45. Dias C. Estudo Da Adsorção de CO₂ Gasoso Em Biocarvão (Biochar). 2014. 137 p. Dissertação, Coimbra, Programa de Pós-Graduação Em Química-UC.
 46. Conab - Companhia Nacional de Abastecimento. "Bienalidade positiva e clima favorecem produção histórica de café. disponível em:<<https://www.conab.gov.br/ultimas-noticias/3750-bienalidade-positiva-e-clima-favorecem-producao-historica-de-cafe-2>>. Acessado em: 15/jan/2021".
 47. Sadok H, Wali A, Mseddi S, Zouari N. "Adsorption of Cu(II) ions from aqueous solutions on waste coffee residues: sorption kinetics, equilibrium isotherms, and thermodynamic parameters". *Arab J Geosci.* 12(24), 808-818, 2019.
 48. Ahmed MB, Hasan Johir MA, Zhou JL, et al. "Activated carbon preparation from biomass feedstock: Clean production and carbon dioxide adsorption". *J Clean Prod.* 225, 405-413, 2019.

49. Guimarães T, De Oliveira AF, Lopes RP, De Carvalho Teixeira AP. "Biochars obtained from arabica coffee husks by a pyrolysis process: Characterization and application in Fe(ii) removal in aqueous systems". *New J Chem.* 44(8), 3310-3322, 2020.
50. Evans MJB, Halliop E, MacDonald JAF. "The production of chemically-activated carbon". *Carbon N Y.* 37(2), 269-274, 1999.
51. Calle-Velez H (1977). "Subproductos del café [Coffea arabica]..[Coffee by-products [Coffea arabica]]". *Boletín Técnico (Colombia).* 6, 84, 1977.
52. Bayu Dume GB and ST. "Characterization of biochar produced at different temperatures and its effect on acidic nitosol of Jimma, Southwest Ethiopia.". *Int J Soil Sci.* 10(2), 63-73., 2015.
53. Kiggundu N, Sittamukyoto J. "Pyrolysis of Coffee Husks for Biochar Production". *J Environ Prot (Irvine, Calif).* 10(12), 1553-1564, 2019.
54. Oliveira WE, Franca AS, Oliveira LS, Rocha SD. "Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions". *J Hazard Mater.* 152(3), 1073-1081, 2008.
55. Giraldo L, Moreno-Pirajan JC. "Synthesis of activated carbon mesoporous from coffee waste and its application in adsorption zinc and mercury ions from aqueous solution". *E-Journal Chem.* 9(2), 938-948, 2012.
56. Anastopoulos I, Karamesouti M, Mitropoulos AC, Kyzas GZ. "A review for coffee adsorbents". *J Mol Liq.* 229, 555-565, 2017.
57. Timbaliuc N, Lupascu T. "The Influence of the Porous Structure of Local Activated Carbons on the Immobilization of the Congo Red Dye and Vitamin B12". *Chem J Mold.* 8(1), 90-94, 2017.
58. De Oliveira Mendes G, Zafra DL, Vassilev NB, Silva IR, Ribeiro JI, Costaa MD. "Biochar enhances aspergillus niger rock phosphate solubilization by increasing organic acid production and alleviating fluoride toxicity". *Appl Environ Microbiol.* 80(10), 3081-3085, 2014.
59. Zhang JX. "Air adsorption on the gas-liquid interface in vapor condensation across horizontal tube". *Appl Therm Eng.* 129, 564-572, 2017.
60. Mao X, Jiang R, Xiao W, Yu J. "Use of surfactants for the remediation of contaminated soils: A review". *J Hazard Mater.* 285, 419-435, 2015.
61. Sahu O, Singh N. "Significance of bioadsorption process on textile industry wastewater". *Impact Prospect Green Chem Text Technol.* 13, 367-416, 2019.
62. Xiao F, Pignatello JJ. "Interactions of triazine herbicides with biochar: Steric and

- electronic effects". *Water Res.* 80, 179-188, 2015.
63. Cardona-Gutiérrez AF, Cabañas-Vargas DD, Zepeda-Pedreguera A. "Evaluación del poder biosorbente de cáscara de naranja para la eliminación de metales pesados , Pb (II) y Zn (II)". *Ingeniería.* 17(1), 1-9, 2013.
 64. Langmuir I. "A constituição e propriedades fundamentais de sólidos e líquidos. Parte I. Sólidos.". *J da Soc química Am.* 38,11, 2221-2295, 1916.
 65. Limousin G, Gaudet JP, Charlet L, Szenknect S, Barthès V, Krimissa M. "Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement". *Appl Geochemistry.* 22(2), 249-275, 2007.
 66. Dubinin, M.M., Radushkevich L. "The Equation of the Characteristic Curve of the Activated Charcoal". *Proc Acad Sci USSR Phys Chem.* 55, 331-337, 1947.
 67. Wang J, Guo X. "Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method". *Chemosphere.* 258, 127279, 2020.
 68. Al-Ghouti MA, Da'ana DA. "Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review". *J Hazard Mater.* 393(January), 122383, 2020.
 69. Cruz-Rizo A, Gutiérrez-Granados S, Salazar R, Peralta-Hernández JM. "Application of electro-Fenton/BDD process for treating tannery wastewaters with industrial dyes". *Sep Purif Technol.* 172, 296-302, 2017.
 70. De Costa PD, Furmanski LM, Domingui L. "Production, characterization and application of activated carbon from nutshell for adsorption of methylene blue". *Rev Virtual Quim.* 7(4), 1272-1285, 2015.
 71. Carvalho MMCE. Síntese de Um Novo Material Adsorvente a Base de Bagaço de Cana-de-Açúcar Para Remoção de Íons de Metais Pesados e Corantes Têxteis de Soluções Aquosas. 2017. 217 p. Dissertação, Ouro Preto, Programa de Pós-Graduação Em Química-UFOP.
 72. Leng L, Yuan X, Zeng G, et al. "Surface characterization of rice husk bio-char produced by liquefaction and application for cationic dye (Malachite green) adsorption". *Fuel.* 155, 77-85, 2015.
 73. Sewu DD, Boakye P, Woo SH. "Highly efficient adsorption of cationic dye by biochar produced with Korean cabbage waste". *Biorresource Technol.* 224, 206-213, 2016.
 74. Lipshutz BH, Ghorai S. "Transitioning organic synthesis from organic solvents to water. What's your e Factor?". *Green Chem.* 16(8), 3660-3679, 2014.
 75. Wang G, Dou B, Zhang Z, Wang J, Liu H, Hao Z. "Adsorption of benzene, cyclohexane and hexane on ordered mesoporous carbon". *J Environ Sci (China).* 30, 65-73, 2015.

76. Balasubramanian P, Philip L, Murty Bhallamudi S. "Biotrickling filtration of complex pharmaceutical VOC emissions along with chloroform". *Bioresour Technol.* 114, 149-159, 2012.
77. Reguyal F, Sarmah AK, Gao W. "Synthesis of magnetic biochar from pine sawdust via oxidative hydrolysis of FeCl₂ for the removal sulfamethoxazole from aqueous solution". *J Hazard Mater.* 321, 868-878, 2017.
78. Xiao L, Bi E, Du B, Zhao X, Xing C. "Surface characterization of maize-straw-derived biochars and their sorption performance for MTBE and benzene". *Environ Earth Sci.* 71(12), 5195-5205, 2014.
79. Rhodes RC, Belasco IJ, Pease HL. "Determination of Mobility and Adsorption of Agrichemicals on Soils". *J Agric Food Chem.* 18(3), 524-528, 1970.
80. Bouwer H. "Agricultural Chemicals and Ground Water Quality -". *J Soil Water Conserv.* 45(2), 184-189, 1990.
81. Taha SM, Amer ME, Elmarsafy AE, Elkady MY. "Adsorption of 15 different pesticides on untreated and phosphoric acid treated biochar and charcoal from water". *J Environ Chem Eng.* 2(4), 2013-2025, 2014.
82. Omar Cartaya; Inés Reynaldo; Carlos Peniche. "Cinética de adsorción de iones cobre (II) por una mezcla de oligogalacturónidos". *Rev Iberoam polímero.* 9(5), 473-479, 2008.
83. Farooq U, Kozinski JA, Khan MA, Athar M. "Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents - A review of the recent literature". *Bioresour Technol.* 101(14), 5043-5053, 2010.
84. Stohs SJ, Bagchi D. "Oxidative mechanisms in the toxicity of metal ions". *Free Radic Biol Med.* 18(2), 321-336, 1995.
85. Volesky B. "Detoxification of metal-bearing effluents: Biosorption for the next century". *Hydrometallurgy.* 59(2-3), 203-216, 2001.
86. FAO/WHO W –W. "Chromium in drinking-water. Geneva, Switzerland". *Tech Rep Ser.* Published online 2003, 279-283, 2003.
87. Adakole, J. A., Abulode, D. S., & Balarabe ML. "Assessment of water quality of a man-made lake in Zaria, Nigeria". *Proc Taal.* Published online 2007, 1373-1382, 2007.
88. Igbinosa E. O, Uyi O. O., Odjadjare E. E., Ajuzie C. U. OPO and AEM. "Assessment of physicochemical qualities, heavy metal concentrations and bacterial pathogens in Shanomi Creek in the Niger Delta, Nigeria". *African J Environ Sci Technol.* 6(11), 419-424, 2012.
89. Shen Z, Zhang Y, McMillan O, Jin F, Al-Tabbaa A. "Characteristics and mechanisms of

- nickel adsorption on biochars produced from wheat straw pellets and rice husk". *Environ Sci Pollut Res*. 24(14), 12809-12819, 2017.
90. Kiliç M, Kirbiyik Ç, Çepelioğullar Ö, Pütün AE. "Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by bio-char, a by-product of pyrolysis". *Appl Surf Sci*. 283, 856-862, 2013.
 91. Qin H zhi, Liu Y ying, Li L qing, Pan G xing, Zhang X hui, Zheng J wei. "Adsorption of cadmium in solution by biochar from household biowaste". *J Ecol Rural Environ*. 28, 181-186, 2012.
 92. Dong X, Ma LQ, Li Y. "Characteristics and mechanisms of hexavalent chromium removal by biochar from sugar beet tailing". *J Hazard Mater*. 190(1-3), 909-915, 2011.
 93. Zubrik A, Matik M, Hredzák S, et al. "Preparation of chemically activated carbon from waste biomass by single-stage and two-stage pyrolysis". *J Clean Prod*. 143, 643-653, 2017.
 94. Barceloux DG. "Nickel". *Clin Toxicol*. 37(2), 239-258, 1999.
 95. Freitas M, Barcellos-de-Souza P, Barja-Fidalgo C, Fernandes E. "Nickel induces apoptosis in human neutrophils". *BioMetals*. 26(1), 13-21, 2013.
 96. Denkhaus E, Salnikow K. "Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity". *Crit Rev Oncol Hematol*. 42(1), 35-56, 2002.
 97. Torres F, Das Graças M, Melo M, Tosti A. "Management of contact dermatitis due to nickel allergy: An update". *Clin Cosmet Investig Dermatol*. 2, 39-48, 2009.
 98. Hayes RB. "The carcinogenicity of metals in humans". *Cancer Causes Control*. 8(3), 371-385, 1997.
 99. Kasprzak KS, Sunderman FW, Salnikow K. "Nickel carcinogenesis". *Mutat Res - Fundam Mol Mech Mutagen*. 533(1-2), 67-97, 2003.
 100. Fowler BA. "Monitoring of human populations for early markers of cadmium toxicity: A review". *Toxicol Appl Pharmacol*. 238(3), 294-300, 2009.
 101. E. P. "Heavy metal-induced oxidative stress in algae". *J Phycol*. 39, 1008-1018, 2003.
 102. Díaz Díaz MA. Concentración de Cadmio En La Sangre En Una Población Laboral Hospitalaria y Su Relación Con Factores Asociados. 2014. 190 p. Tese de Doutorado, Madrid, Departamento de Medicina-UCM.
 103. Pradika V, Masykuri M, Supriyadi S. "Farmer Awareness to the Dangers of Heavy Metal Cadmium (Cd) Pollution due to Over-Fertilization in Sragen Regency Central Java". *Caraka Tani J Sustain Agric*. 34(1), 76, 2019.
 104. Bigalke M, Ulrich A, Rehmus A, Keller A. "Accumulation of cadmium and uranium in

- arable soils in Switzerland". *Environ Pollut.* 221, 85-93, 2017.
105. Alghanmi SI, Al Sulami AF, El-Zayat TA, Alhogbi BG, Abdel Salam M. "Acid leaching of heavy metals from contaminated soil collected from Jeddah, Saudi Arabia: kinetic and thermodynamics studies". *Int Soil Water Conserv Res.* 3(3), 196-208, 2015.
 106. FRANCA JR. J. R. Franca. Produção e Caracterização de Biocarvões Contendo Óxido de Grafeno Para Incorporação de Boro. 2020. 67 p. Dissertação. Lavras. UFLA. Published online 2020, 2020.
 107. Rodríguez-Laguna N, Rojas-Hernández A, Ramírez-Silva MT, Hernández-García L, Romero-Romo M. "An exact method to determine the conductivity of aqueous solutions in acid-base titrations". *J Chem.* 2015(2), 2015.
 108. Chen X, Chen G, Chen L, et al. "Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution". *Bioresour Technol.* 102, 8877-8884, 2011.
 109. Jin J, Li Y, Zhang J, et al. "Influence of pyrolysis temperature on properties and environmental safety of heavy metals in biochars derived from municipal sewage sludge". *J Hazard Mater.* 320, 417-426, 2016.
 110. Dong X, Ma LQ, Li Y. "Characteristics and mechanisms of hexavalent chromium removal by biochar from sugar beet tailing". *J Hazard Mater.* Published online 2011, 2011.
 111. Albinante SR, Pacheco ÉBAV, Visconte LLY. "Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas". *Quim Nova.* 36(1), 114-122, 2013.
 112. Nanda S, Mohanty P, Pant KK, Naik S, Kozinski JA, Dalai AK. "Characterization of North American Lignocellulosic Biomass and Biochars in Terms of their Candidacy for Alternate Renewable Fuels". *Bioenergy Res.* 6(2), 663-677, 2013.
 113. Chen X, Chen G, Chen L, et al. "Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution". *Bioresour Technol.* 102(19), 8877-8884, 2011.
 114. Dehkhoda AM, Ellis N. "Biochar-based catalyst for simultaneous reactions of esterification and transesterification". *Catal Today.* 207, 86-92, 2013.
 115. Pereira AR, Soares LC, Teodoro FS, et al. "Aminated cellulose as a versatile adsorbent for batch removal of As(V) and Cu(II) from mono- and multicomponent aqueous solutions". *J Colloid Interface Sci.* 576, 158-175, 2020.
 116. Madduri S, Elsayed I, Hassan EB. "Novel oxone treated hydrochar for the removal of Pb(II) and methylene blue (MB) dye from aqueous solutions". *Chemosphere.* 260,

127683, 2020.

117. Garau G, Lauro GP, Diquattro S, Garau M, Castaldi P. "Sb(V) adsorption and desorption onto ferrihydrite: influence of pH and competing organic and inorganic anions". *Environ Sci Pollut Res.* 26(26), 27268-27280, 2019.
118. Tong X, Xu R. "Removal of Cu(II) from acidic electroplating effluent by biochars generated from crop straws". *J Environ Sci (China).* 25(4), 652-658, 2013.

APÊNDICE

Nas Figuras 16-19 são apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77K para a determinação da área superficial específica dos biocarvões pelo método BET.

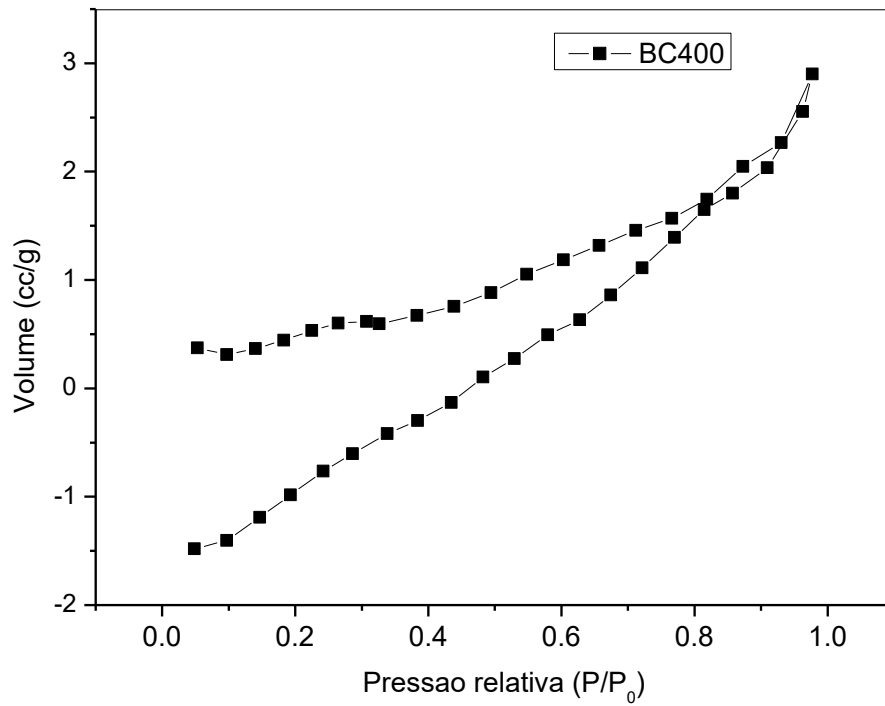


Figura A1. Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K para o BC400.

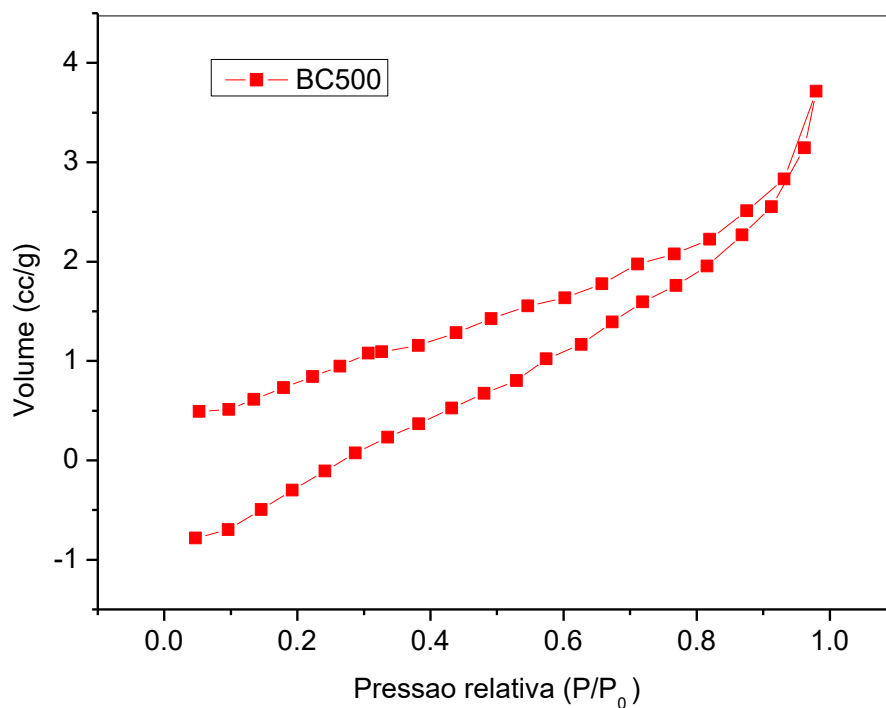


Figura A2. Isotherma de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K para o BC500

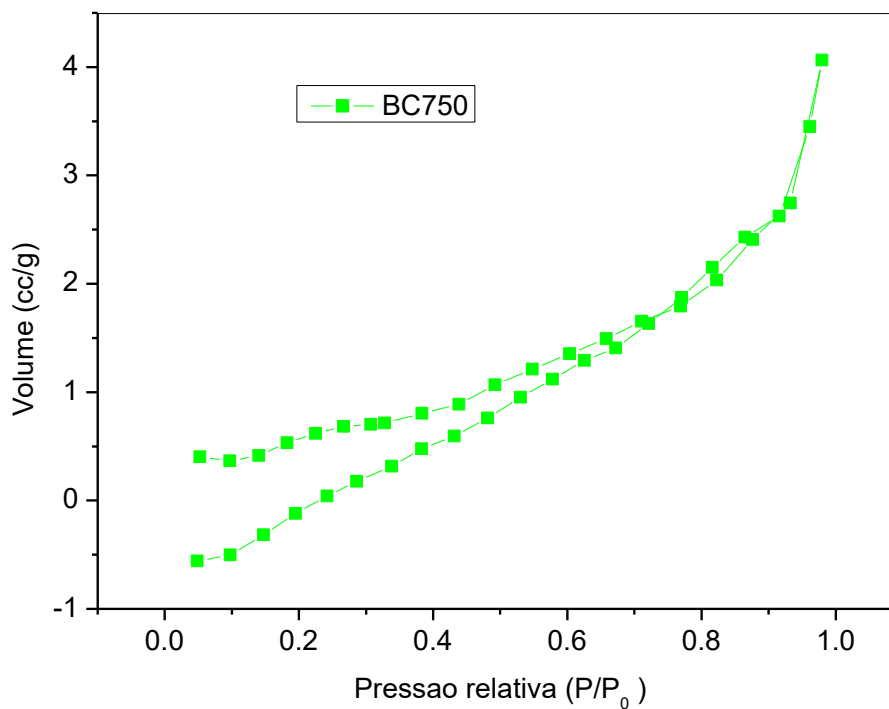


Figura A3. Isotherma de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K para o BC750.

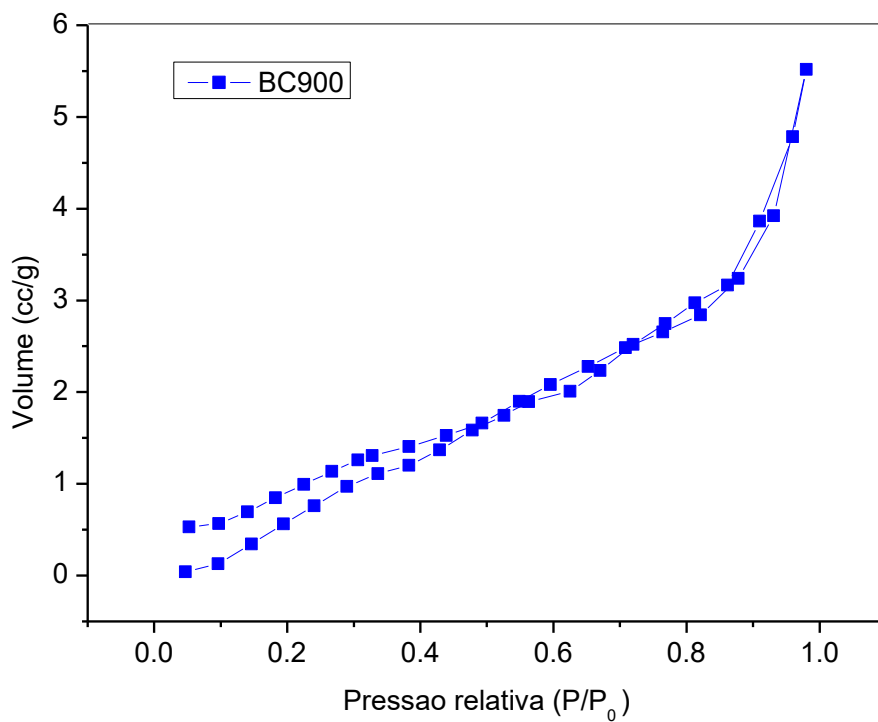


Figura A4. Isotherma de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K para o BC900.