



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal de Ouro Preto
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental - ProAmb



Dissertação

USO DE BIOCÁRVÕES PARA A REMOÇÃO DE FENOL EM MATRIZES AQUOSAS.

Melany Alejandra Ruiz Lopez

Ouro Preto – MG

2021

Melany Alejandra Ruiz Lopez

**USO DE BIOCÁRVÕES PARA A REMOÇÃO DE FENOL EM MATRIZES
AQUOSAS.**

Dissertação apresentada ao curso de Mestrado, do Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental – ProAmb – da Universidade Federal de Ouro Preto, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Área de concentração: Tecnologias Ambientais

Orientadora: Prof. Dra. Aparecida Barbosa Mageste

Coorientador: Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira

Ouro Preto – MG

2021

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

L864u Lopez, Melany Alejandra Ruiz .
uso de biocarvões para a remoção de fenol de matrizes aquosas.
[manuscrito] / Melany Alejandra Ruiz Lopez. - 2021.
104 f.: il.: color., gráf., tab..

Orientadora: Profa. Dra. Aparecida Barbosa Mageste.
Coorientador: Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira.
Dissertação (Mestrado Acadêmico). Universidade Federal de Ouro Preto. Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.
Área de Concentração: Tecnologias Ambientais.

1. Adsorção. 2. Bananeira - Folha. 3. Café - Casca. 4. Carvão vegetal - Biocarvão - Remoção. I. Ferreira, Guilherme Max Dias. II. Mageste, Aparecida Barbosa. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU 502:004

Bibliotecário(a) Responsável: Maristela Sanches Lima Mesquita - CRB-1716



FOLHA DE APROVAÇÃO

Melany Alejandra Ruiz Lopez

Uso de biocarvões para remoção de fenol de matrizes aquosas

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de mestre.

Aprovada em 26 de novembro de 2021

Membros da banca

Dra. Aparecida Barbosa Mageste - Orientadora/Universidade Federal de Ouro Preto
Dr. Guilherme Max Dias Ferreira - Universidade Federal de Lavras
Dr. Laurent Frédéric Gil - Universidade Federal de Ouro Preto
Dra. Jenaina Ribeiro Soares - Universidade Federal de Lavras

Dra. Aparecida Barbosa Mageste, orientadora do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito no Repositório Institucional da UFOP em 02/12/2021



Documento assinado eletronicamente por **Aparecida Barbosa Mageste, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 04/12/2021, às 13:50, 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 **0253018** e o código CRC **7CB325CD**.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por escrever uma história linda e maravilhosa para mim, por ser meu refúgio e minha força em momentos difíceis, mas acima de tudo por me dar um propósito em cada lugar aos que Ele me levou, sem Ele nunca teria sonhado as coisas maravilhosas aconteceriam em vim morar no Brasil que Ele preparou.

Ao meu esposo Matheus por me apoiar, amar, encorajar e acreditar em mim. Pela sua companhia, as risadas e aventuras, pela sua incondicionalidade desde minha chegada na UFOP.

À minha filha Isabella por transformar minha vida, me inspirar e alegrar com seu sorriso todos os dias e me impulsar a ser melhor.

Aos meus pais e minhas irmãs, por mesmo que longe sempre estiveram perto, me apoiaram nesta viagem e me amaram incondicionalmente. Aos meus avós que sempre se orgulharam e acreditaram em mim.

À minha orientadora Aparecida e Gabriel pelo apoio e ensinamentos, mas sobretudo pelo carinho e cuidado por mim e pela minha família.

Ao Guilherme Max, meu coorientador por acompanhar o desenvolvimento de pertinho deste projeto e me receber no seu laboratório na UFLA para a produção dos biocarvões de folha de bananeira.

À professora Jenaina e ao estudante Romão, da UFLA, pelo suporte na produção e fornecimento dos biocarvões de café utilizados nesse trabalho. Ao Daniel, pela ajuda com as análises de área superficial. 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.

À Universidade Federal de Ouro Preto, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia ambiental pela oportunidade de formação. Ao Laboratório LTBM pelo apoio com as análises de UV-Vis.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES (Código de Financiamento 001), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG). À CAPES pelo fomento da bolsa de estudos.

Dedicado à minha filha Isabella,

RESUMO

O fenol é um dos precursores orgânicos mais importantes envolvido no processo de produção de múltiplos produtos, classificando-se como o de maior uso com fins de limpeza e construção. No entanto, devido a esse amplo uso, o fenol vem sendo identificado frequentemente nos efluentes alcançando concentrações de até 1,3 µg/L em águas superficiais, se estabelecendo como um risco pela sua alta toxicidade e reatividade, por ser um risco para os ambientes aquáticos e a saúde humana. Em vista disso, diversas tecnologias vêm sendo desenvolvidas com o fim de remover este composto tanto dos efluentes industriais como das águas superficiais contaminadas. Entre as mais importantes, ressalta-se a adsorção como uma das técnicas mais empregadas, devido à sua praticidade, baixo custo e ser ambientalmente amigável, porém em muitos casos, a dificuldade de regeneração do adsorvente ou o custo do mesmo, apresenta-se como um grande obstáculo. Neste sentido, materiais adsorventes alternativos como os derivados da biomassa apresentam-se como uma opção sustentável para a produção de biocarvões que possam ser implementados como adsorventes, não somente pelo aproveitamento de resíduos como cascas, caules e folhas, mas também pelas suas excelentes propriedades adsorptivas. Desta forma, foram produzidos biocarvões de folha de bananeira (BB) e casca de café (BC) em temperaturas de 400 e 500 °C, sendo avaliados para a remoção de fenol. Os materiais foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho (FTIR), espectroscopia RAMAN e análise textural, encontrando-se que o aumento da temperatura promoveu a perda de grupos oxigenados e o desenvolvimento de estruturas grafíticas pelo aumento da aromaticidade destes, com a formação de poros de menor tamanho. A análise do Ponto de carga zero (PZC) e o teor dos grupos ácidos e básicos demonstrou um aumento do caráter básico para todos os biocarvões, porém sem a diminuição do teor de grupos ácidos naqueles derivados da folha de bananeira. Finalmente, foi observado que todos os biocarvões se ajustaram ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, associado a níveis de heterogeneidade dos biocarvões. Além disso, observaram-se valores máximos de q_e de 13,8 e 21,2 mg/g para o BB400 e BB500 respectivamente, e para BC400 e BC500, de 17,3 e 19,1 mg/g, nos que predominou a quimisorção através de sistemas $\Pi-\Pi^*$. Diante o exposto, conclui-se que a produção de biocarvões é uma opção viável para a remoção de fenol em soluções aquosas, uma vez que permite o aproveitamento de resíduos de baixo valor agregado e a remoção com valores entre os reportados na literatura.

Palavras chave: Adsorção, Folha de bananeira, Casca de café, Remoção

ABSTRACT

Phenol is one of the most common organic precursors involved in the production process of several products, being the most used for clean and construction purposes. Nonetheless, because of this wide use, it has been detected very often in different effluents or even in surface water, reaching 1.3 µg/L. Its presence is a concern by the toxicity and reactivity as a risk for human health and the development of aquatic biota. In light of this, different technologies have been studied to remove this compound from industrial effluents and contaminated surface water. Among those, adsorption is the most used technique, standing out its practicality, low cost, and eco-friendly nature, although its regeneration is the main obstacle for industrial implementation. In that way, alternative adsorbent materials as those derived from biomass have been established as a sustainable option by the utilization of residues with no economic value, like leaves, husks, and stalks, and also by their great adsorption properties. Thus, biochar was produced from banana leaves (BB) and coffee husk (BC) at 400 and 500 °C and used for phenol removal. The FTIR, RAMAN, and BET results showed that the increase of the pyrolysis temperature promoted the loss of oxygenated groups and narrow pores, with an increase of graphitic structures by the increase of its aromaticity. The PZC and acid and basis content analyses exhibit and enhance the basis character for all the biochar, without the decrease of acidic groups for those of banana leaves. Lastly, was observed an adjustment of the pseudo-second-order kinetics model, associated with the high heterogeneity of the biochars. Also, BB400 and BB500 remove 13.8 and 21.2 mg/g while BC400 and BC500 17.3 and 19.1 mg/g respectively in which were identified chemisorption as de adsorption mechanism through Π Π^* interactions. In that way, biochar production can be a viable option for phenol removal, since the utilization of waste and the removal of phenol is in the reported literature range.

Keywords: Adsorption, Banana leaves, Coffee husk, removal

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Métodos de remoção de fenol em água.....	10
Figura 2. Grupos funcionais presentes na superfície do carvão após ativação	26
Figura 3. Processo de adsorção no tratamento de água	28
Figura 4. Etapas do processo de adsorção	30
Figura 5. Comportamento de isothermas de adsorção.....	32
Figura 6. Processo de produção de biomassa de folha de bananeira - A) precursor: pés de banana caturra. B e C) Separação e secagem. D) Biomassa moída para pirólise.....	41
Figura 7. Biomassas (a e c) e biocarvões (b e d) obtidos na temperatura final de pirólise de 400°C. (d) folha de bananeira e (b) casca de café	45
Figura 8. Isothermas de adsorção e dessorção de N ₂ a 77 K dos biocarvões de folha de bananeira.....	49
Figura 9. Espectros de FTIR dos biocarvões e biomassas precursoras: a) casca de café (A), BC400 (B) e BC500 (C); b) folha de bananeira (D), BB400 (E) e BB500 (F).....	52
Figura 10. Espectros Raman dos biocarvões de casca de café (BC) e de folha de bananeira (BB) obtidos em 400 e 500°C	54
Figura 11. Determinação do PZC em biocarvões de casca de café e folha de bananeira	57
Figura 12. Titulação condutimétrica dos biocarvões de folha de bananeira (BB) e casca de café (BC).....	59
Figura 13. Espectro de absorção de fenol 48 mg/L em soluções tampão em diferentes valores de pH. Os valores de pH estão indicados no gráfico.	61
Figura 14. Curvas analíticas de fenol em soluções tampão. 1) pH 4; 2) pH 7; 3) pH 10 em $\lambda_{\text{máx}}$ 270 nm e 4) pH 12 em $\lambda_{\text{máx}}$ 287 nm.	62
Figura 15. Quantidade adsorvida de fenol em biocarvão de casca de café (a) e folha de bananeira (b) sintetizados em 400 e 500°C, a 25°C, Ci: 40mg/L, 150 rpm e 22 h de contato.	63
Figura 16. Cinética de adsorção de fenol em biocarvões de casca de café (BC) e de folha de bananeira (BB), em pH 7, Ci: 40 mg/L, 0,66 g/L de adsorvente, 25 °C e 150 rpm.	67
Figura 17. Ajuste linear dos modelos cinéticos de a) pseudo-primeira ordem (PPO) e b) pseudo-segunda ordem (PSO) para os diferentes biocarvões em pH 7. Os parâmetros dos ajustes obtidos para aplicação de cada modelo são apresentados na Tabela 13.	68
Figura 18. Isothermas de adsorção dos biocarvões em pH 7 a 25°C, 150rpm e 24h.	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades do fenol.	3
Tabela 2. Limite máximo de Fenol em efluentes industriais vertidos direta ou indiretamente.	7
Tabela 3. Limites máximos de fenol em água potável.	9
Tabela 4. Características da adsorção química e física.....	16
Tabela 5. Precursores na produção de biocarvão e carvões ativados (CA), características da produção e sua capacidade de adsorção (q_e) de Fenol	22
Tabela 6. Classificação dos poros por diâmetro	25
Tabela 7. Reagentes usados nos experimentos.	40
Tabela 8. Rendimento da produção dos biocarvões obtidos a partir da casca de café e folha de bananeira em 400 e 500 °C.....	46
Tabela 9. Análise textural dos biocarvões de casca de café e folha de bananeira.....	49
Tabela 10. Relação de intensidade (ID/IG) dos biocarvões de casca de café (BC) e folha de bananeira (BB).....	55
Tabela 11. Concentração de funções básicas e ácidas dos biocarvões de casca de café (BC) e folha de bananeira (BB).....	59
Tabela 12. Parâmetros de ajuste dos modelos PPO e PSO para biocarvões de folha de bananeira e casca de café em pH 7.	68
Tabela 13. Parâmetros de adsorção dos diferentes modelos matemáticos.	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier

ETE – Estação de tratamento de Esgoto

ETA – Estação de tratamento de Água

BPA – Bisfenol A

T – Temperatura

POA's – Processos oxidativos avançados

LED – Diodo emissor luz

FAO - Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura

CA – Carvão Ativado

Q_e – Quantidade adsorvida no equilíbrio

BB – Biocarvão de folha de bananeira

BC – Biocarvão da casca de café

PZC – Ponto de carga zero

PPO – Modelo cinético de Pseudo-primeira ordem

PSO – Modelo cinético de Pseudo-segunda ordem

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
1. CAPÍTULO I: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	3
1.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
1.1.1 Fenol: Propriedades e aplicação	3
1.1.2 Toxicidade do fenol	4
1.1.3 Fenol, água e ambiente	5
1.1.4 Técnicas de remoção de fenol	9
1.1.5 Biocarvão: Adsorvente para o tratamento de águas residuais	18
1.1.6 Resíduos agrícolas como precursores dos biocarvões	19
1.1.7 Propriedades dos biocarvões	24
1.1.8 Mecanismos de adsorção	28
1.2 OBJETIVOS	39
1.2.1 Objetivo geral	39
1.2.2 Objetivos específicos	39
2. CAPÍTULO II: METODOLOGIA, RESULTADOS E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	40
2.1 Materiais	40
2.1.1 Reagentes	40
2.2 Métodos	40
2.2.1 Coleta e preparo da biomassa	40
2.2.2 Síntese dos biocarvões	41
2.2.3 Caracterização dos biocarvões produzidos	41
2.2.4 Estudos de adsorção	43
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
2.3.1 Produção do biocarvão	45
2.3.2 Caracterização física e química dos biocarvões	48
2.3.3 Análise da metodologia de quantificação de fenol	61
2.3.4 Influência do pH na adsorção de fenol	63
2.3.5 Estudos de adsorção	66
2.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS	75
2.5 BIBLIOGRAFIA	95

INTRODUÇÃO

A demanda por fenol, um dos precursores orgânicos mais importantes em diversas indústrias de desenvolvimento de materiais, cresceu de forma acelerada nos últimos anos, especialmente para aplicação na produção de plásticos, resinas, detergentes e desinfetantes. Assim, muitos produtos industriais e domésticos elaborados a partir do fenol ou seus derivados vêm sendo identificados nas fontes hídricas, gerando impactos não só ao ambiente, mas também à saúde humana devido a sua elevada toxicidade. Apesar de o fenol não ser uma substância bioacumulável, é altamente reativo e capaz de gerar compostos ainda mais tóxicos, como os cloro fenóis ou metabolitos como as benzoquinonas. Nesse contexto, a presença de fenol em corpos hídricos em elevadas concentrações impede que os processos de degradação associados a essa substância sejam capazes de removê-lo em taxas apreciáveis.

Por essas razões, há uma preocupação crescente com o tratamento de efluentes contaminados com fenol, sobretudo envolvendo a remoção deste contaminante de recursos hídricos que foram afetados. Para isso, novas tecnologias que permitam eliminar o fenol das águas de forma prática, econômica e com alto rendimento são de grande interesse.

Muitas pesquisas têm focado na determinação e aplicação de diferentes técnicas que sejam adequadas para a remoção de fenol em matrizes aquosas, identificando que a adsorção é um mecanismo eficiente e viável. No entanto, o elevado custo dos adsorventes comerciais tem fomentado a busca por novos materiais adsorventes sustentáveis, que apresentem boas capacidades de remoção e que sejam reutilizáveis.

Neste sentido, os biocarvões têm surgido como uma alternativa para o desenvolvimento de materiais adsorventes de baixo custo e simples produção. Eles são produzidos a partir de resíduos agroindustriais permitindo o aproveitamento de uma grande quantidade de rejeitos vagamente aproveitados, através da pirólise sob condições controladas. Esse processo de termoconversão promove mudanças na superfície do material, assim como o desenvolvimento de poros, os que conseqüentemente leva à aquisição de melhores características adsorptivas, comparáveis às dos adsorventes comerciais.

O uso dos rejeitos agroindustriais como precursores dos biocarvões apresenta várias vantagens, como a alta disponibilidade e o baixo custo, mas também a diminuição da produção de CO₂ durante a decomposição dos mesmos.

Assim, as folhas de bananeira e as cascas de café, produzidas em larga quantidade, são um claro exemplo, especificamente no contexto do Brasil, onde este se posiciona como o terceiro e o quinto produtor mais importante do café e banana, respectivamente. Estes alimentos, ao serem amplamente consumidos no mundo, geram por sua vez uma enorme quantidade de resíduos, entre os quais se encontram as folhas de banana e as cascas de café, que superam até um patamar de 3 vezes a quantidade consumível.

Em vista disso, este trabalho propôs avaliar a remoção de fenol de matrizes aquosas utilizando biocarvões obtidos a partir das folhas de banana e casca de café. A avaliação destes biocarvões na remoção do fenol foi realizada através de uma caracterização física e química da superfície do adsorvente, identificando os grupos funcionais presentes nos biocarvões e seu potencial na adsorção de fenol. Adicionalmente, foram feitos os estudos cinéticos e de equilíbrio de adsorção, analisando os diversos parâmetros que podem afetar esse processo, tais como pH.

1. CAPÍTULO I: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

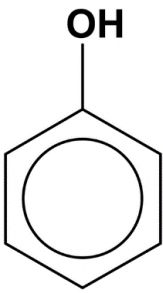
1.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1.1 Fenol: Propriedades e aplicação

O fenol é um dos precursores orgânicos industriais mais importantes na atualidade, pois suas propriedades físico-químicas e reatividade permitem a síntese de diversos compostos com valor comercial, fazendo parte do processo de desenvolvimento de resinas, plásticos, tintas, fertilizantes, explosivos, cosméticos, desinfetantes, fármacos, dentre outros (1–4). Além disso, o fenol é amplamente conhecido em virtude de ser o precursor na síntese do ácido acetilsalicílico, conhecido como Aspirina®, destacando-se pelas suas propriedades antissépticas nos espaços hospitalares no ano de 1865 para evitar o crescimento de microrganismos (5).

Esse composto aromático de fórmula molecular C_6H_6O caracteriza-se por possuir um grupo hidroxila como substituinte de um átomo de hidrogênio no anel benzênico. Devido à estabilidade química do anel aromático, o fenol consegue se comportar como um ácido fraco, por meio da perda do hidrogênio, sendo considerado como um composto de alta acidez associado aos efeitos de ressonância. Este composto pode se oxidar sucessivamente, produzindo compostos como as quinonas, outorgando-lhe um caráter antioxidante (6). As propriedades do fenol são resumidas na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades do fenol.

Fórmula estrutural	Propriedade	Valor
	Estado físico	Sólido
	P. ebulição (°C)	181,75
	P. Fusão (°C)	40,9
	pKa	9,89
	Massa molecular (g/mol)	94,1
	Pressão de vapor (mmHg)	0,357 a 20°C
	Solubilidade em água (g/mL)	0,067 a 16°C

Fonte: Próprio autor a partir de Ideam; Petersen e Kampmann; Busca et al. (2, 3, 6).

A reatividade do fenol permite ainda a produção de compostos poli-substituídos por meio de reações de substituição eletrofílica (halogenação e sulfonação), gerando uma família diversa de compostos conhecidos como fenóis (clorofenóis, aminofenóis, nitrofenóis, dentre outros) com alto valor industrial agregado. Porém, uma das reações de maior interesse industrial envolvendo o fenol ocorre com o formaldeído, a partir do qual se faz a hidroximetilação do fenol e sua posterior poli-condensação, resultando na geração de uma resina, conhecida como baquelita (6, 7).

Por essas razões, o uso do fenol e seus derivados têm fomentado a expansão do mercado dos produtos de higiene pessoal e limpeza, nos quais o fenol atua como desinfetante ou agente surfactante (nonilfenol). Segundo Ahmad (1), no ano de 2015 o fenol foi o produto químico majoritariamente produzido no mundo para uso em limpeza e construção, alcançando 2 milhões de toneladas, sendo previsto atingir 12 milhões de toneladas até o final de 2023 (8). Estes dados são preocupantes uma vez que estes compostos têm sido encontrados frequentemente em águas superficiais contaminadas por efluentes de estações de tratamento de esgoto (ETE) (9).

Devido ao fato que os produtos contendo fenol serem de uso exterior, ele não é metabolizado pelo organismo humano, fazendo com que sua detecção nas águas superficiais apresente um comportamento ativo, alta toxicidade e persistência (1, 10) sugerindo risco para os ambientes aquáticos e a saúde humana. Deste modo, com a elevação da produção de fenol, espera-se evidentemente uma maior ocorrência deste contaminante no ambiente, causando um impacto negativo pela sua alta concentração, baixa taxa de degradabilidade e também por alguns dos seus derivados se comportarem como perturbadores endócrinos (1).

1.1.2 Toxicidade do fenol

A população pode entrar em contato com o fenol principalmente por meio do uso de produtos de higiene pessoal e produtos de limpeza, mas sobretudo pelo consumo de água potável contaminada com fenol. Estudos mostram o fenol como um dos compostos orgânicos mais detectados em águas superficiais, alcançando concentrações de até 1,3 µg/L (10).

A intoxicação pode ocorrer por meio da inalação, ingestão ou absorção dérmica, no qual ocorre uma rápida absorção e distribuição no organismo, independentemente da via de exposição (9), sendo a dose letal média (DL₅₀) do fenol de 317 mg/kg para ratos (11).

Sua toxicidade está associada a concentração e a duração da exposição a esse contaminante, sendo que os casos de intoxicação mais críticos se relacionam com as intoxicações dérmicas e orais, nas quais o fenol pode causar convulsões, anemia por precipitação dos glóbulos brancos, necroses das mucosas e pele, queimaduras, hipotensão, vômitos, diarreia, danos no fígado e rins, retardo no crescimento ou até a morte, em casos crônicos (6). Predominantemente, o fenol é associado a problemas cardiovasculares e dano severo das células sanguíneas, assim como do coração.

Além disso, atua como tóxico protoplasmático devido à capacidade de alterar a parede celular, desnaturar proteínas e promover a necrose das células (12, 13). Evidências de estudos in vitro com células de mamíferos têm demonstrado ação mutagênica ao promover dano cromossômico no DNA, pela formação de espécies reativas de oxigênio, classificando-o como fetotóxico e embriotóxico (1, 6, 14, 15). Contudo, não existem evidências de que o fenol atue como carcinogênico, apesar de se mostrar capaz de promover a formação de tumores (6, 15). Pesquisas também demonstram que o fenol geralmente atua como copromotor, intensificando os efeitos de agentes genotóxicos ambientais (16).

Uma vez que o fenol é absorvido pelo organismo, a metabolização é realizada pelo ácido glucurônico, quando em altas concentrações, e pelo sulfeto, nas mais baixas, produzindo como metabólitos quinonas, hidroquinonas, bifenóis, sulfofenóis e seus conjugados (9, 15, 16), os quais apresentam maior toxicidade propriamente que o fenol. Por exemplo, as hidroquinonas podem atuar como genotóxicos e devido a este fato, o fenol é considerado um copromotor. Após metabolização, estes são excretados principalmente pela urina de forma rápida, mas existe uma mínima fração acumulada nos rins ou intestino, dependendo do tipo de intoxicação.

1.1.3 Fenol, água e ambiente

Estima-se que a matriz ambiental mais afetada pela contaminação por fenol é a água, já que o uso industrial do fenol na variedade de processos no qual é incorporado, afeta os sistemas hídricos com 73,3% das emissões produzidas. Desta forma, as emissões restantes comprometem o ar, com cerca de 26,3% e ao solo e os sedimentos com 0,4%, (7). Naturalmente as águas superficiais¹ não apresentam altas concentrações de fenol. Somente 4% dos compostos fenólicos encontrados no ambiente são produzidos

¹ Entendidas como as águas acumuladas sobre a superfície terrestre usadas como principal fonte para o abastecimento humano. Estas são produzidas do escoamento e precipitação assim como da drenagem de rios (165, 166).

de forma natural através dos processos de degradação da matéria orgânica (17, 18). Essas baixas concentrações oriundas de fontes naturais são facilmente encontradas em sistemas hídricos sem se constituir como uma problemática ambiental. O restante dos compostos fenólicos (96%), entretanto, provêm do descarte inadequado de efluentes resultantes de diferentes processos industriais (17), caracterizando um risco para a qualidade das águas caso não forem tratados corretamente. A importância da remoção deste composto de águas residuais² é dada pela sua toxicidade em baixas concentrações, causando não somente prejuízos à saúde humana, mas também aos organismos aquáticos.

A distribuição, o transporte e a partição do fenol no ambiente promovem a dissolução do fenol em água. Primeiramente o fenol gasoso difundido no ar é distribuído no vapor d'água, devido a sua baixa pressão de vapor, favorecendo a precipitação no solo. No solo, a partição e mobilidade deste aumenta, permitindo uma distribuição homogênea e infiltração em águas subterrâneas, principalmente em solos argilosos nos quais o coeficiente de partição (água/solo) é alto. Nas águas, o transporte do fenol, é determinado pelo pH das águas (ácido fraco, pKa igual a 9,8), apresentando-se como espécie protonada em águas de pH mais baixo ou como íon fenolato em águas alcalinas. Este comportamento de ácido fraco e a presença e concentração de outras moléculas na água afetam a sua reatividade, podendo reagir ainda que solubilizado (19).

Não obstante, estudos práticos demonstram que existe uma alta afinidade do fenol por solos e sedimentos, nos quais é fixado, absorvido e metabolizado por bactérias, favorecendo a sua taxa de degradação. Apesar disso, elevadas concentrações desse contaminante são identificadas em corpos hídricos e estações de tratamento de água (ETA), salientando que existe inibição destas em consequência das elevadas concentrações que provocam a diminuição da biomassa bacteriana (19).

As altas concentrações encontradas nas ETA e águas superficiais provém comumente dos efluentes industriais. Um exemplo disso são os efluentes gerados nas indústrias farmacêuticas, plásticas e papel, nas quais o fenol atinge concentrações na faixa de 0,1–1.600 mg/L, nas indústrias petroquímicas, com teores entre 2,8–1.220 mg/L. Em casos extremos, como o as refinarias de petróleo, onde os valores podem alcançar até 30.000 mg/L, destacando a necessidade de um pré-tratamento (2, 20).

² Correspondentes as águas derivadas de algum uso, tanto doméstico ou industrial e não apresentam um valor imediato para o fim que foi usada inicialmente, devido a alteração das suas propriedades e qualidade (167).

Diferentes normas ambientais estabelecem parâmetros para a disposição daqueles efluentes industriais em relação ao fenol, requerendo a diminuição da concentração deste contaminante antes de verter os efluentes no sistema de água residual. A Tabela 2 apresenta as concentrações máximas de fenol permitidas para o descarte de efluentes do tipo industrial de forma direta em águas superficiais ou indireta por meio da conexão com sistemas de água residuais.

Tabela 2. Limite máximo de Fenol em efluentes industriais vertidos direta ou indiretamente.

País	Limite máximo de Fenol (mg/L)		Referência
	Água superficial	Água residual	
Estados Unidos	0,001*	47*	(21, 22)
Índia	1	5	(23)
Japão	5		(24)
Tailândia	1	Não diferen-	
Colômbia	0,2	ciado	(25, 26)
Brasil	0,5T		(24, 27)

*Concentração máxima para uma indústria de plástico e fibras. T: Quantificado como fenóis totais.

Fonte: Próprio autor.

Cabe ressaltar que a carga total de fenóis não é gerada unicamente de forma industrial. Os efluentes domésticos também contribuem para as concentrações registradas nas ETE alcançando concentrações de 1,3-1,8 µg/L em águas residuais (28, 29). Compostos como o nonilfenol, Bisfenol A (BPA) e propriamente o fenol tem sido quantificados em águas residuais advindos de produtos de uso cotidiano. Além disso, estes compostos não têm sido identificados somente dentro das ETE, mas também nos cursos de água, os que usualmente são utilizados para a captação de água (29, 30). É importante ressaltar que existe certa contribuição à contaminação das águas superficiais, ainda que minoritária, devido ao uso de pesticidas baseados em compostos fenólicos, os quais são lixiviados a cursos de água (1).

Em virtude do exposto, a identificação de compostos fenólicos nos cursos d'água tem gerado preocupação devido a periculosidade do fenol, que pode atingir a saúde humana pelo consumo de água contaminada, mas também pelos impactos ambientais gerados conjuntamente. Ademais, comprova-se que a velocidade das taxas de emissão deste poluente tem superado significativamente o índice de degradação biológica, apresentando uma acumulação em águas superficiais (28-31).

Segundo Sodré, Locatelli e Jardim (30), a qualidade das águas no Brasil é afetada pontualmente pelo despejo de águas residuais nos mesmos cursos de água que serão usados para o abastecimento da população posteriormente, já que só uma fração coletada é tratada. Estima-se que 55,09% dos municípios brasileiros têm coleta de esgoto, mas só 28,49% possuem tratamento (32) e 82% destes lançam seus esgotos nos cursos de água que usarão posteriormente para abastecimento de água potável (30).

No Brasil, especificamente, a pesquisa deste tipo de compostos em águas superficiais tem sido focada nos fármacos e produtos de cuidado pessoal, sendo estabelecida uma relação entre as concentrações quantificadas nos sistemas de águas residuais e aquelas na água potável (30, 31). Assim, os compostos fenólicos investigados, não têm determinado isoladamente a molécula do fenol, mas sim compostos como o BPA e alguns dos seus derivados.

Uma pesquisa desenvolvida na cidade de Campinas analisou diferentes tipos de perturbadores endócrinos, entre esses a molécula de BPA, nas fontes de abastecimento de água potável, encontrando-a em 33% das amostras coletadas. As concentrações em água bruta, água residual tratada e sem tratamento foram de 2,4; 7,9 e 8,6 µg/L, respectivamente (30).

Os resultados indicaram que a poluição provém da contaminação da água com esgoto, em vista de o BPA ser uma molécula sintética derivada especificamente de produtos do uso humano. Evidentemente os processos realizados na ETE contribuem com a redução da concentração deste contaminante, mas revelam uma ineficiência na sua eliminação total, levando em consideração, a necessidade de uma maior eficiência do processo de tratamento.

Outra problemática surge nos casos em que as águas para abastecimento humano são captadas dos cursos d'água já contaminados com fenóis e são efetuados os processos de desinfecção com cloro. Nesses casos geram-se subprodutos mais tóxicos devido à formação de clorofenóis, compostos de alta persistência e bioacumulação, classificados como carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos (33, 34).

Para minimizar as possibilidades de intoxicação por fenol têm-se estabelecido os valores máximos permitidos deste composto em água potável, como se apresenta na Tabela 3.

Tabela 3. Limites máximos de fenol em água potável.

País	Concentração máxima de Fenol (µg/L)	Referência
Brasil	3	(24)
Estados Unidos e Canadá	1*	(35, 36)
Grã-Bretanha	0,5	(36)
Rússia	1	(37)
Peru	3	(37)
Comunidade Europeia	5	(38)

*Concentrações estabelecidas como Fenóis totais

Fonte: Próprio autor

O panorama exposto reflete de forma geral a necessidade do tratamento dos efluentes contendo compostos fenólicos, independentemente da sua proveniência, por ser extremamente tóxicos e atingir concentrações 1000 vezes mais altas que os limites máximos permitidos.

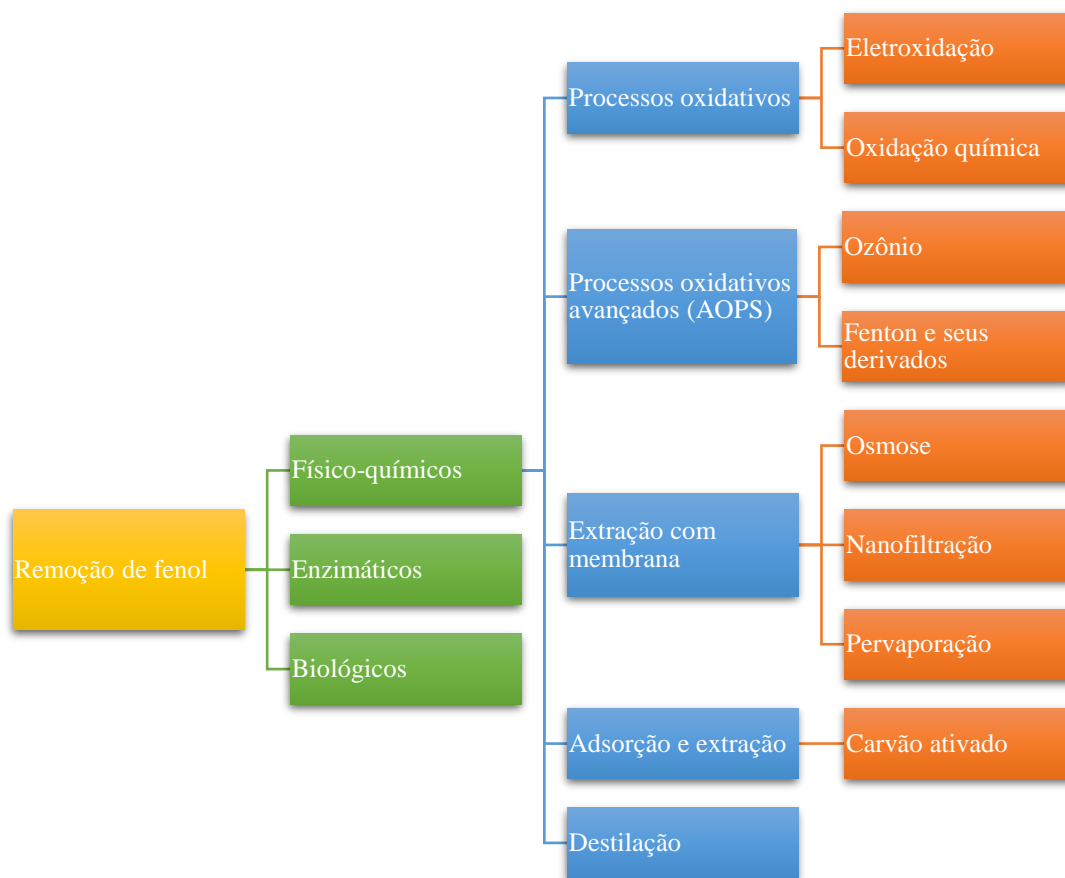
1.1.4 Técnicas de remoção de fenol

Dada a toxicidade e os impactos causados no ambiente pelo fenol, diversas pesquisas têm focado na remoção deste contaminante em água por meio de diferentes técnicas. Dependendo do processo pelo qual o fenol é removido, as técnicas podem ser classificadas em: i) métodos convencionais, baseados em processos físico-químicos; ii) alternativos, como os biológicos, que implementam o uso de biomassa viva ou morta; e iii) os enzimáticos, fundamentados em processos catalíticos naturais.

A diversidade de técnicas atuais com fins de remediação ambiental é apresentada na Figura 1. Estas técnicas relatadas por Villegas et al e Busca et al. (2, 22) evidenciam que as pesquisas e processos de remoção do fenol têm sido desenvolvidas principalmente com base em metodologias físico-químicas, as quais são aplicados frequentemente a nível industrial por apresentarem melhores resultados nestes processos de remediação.

A implementação destas tecnologias envolve diferentes variáveis que devem ser consideradas para obter bons desempenhos na eliminação do fenol, já que as propriedades e condições do efluente determinam o tipo de tecnologia mais adequada para o processo de tratamento e conseqüentemente, seu custo.

Figura 1. Métodos de remoção de fenol em água



Fonte: Próprio autor.

Estas técnicas por sua vez, podem ser consideradas destrutivas ou não-destrutivas de acordo com produtos formados após tratamento e da forma de deposição deles. Nas técnicas não destrutivas encontram-se a destilação, as extrações e a adsorção; como destrutivas, os processos oxidativos e oxidativos avançados (POA's).

1.1.4.1 Técnicas destrutivas ou de degradação

As técnicas destrutivas promovem a eliminação total do fenol por meio de processos de decomposição dele em moléculas com menor toxicidade, como no caso dos mecanismos biológicos, ou a conversão completa em CO₂ e água, como no caso dos processos químicos (22, 39).

O tratamento de efluentes utilizando estes tipos de processos implica na adição de compostos fortemente reativos e/ou carga orgânica para produzir as reações químicas para a degradação. Isso requer um tratamento pós-eliminação para remoção dos agentes oxidantes ou metabolizantes, a qual é feita comumente por filtração.

Existem diferentes técnicas destrutivas, sendo as mais utilizadas os tratamentos oxidativos avançados (POA's) associados a catálise e os processos enzimáticos e biológicos. As vantagens e funcionalidades destes processos são descritas a seguir:

a) Processos enzimáticos e biológicos: Consistem na degradação do fenol através de mecanismos metabólicos, por meio dos quais é possível diminuir a concentração de fenol no efluente por meio da conversão dele em compostos de baixa toxicidade, como álcoois ou ácidos carboxílicos, de forma efetiva e inócua (39, 40).

A degradação do fenol por meio destes mecanismos tem sido estudada de forma diversa, sendo considerados mais aplicados para o tratamento de soluções aquosas de fenol devido a sua rapidez e simplicidade, além de não requerer equipamentos de difícil manipulação. Em contrapartida, sua aplicação é limitada em concentrações muito altas, devido à inibição dos microrganismos, um aspecto desfavorável para os efluentes industriais que alcançam mais de 30.000 mg/L (20, 22, 39).

O uso de enzimas para o tratamento de efluentes poluídos funciona de maneira catalítica, permitindo a formação de compostos poliméricos, como o caso das polimerases, atuando na redução ou oxidação do radical e permitindo a formação de compostos de alto peso molecular e baixa toxicidade que podem ser precipitados e eliminados por meio da filtração (2). A enzima mais usada nestes processos tem sido a peroxidase extraída do rabanete, que atua na oxidação sucessiva, reduzindo o substrato em radicais fenoxi na formação de dímeros que levarão posterior a formação de polímeros. Alternativamente, tem-se implementado enzimas como a tirosinase e lacases, as quais promovem a hidroxilação de monofenóis a o-difenóis e, posteriormente, o-quinonas poliméricas (22).

Remover fenol por meio da degradação enzimática é um processo rápido e eficiente, no qual se precisa unicamente de uma filtração após a catálise. Porém, sua aplicação requer um alto custo de extração e purificação (2), uma desvantagem para aplicações em efluentes altamente concentrados.

Em relação ao uso de biomassa viva, os organismos mais usados são as espécies *Cândida tropicalis*, *Pseudomonas putida* e *Aspergillus niger* alcançando remoções de fenol de até 99% nas condições ótimas de temperatura e oxigênio dissolvido (2, 41). A alta eficácia em sistemas *in-vivo* tem provocado a adaptação a processos combinados com métodos convencionais, como o uso de biorreatores ou a imobilização em materiais adsorventes que podem ser removidos facilmente sem alterar a qualidade do efluente final (41).

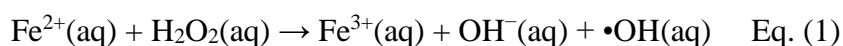
Além disso, nesta área tem sido encontrados resultados similares ao implementar lodos ativados em altas temperaturas, logrando remoções da mesma magnitude em concentrações de 100 até 400 mg/L em pH 7. No entanto, concentrações de fenol maiores que 1.500 mg/L, promovem a inibição total dos microrganismos (22).

Efetivamente, tem sido comprovado que devido à difícil degradação do fenol pela sua alta toxicidade, altas concentrações deste podem inibir o crescimento dos microrganismos, sendo pouco aplicável a efluentes industriais com concentrações superiores a 200 mg/L de fenol, apesar de apresentar vantagens de baixo custo e fácil manipulação (39).

b) Processos oxidativos e oxidativos avançados: Os processos oxidativos e oxidativos avançados baseiam-se na conversão de poluentes em compostos de menor toxicidade, especificamente a transformação de compostos orgânicos como o fenol em moléculas de água, CO₂ ou ânions através de agentes oxidantes.

Um dos agentes oxidantes mais usados corresponde ao radical hidroxila (OH•) envolvido em todos os processos (POA's), mas pode ocorrer a partir de outros reagentes, com o uso de ozônio, permanganato de potássio ou água oxigenada.

A técnica mais explorada nestes processos é a oxidação do tipo Fenton, fundamentada na reação mostrada na Equação 1(2). Este processo é realizado por meio da adição de íons Fe²⁺ e água oxigenada à solução fenólica para a produção de um alto teor de radicais hidroxilas, que reagem oxidando os compostos orgânicos.



Esta reação é considerada a opção aplicável mais econômica atualmente devido ao uso de reagentes de baixa toxicidade e custo, aliados à praticidade sem necessidade de equipamentos para aplicação. Porém, o mecanismo no qual ocorre a oxidação pode ser realizado em até 28 etapas, funcionando de maneira complexa e requerendo o monitoramento contínuo para evitar reações indesejáveis. Isto é, comumente acompanhado com equipamentos de alto custo como por exemplo Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas, sendo um aspecto a considerar na sua implementação nas diferentes indústrias (2).

Finalmente, é importante destacar que apesar deste processo ser considerado altamente eficiente e com pouco impacto ambiental, a degradação não sucede exclusivamente no composto de interesse, provocando a formação de subprodutos ainda mais tóxicos que a molécula que se deseja degradar, como o potencial da formação de polu-

entes persistentes (42). Ademais, quando a oxidação se realiza quimicamente, outra problemática surge: o tratamento de resíduos tóxicos devido à adição de diferentes reagentes para a oxidação.

1.1.4.2 *Técnicas não destrutivas*

As técnicas não destrutivas de remoção do fenol se baseiam na possibilidade de reutilização deste contaminante nos processos industriais dos quais é recuperado. Deste modo, a não destruição do fenol implica o seu transporte da matriz aquosa para outro material (39). Dentre as técnicas não destrutivas, destacam-se:

a) Extração com solventes ou membranas: A extração do fenol pode ser realizada por meio da técnica de extração líquido-líquido mediante o uso de solventes orgânicos ou gases de arraste que fazem parte do processo industrial. Essa técnica implica uma grande vantagem para a purificação da água e o reuso do fenol. Da mesma forma, algumas técnicas fazem uso da permeação de membranas com solventes orgânicos, que facilitam a retenção do fenol ao apresentar uma maior afinidade que a matriz, levando a melhores resultados que ao usar unicamente a membrana (2, 22).

A extração líquido-líquido consiste em passar um efluente contendo fenol através de uma coluna que contém um solvente orgânico imiscível com a água. Nessa mistura, o fenol é transferido para a fase orgânica e concentrado nela, permitindo a remoção do contaminante do efluente. O solvente contendo o fenol pode ser reutilizado em processos produtivos.

Estima-se que a concentração residual deste tipo de tratamento é de 20-500 mg/L, o qual comumente é eliminado na ETE com tratamentos biológicos. No entanto, este processo só é viável economicamente para aquelas indústrias que, dentro dos seus processos, já fazem uso destes solventes. Caso contrário, a adição de solventes aumenta o custo e ainda implica no uso de compostos ainda mais tóxicos, gerando outro problema ambiental.

Por outro lado, na categoria de técnicas não destrutivas se encontram também os processos que utilizam membranas. Estes consistem na separação do fenol por meio de materiais porosos que permitem a permeação do solvente e a retenção do fenol, produzindo um efluente com baixo teor de impurezas. Porém, requer tratamento de efluentes com pouco material particulado, uma vez que estes afetam os poros e a permeabilidade das membranas (22). Os processos mais conhecidos neste âmbito são a nanofiltração, osmose e pervaporação. Deste último derivam-se alguns mais avançados como as membranas líquidas, biorreatores e métodos catalíticos.

A pervaporação consiste na separação do fenol e outros compostos orgânicos voláteis, tendo em conta sua volatilidade. No tratamento de águas contaminadas com fenol, é realizada a evaporação da mesma, gerando um vapor fenólico que passa por uma superfície permeável de uma membrana (não porosa) de poliuretano ou compostos com alta afinidade orgânica, permitindo a separação da água, que é coletada para minimizar o desperdício e ser reutilizada. O fenol no estado gasoso, por outro lado, pode ser condensado e adicionado novamente ao processo industrial (2, 22). Entre as vantagens desta técnica têm-se a não adição de reagentes e uma fácil operação. Porém envolve um gasto energético associado à instabilidade química de alguns tipos de membranas (22, 43).

Alternativamente, os processos de osmose e nanofiltração podem ser aplicados de forma isolada ou complementar dependendo das características do efluente. Nos casos de efluentes com altas concentrações de sólidos suspensos, esses são eliminados primeiramente por meio da osmose reversa, para posteriormente serem realizados processos específicos para o tratamento de contaminantes orgânicos. Assim, o efluente menos particulado é tratado pela nanofiltração por meio da condução deste através de uma membrana permeável a alta pressão, promovendo a retenção de partículas de 0,001-0,01mm e a geração de um efluente mais limpo.

Esta tecnologia tem sido usada na remoção de compostos fenólicos, observando valores máximos de rejeição da membrana de 4%, demonstrando sua viabilidade para o tratamento dos efluentes (44). Além disso, o uso deste tipo de membrana pode contribuir para atingir outros parâmetros físico-químicos para efluentes industriais como o cor, concentração de sais, matéria orgânica e sólidos devido à baixa taxa de rejeição de íons (22, 44, 45). Porém, seu uso é limitado pelo custo da membrana e pelo processo de manutenção, já que este precisa ser realizado frequentemente, pois a saturação das membranas diminui a ação e especificidade do processo (46).

Dentre as técnicas que incorporam membranas e outros processos mais avançados destacam-se a membrana de emulsão líquida e os reatores com membranas e funções catalíticas. A membrana de emulsão líquida consiste em um sistema formado por uma emulsão múltipla água/óleo/água em que o óleo atua como uma fase seletiva que contém dispersas pequenas gotículas de água. Um surfactante atuam como o agente de encapsulação, melhorando a retenção de algum composto de interesse, o fenol neste caso (47). Uma vez que a emulsão é colocada em contato com a solução aquosa para a extração do fenol, estima-se a remoção de 96% em tempos máximos de 2-3 minutos (2). Alguns exemplos têm demonstrando remoções com variação de concentração de 1.000

para 0,5 mg/L, sendo altamente vantajoso, mas com dificuldades como o inchamento das gotículas dispersas ou a instabilidade da emulsão (48).

Já nos casos de membranas em reatores e com funções catalíticas, utilizam-se membranas com alta afinidade para a formação de ligações de hidrogênio com o fenol, atuando como superfícies seletivas para a degradação das moléculas específicas. Assim, por meio da radiação ultravioleta (LED ou luz visível) e a adição de compostos catalíticos como o TiO_2 é possível eliminar o fenol. Cabe ressaltar que o catalisador deve ser removido após tratamento da água.

b) Destilação: É um método baseado nas propriedades de pressão de vapor de mistura entre duas substâncias, nesse caso fenol e água. Este método funciona a partir do fornecimento de energia na forma de calor para facilitar a volatilização do composto mais volátil (fenol), o qual é coletado em um reservatório após condensação. O solvente é separado para ser reintroduzido no processo industrial (2, 22, 39). No entanto, a alta demanda energética é um fator determinante para seu uso em grande escala porque depende não somente do ponto de ebulição dos líquidos do efluente, mas também peculiaridade deste mesmo.

Um interessante sistema de destilação foi desenvolvido para o tratamento de efluente contendo compostos fenólicos derivados da produção de azeite de oliva. Neste sistema, o processo foi adaptado ao uso da radiação solar através das condições ambientais para evitar a alta demanda energética do processo. Assim, com a energia da radiação solar, permitiu-se a volatilização e recuperação de diferentes compostos fenólicos com características antioxidantes para sua aplicação em outras indústrias, demonstrando uma redução na quantidade de energia gasta, baixa formação de lodos e uma alta taxa de recuperação (22).

c) Adsorção: Os mecanismos de remoção do fenol por meio da adsorção constituem uma área bastante estudada em processos de remediação ambiental para o tratamento de águas residuais (49, 50). Neste campo, o uso de diferentes materiais com capacidade adsorvente têm sido avaliados constantemente no tratamento e purificação de águas (2). Estes processos fundamentam-se no fenômeno físico-químico interfacial em que a concentração de um componente na região da interface se dá de forma preferencial em comparação à sua concentração nas fases que compõem o sistema (51).

A concentração de um componente na região interfacial ocorre comumente em interfaces líquido-sólido e gás-sólido, alterando as interações intermoleculares entre os componentes presentes nessa região. Em geral, moléculas dissolvidas em líquidos ou

moléculas de gases apresentam elevada capacidade de se adsorver na interface sólido-fluido envolvendo materiais porosos (52–54). As moléculas que se adsorvem são denominadas de adsorvato e o sólido ou material no qual ocorre a adsorção, de adsorvente.

Deste modo, moléculas de interesse ambiental podem ser removidas ao apresentar interações intermoleculares intensas com as espécies químicas presente na interface sólido-fluido. Após a adsorção, esses contaminantes podem ser retirados do meio por filtração ou separação do sólido no qual eles foram adsorvidos. O processo de adsorção pode ser classificado como quimissorção ou fisissorção de acordo com as características descritas na Tabela 4 (53, 55).

Tabela 4. Características da adsorção química e física.

Adsorção Física ou Fisissorção	Adsorção química ou Quimissorção
Envolve interações fracas do tipo van der Waals.	Atua com interações mais intensas, em alguns casos com troca iônica.
Não há especificidade na interação adsorvente-adsorvato.	A interação adsorvente-adsorvato é específica devido à força das interações intermoleculares envolvidas, que podem incluir a formação de ligações químicas.
A adsorção ocorre ao longo da superfície do adsorvente.	A adsorção ocorre em sítios ativos do adsorvente.
ΔH_{ads}^3 é menor que 40 kJ/mol.	ΔH_{ads} 50-200 kJ/mol.
A adsorção geralmente envolve a formação de multicamadas.	A adsorção geralmente envolve a formação de monocamada.
A quantidade adsorvida depende sobretudo dos grupos funcionais do adsorvato.	A quantidade adsorvida depende das interações adsorvente-adsorvato.
Os grupos funcionais do adsorvato não sofrem alterações após a adsorção.	O adsorvente pode perder ou alterar as estruturas superficiais após adsorção.
A adsorção comumente é mais rápida e reversível.	A adsorção tem energias de ativação altas, acontecendo só acima da temperatura mínima.

Fonte: Adaptado de Ferreira do Nascimento et al ; Barrow (53, 55)

³ Entalpia de adsorção: Define-se como a quantidade de energia na forma de calor envolvida quando 1 mol do adsorvato é adsorvida no adsorvente em um sistema termodinâmico a pressão constante. A mudança nesta magnitude indica se o processo é exotérmico ou endotérmico (168, 169)

A adsorção pode ocorrer através destes mecanismos, envolvendo diferentes etapas como: a adsorção, saturação do adsorvente, dessorção, remoção e regeneração, destacando-se por acontecer rapidamente, de forma simples, econômica e sem um gasto energético alto (56–58). Porém, tem sido evidenciado que durante o processo de adsorção, a etapa de regeneração e remoção do contaminante muitas vezes se faz impossível, requerendo a utilização de novos adsorventes quando a saturação da superfície acontece, apresentando-se como a principal desvantagem do processo. Em vista disso, gera-se unicamente uma transferência do contaminante a outra matriz, produzindo novos resíduos sólidos que precisam de um tipo especial de tratamento, realizado habitualmente por combustão, envolvendo um gasto energético elevado, e a perda das mesmas propriedades adsorptivas (2, 39, 58, 59).

Além disso, é importante mencionar que a efetividade da remoção do fenol através da adsorção depende de condições do processo como a temperatura, pressão e composição das fases, assim como também da área superficial específica na qual ocorre a adsorção (53). Estas variáveis fazem com que o processo precise do ajuste das condições do efluente ou da estrutura onde é feito o tratamento, sendo outra desvantagem deste mecanismo.

A fim de superar estas desvantagens, procuram-se adsorventes porosos que possuam tanto a capacidade de adsorver fenol como de manter suas características superficiais após regeneração para serem utilizados sucessivamente, considerando sua disponibilidade e custo. Por estes motivos, os principais materiais que têm sido usados para este fim são os carvões ativados, zeolitas, argila ou bioadsorventes produzidos a partir de biomassa, dos quais estes últimos vêm apresentando uma ótima opção para o uso de resíduos agroindustriais no tratamento de efluentes contaminados com metais e contaminantes orgânicos (60).

Em resposta aos altos índices de poluição, é importante observar que dentre as técnicas mencionadas anteriormente, várias são aplicadas no tratamento de efluentes industriais. Entretanto, devido à dificuldade da manipulação e custo de equipamentos, técnicas mais especializadas e avançadas não são empregadas de forma geral nas indústrias, sendo a adsorção, uma técnica mais preferida, em vista a sua simplicidade (2, 59, 61).

Nesta área, tem sido amplamente estudado e aplicado o uso de carvão ativado (CA) como adsorvente no âmbito do tratamento de água, principalmente por apresentar

resultados satisfatórios na eliminação de poluentes orgânicos (22, 49, 62). Devido a isto, o uso de carvão ativado em processos de tratamento de água é cada vez mais frequente e relatado na literatura (61), já que aspectos como a economia e a praticidade se adaptam melhor às necessidades reais das indústrias. Apesar destas vantagens, a dificuldade do reuso do carvão e o custo do processo de produção a partir de precursores minerais tem limitado a aplicação dele (57, 59).

Em vista disso, novas opções na síntese de carvões vêm sendo investigadas, contemplando o uso de agentes precursores alternativos (22), como por exemplo, materiais altamente disponíveis sem valor comercial como: rejeitos sólidos urbanos, orgânicos ou agrícolas (63).

Neste contexto do aproveitamento de rejeitos agroindustriais destaca-se o papel da produção de biocarvões descritos na seção a seguir.

1.1.5 Biocarvão: Adsorvente para o tratamento de águas residuais

O uso de agentes precursores de origem vegetal para a produção e desenvolvimento de carvões com ótimas funções de porosidade, área superficial e grupos funcionais, obtendo resultados comparáveis aos carvões ativados na remoção de contaminantes, vem surgindo como uma opção atraente no desenvolvimento de novos materiais com capacidade adsorvente elevada para o tratamento de águas residuais.

A visão sustentável do uso de resíduos agroindustriais apresenta múltiplas vantagens, não unicamente pela viabilidade econômica da sua produção, uma vez que são amplamente disponíveis e de baixo custo, mas também por ser um processo com menor gasto energético e emissão de CO₂ em comparação ao carvão ativado. Adicione-se a isso o fato de que a composição rica em hemicelulose, lignina e celulose de biomassas provenientes da agroindústria permite a geração de poros e grupos funcionais interessantes (64) que outorgam ao material adsorvente excelentes propriedades adsorventes.

Dentre essas classes de materiais, os biocarvões, sólidos obtidos a partir de processos de conversão termoquímica (pirólise) da biomassa em ausência de oxigênio em temperaturas de 400-700°C têm mostrado grande potencial como adsorventes. Durante a pirólise ocorrem diferentes reações (isomerização, desidratação, despolimerização, entre outras) na biomassa, dando origem a um material com alto conteúdo de carbono fixo (64–68).

Em princípio considera-se que qualquer tipo de material permite a produção de um biocarvão. No entanto, alguns parâmetros devem ser avaliados para uma boa seleção do precursor que permitirá obter um carvão com as propriedades desejadas para uma

determinada função (61). Dentre os critérios essenciais para a seleção do agente precursor destacam-se (39, 61, 62): i) baixo teor de matéria inorgânica e altos teores de carbono; ii) disponibilidade e baixo custo; iii) baixa degradabilidade após armazenamento.

Novas matérias primas têm sido estudadas para produção de biocarvões e aplicação deste material como adsorvente no tratamento de água, principalmente materiais de baixo valor agregado, como os resíduos agroindustriais. Cascas, sementes, folhas ou caules de árvores têm demonstrado serem excelentes precursores para o desenvolvimento de biocarvões, pelos seus altos teores de hemicelulose, lignina e fibra (59, 64).

1.1.6 Resíduos agrícolas como precursores dos biocarvões

Produzir biocarvões a partir de agentes precursores derivados dos resíduos agrícolas constitui-se como uma opção viável para o aproveitamento desta matéria-prima considerada rejeito. Em alguns casos, esses resíduos são usados para a produção de fertilizantes através da compostagem. Entretanto, devido à sua larga produção, eles degradam-se lentamente, convertendo-se em uma opção pouco proveitosa para a transformação total destes resíduos (69).

Os resíduos agrícolas como as cascas e folhas enquadram-se dentro das características essenciais de um agente precursor, fundamentalmente pela alta disponibilidade, baixo custo, e elevados teores de carbono. Deste modo, o uso deste tipo de resíduos para produção de biocarvões pode convertê-los em um recurso muito valorizado, minimizando outra problemática ambiental da disposição e produção de resíduos sólidos.

Segundo Kaza et al. (70), no ano 2016 foram produzidos 242 milhões de toneladas de resíduos sólidos no mundo, dos quais 44% correspondiam à fração orgânica, usados escassamente como matéria prima potencial para a produção de biogás, óleo, etanol, biocombustíveis ou biocarvão. Com esta perspectiva, observa-se que estes resíduos agrícolas, apesar de serem considerados um rejeito, possuem a capacidade de serem transformados em produtos de segunda geração, principalmente se considerada a proporção em que são descartados, que comumente supera mais do que o dobro da biomassa comestível ou com valor econômico (71, 72).

Por exemplo, durante a produção de café evidencia-se este panorama. A produção de café encontra-se mundialmente representada pelo Brasil, Vietnã e Colômbia, sendo o Brasil o maior destes produtores. No ano de 2019 foram produzidos 105 milhões de toneladas, dos quais 4,42% correspondem unicamente à produção no Brasil (73).

O café é uma das bebidas mais consumidas no mundo (8 milhões de toneladas/ano) (74). Associado a esse consumo, a produção de café produz efluentes de águas residuais com grandes teores de DBO (20.000 mg/L), DQO (8.000 mg/L) (75) e resíduos sólidos, estimando-se que para cada tonelada produzida do grão são geradas 2 toneladas de resíduo sólidos através do beneficiamento úmido e 1 tonelada em beneficiamento seco, sem contar os resíduos gerados após consumo do café (69, 76).

Os principais resíduos gerados durante estes processos correspondem às partes não consumíveis do fruto e águas usadas para lavagem, separação dos frutos e o despolpado. O grão do café (produto consumível) representa 20% em massa de todo o processo, sendo descartado 80% (mucilagem, cascas, polpa e o pergaminho). No entanto, de todos estes, as cascas correspondem à maior quantidade de resíduos sólidos (43%) e promovem a maior problemática ambiental (77), não somente devido à dificuldade e duração da degradação, demandando grandes quantidades de oxigênio e levando posteriormente à produção de CO₂, mas também pela concentração elevada de taninos, cafeína e fenóis, apresentando-o como um resíduo potencialmente tóxico (69, 76, 77).

Atualmente, os resíduos da produção de café são usados geralmente como alimentos para animais por seu alto conteúdo proteico ou para a formação de pellets com baixo valor energético (76, 78). Observa-se que este tipo de resíduos não é aproveitado em grande escala, sendo que poderiam ser usados para o próprio tratamento das águas residuais do processo da produção de café.

Considerando o que foi discutido e tendo em vista que a casca de café é constituída por 63% de lignocelulose, hemicelulose e lignina, e apenas 1,5% de cinzas e compostos inorgânicos, estes resíduos são uma ótima opção de agente precursor para a síntese de biocarvões (79).

Adicionalmente, a bananicultura é outra atividade que merece atenção no contexto de geração de resíduos agroindustriais. As bananas correspondem a alimentos altamente consumidos, primordialmente nos países em desenvolvimento, nos quais se estima que correspondem de 12 a 27 Calorias diárias ingeridas por este tipo de populações. Segundo a *Food and Agriculture Organization of United Nations* (FAO) (80), foram produzidas 113 milhões de toneladas em nível mundial em 2017, correspondente a uma área cultivada de 5 milhões de hectares produzidos principalmente por Uganda, Camarões e Colômbia. Porém, a banana encontra-se sendo cultivada em mais de 130 países.

As bananeiras crescem em tempos de 8-9 meses e produzem grande quantidade de biomassa, encontrando-se as folhas, o pseudocaule, as raízes e os frutos. Durante o crescimento da planta, o pseudocaule e as folhas crescem rapidamente para dar suporte ao pêndulo, onde posteriormente nascerá o fruto. Neste processo, a bananeira muda as proporções de material seco para dar origem ao fruto. Assim, antes da floração, 50% da matéria seca distribuem-se entre o caule e as folhas para promover o desenvolvimento de uma estrutura forte capaz dar suporte ao fruto. Posteriormente, na frutificação, este se concentra no fruto, deixando unicamente 14% nas folhas e aumentando a proporção de carboidrato (81).

Após colheita ou morte do fruto, as bananeiras continuam a produção de biomassa de forma permanente até por mais de dois anos, classificando-se como perene (82, 83). Assim, geram-se diferentes resíduos como as folhas, o pseudocaule, a raiz e as cascas do fruto. Destes, estima-se que para cada hectare cultivado são produzidas 220 toneladas de resíduos, sendo que para cada tonelada de banana produzida são geradas 4 toneladas de biomassa da planta, além de 8-20% dos frutos descartados com defeito ou que não atingiram os padrões de qualidade (71).

Estas grandes quantidades de biomassa da planta, consideradas como rejeitos, são comumente cortadas e empilhadas para degradação nos campos de cultivo, não recebendo um tratamento específico ou uma deposição adequada, levando à emissão de dióxido de carbono para atmosfera, provocando um impacto ambiental negativo (71).

Neste sentido, as folhas principalmente destacam-se por serem produzidas pela planta em abundância, podendo até triplicar em relação a massa do fruto (82). Elas são constituídas por lignocelulose, apresentando-se como uma possível precursora de biocarvão após frutificação, momento no qual se gera a maior quantidade de resíduos e se diminui a quantidade de material inorgânico.

Diversos resíduos agrícolas já vêm sendo avaliados como precursores de biocarvões para utilização como adsorventes para a remoção de fenol em matrizes aquosas. Na Tabela 5 apresentam-se alguns resíduos usados para produção de biocarvões, assim como as características da sua produção e os resultados de capacidade adsorptiva desses materiais para fenol.

Tabela 5. Precusores na produção de biocarvão e carvões ativados (CA), características da produção e sua capacidade de adsorção (q_e) de Fenol

Precursor	q_e (mg/g)	T. de pirólise (°C)	Tamanho do poro (Å)	Ativação	Referência
<i>Carvões ativados</i>					
Casca de coco	27,53 - 30,35	500	Não reportado	KOH	Moreno-piraján, Giraldo, & Gonzalez (84)
Casca de ar- roz	201,00	450, 750	>1000	KOH	Shen (85)
Resíduos de comida	14,61	300,500,700,90 0	Não reportado	HNO ₃	Lee, Hong, & Hong (86)
Casca de amendoim	29,01	600°C	40,1	CO ₂	Silva, Barbosa, Gama, Nascimento, & Duarte (87)
Borra de café	137,91	450,600	22,3-33	ZnCl ₂	Diaz De leon Garza (50)
Carvão ativa- do comercial	132,3- 500	-	49,8	-	Hwang, Sahin, & Choi, Uba Zango et al. (88, 89)
<i>Biocarvão</i>					
Precursor	q_e (mg/g)	T. de pirólise (°C)	Tamanho do poro (Å)	Ativação	Referência
Casca de pi- nha	10,73- 26,74	350,450, 550	1070-2360	Sem	Mohammed, Abu- Zurayk, Hamadneh, & Al-Dujaili (90)
Casca de ba- nana	2,6	550	Não reportado	Sem	Germain, Lynda, & Tchirioua (91)
Resíduos da produção de óleo de oliva	103,9	550	Não reportado	FeCl ₂	Hanandeh, Albalasmeh, Gharaibeh, & Alajlouni (92)

Fonte: Próprio autor

Os resultados da remoção de fenol pelos diferentes resíduos demonstram uma grande variedade de precursores que podem ser implementados para obtenção de biocarvões, assim como a incorporação de diferentes técnicas de ativação para a posterior obtenção de carvões ativados, as quais se relacionam conseqüentemente com as características físicas e químicas desenvolvidos em estes adsorventes.

Assim observa-se que a composição particular de cada um destes resíduos é determinante para obter resultados mais eficientes de remoção do fenol. No caso dos carvões ativados, destacam-se os resultados obtidos a partir da casca de arroz e a borra de café, ambos produzidos a partir da ativação química. Particularmente para a casca de arroz foi evidenciado que o aumento da temperatura de pirólise e a quantidade de KOH, a qual promoveu um aumento na área superficial, desenvolveu-se principalmente poros do tipo mesoporos, relacionando-se diretamente com as maiores quantidades adsorvidas encontradas (85). Já a borra de café, por outro lado, alcançou boas taxas de remoção de fenol devido ao uso do $ZnCl_2$, onde foram desenvolvidos mesoporos em 82% da superfície do adsorvente; assim mesmo, o caráter majoritariamente ácido levou a uma boa interação com fenol, principalmente em condições de neutralidade (50).

Neste sentido, tem sido evidenciado que as biomassas de café e banana vem sendo implementadas para o tratamento de poluentes em meio aquoso, mas também da remediação de solos, através da produção de carvões ativados, biocarvões e bioadsorventes. A literatura relata o uso da borra de café e a polpa como adsorvente, e biocarvão para a remoção de cromo (93–95), tintas aniônicas (74), nitrogênio, fósforo e sólidos suspensos totais (96, 97), cádmio (95) e ferro (98), entre outros. No entanto, alguns derivados de café vêm sendo utilizados para outros usos interessantes como a produção de biogás (78) de açúcares de xilose (99), ou até como alimento para porcos, coelhos e galinhas (77).

Em relação à folha de bananeira, não foram encontradas pesquisas específicas da produção de biocarvão na remoção de fenol, porém, essa biomassa tem sido usada principalmente como adsorvente para eliminação de azul de metileno (100), compostos fenólicos da produção de óleo de oliva (101) e elementos terras raras (72); como biocarvão para a remoção de azul de metileno (102, 103), cromo (104) e furazolidona (105), como carvão ativado para a adsorção de pesticidas (106) e verde de malaquita, (107) e cinzas da folha de banana para remoção de fenol (82), mas também para outros usos como a produção de bio-óleo e gás (108).

1.1.7 Propriedades dos biocarvões

Apesar dos biocarvões serem produzidos por metodologias similares às aquelas empregadas na produção de CA, eles apresentam algumas propriedades diferentes. Uma destas é a proporção de O/C em relação aos carvões ativados minerais, que tende a ser maior nestes devido aos teores de lignina, celulose e hemicelulose do material precursor (63).

Além disso, a produção dos biocarvões é realizada em temperaturas entre 200 e 900 °C na ausência de ar ou com fluxo limitado de oxigênio, sendo esses fatores determinantes para a obtenção do tipo de biocarvão desejado e dos grupos funcionais superficiais. Assim, nas temperaturas entre 250 e 350 °C, os principais componentes voláteis são removidos, como o vapor de água, hidrocarbonetos de cadeias menores e alguns ácidos, produzindo uma matriz altamente rica em carbono com uma estrutura interna amorfa (63). O aumento na temperatura promove a aromatização dos compostos que não foram degradados ou volatilizados e ocorre a conversão dos carbonos restantes em compostos similares ao furano. No caso de temperaturas superiores a 500°C, ocorre a coalescência das lâminas de grafeno e a eliminação de alguns cátions metálicos como Ca, Mg, e Na, resultando em materiais com alto teor de carbono (63).

Escalante Rebolledo et al. (63) destacam que de forma geral o biocarvão encontra-se constituído por 58% de estruturas aromáticas de carbono altamente condensadas, 29% como carbono alifático e 13% na forma carboxílica, o que lhe confere as características de porosidade e diversidade de grupos funcionais após ativação. Estes poros podem ser compreendidos como estruturas internas similares a funis que se bifurcam de forma sucessiva, nos quais a alta diversidade de grupos funcionais promove interações entre o poluente e facilitam a retenção de moléculas de baixo peso molecular, como o fenol (49, 61).

A quantidade de poros e os grupos superficiais do biocarvão não são os únicos fatores que determinam sua função como adsorvente; o tamanho dos poros tem um papel muito importante, já que se relaciona com a especificidade das dimensões moleculares do poluente de interesse. Os poros dos materiais classificam-se em função do diâmetro como pode ser visto na Tabela 6 (109).

Tabela 6. Classificação dos poros por diâmetro

Classificação	Diâmetro (Å)
Microporo	$D < 20$
Mesoporo	$20 < D < 500$
Macroporo	$D > 500$

Fonte: Próprio autor

A porosidade é um aspecto bastante relevante e determinante para o uso de biocarvão como adsorvente, pois é no interior dos poros onde acontece a interação entre adsorvato-adsorvente (49). Assim, para melhorar os resultados da remoção de poluentes, mudam-se constantemente as condições de produção do biocarvão para obter diferentes tipos de superfícies. Isto realiza-se por meio de processos de ativação física/química ou mesmo com a variação da temperatura de pirólise.

Neste sentido, Hsied e Teng citado por Dąbrowski et al. (61) observaram que o aumento da temperatura de pirólise permitiu o aumento do diâmetro médio de poros dos carvões ativados preparados através da carbonização de hulha, mas também que o efeito da ativação física foi a criação de uma maior profundidade dos poros através do material e não o aumento do diâmetro dos poros. Assim, os carvões ativados obtidos em maiores temperaturas, possuem uma ampla distribuição de microporos, além de um tamanho médio de poros maior, os que facilita o acesso do fenol aos microporos.

No entanto, Juang e colaboradores, citado por Dąbrowski et al. (61), demonstraram que a adsorção de fenol não se encontra restrita unicamente aos microporos, observando que o aumento da temperatura de ativação de 750 a 840°C, embora tenha levado a um incremento na área superficial BET e do volume total de poro e microporos, promoveu a diminuição no volume dos microporos onde ocorreu a adsorção de fenol (61).

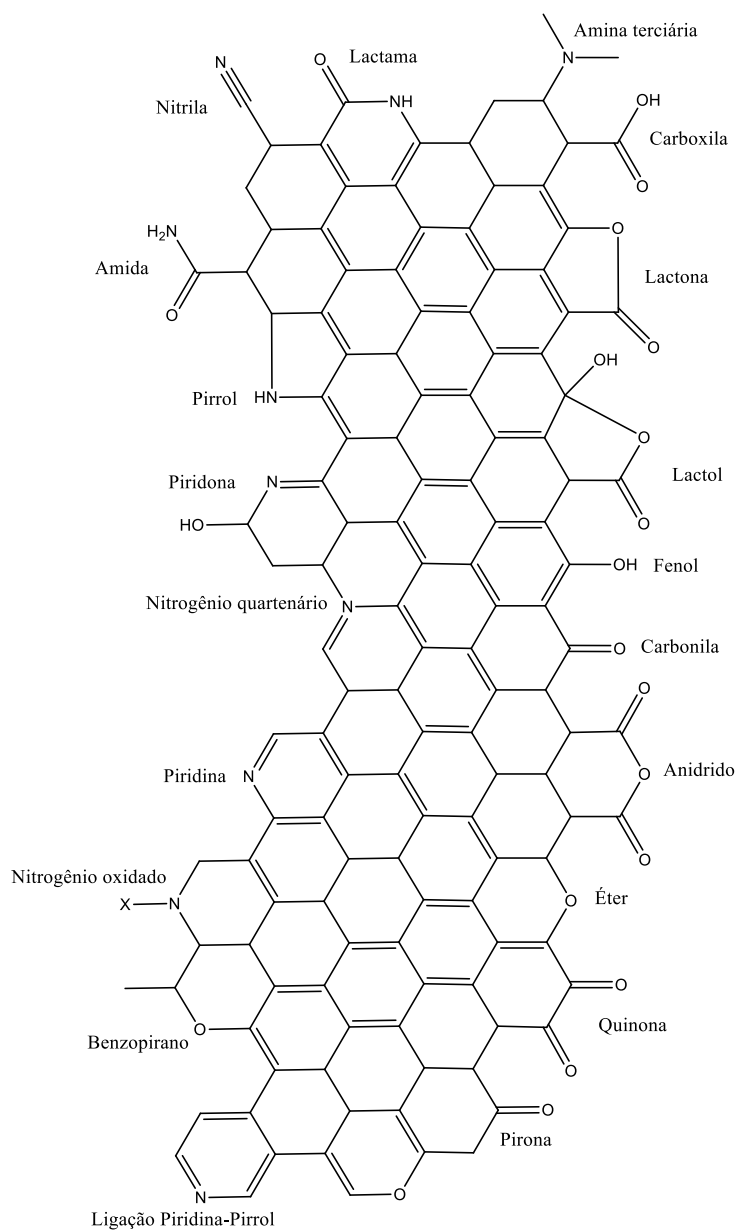
Os processos de ativação dos biocarvões são explicados pela valência insaturada do carbono na superfície, atuando como sítio ativo para átomos como nitrogênio, oxigênio, enxofre ou hidrogênio que produzem grupos funcionais, sendo estes os responsáveis pelas características adsorptivas deste, como a polaridade e a porosidade, entre outras (110, 111). Deste modo, a ativação pode ser realizada por diferentes mecanismos, entre os quais se destacam a ativação física ou a química.

O processo da ativação física do biocarvão consiste na passagem de um fluxo de um gás oxidante (e.g. CO₂) em temperaturas de 800-900 °C para, posteriormente, permitir seu resfriamento e o seu uso. Cabe ressaltar que a diversidade das condições de

temperatura e/ou o gás usado serão cruciais para determinar as propriedades do biocarvão (49, 61, 112).

Segundo Vizcarra Valencia (49) temperaturas de 300 a 400 °C em atmosferas oxidantes promovem a formação de superfícies ácidas, enquanto que T menores que 700 °C em atmosferas inertes formam superfícies básicas. Esse caráter ácido ou básico deve-se à oxidação do biocarvão que produz a formação de um composto C_xO_y que se decompõe em função do tempo e deixa expostos na superfície do biocarvão alguns grupos funcionais apresentados na Figura 2 (61, 110, 111, 113).

Figura 2. Grupos funcionais presentes na superfície do carvão após ativação



Fonte: Adaptado de Oliveira, 2011 (114)

O processo de ativação química é feito através da imersão do carvão em soluções de aquosas de NaOH, H₃PO₄, HNO₃ ou ZnCl₂, seguido de nova pirólise do material que é então lavado para a eliminação do agente ativante (61, 113, 115). Segundo Dąbrowski et al. (61) a ativação química é feita majoritariamente para carvões produzidos a partir de materiais ricos em lignina, como madeira, já que estes agentes produzem a desidratação do carvão durante a pirólise, gerando como resultado a aromatização e formação de poros.

A caracterização dos grupos funcionais e o conhecimento do tipo de interação que estes grupos podem realizar com o adsorvato tornam-se extremamente relevantes, uma vez que isso pode permitir otimizar o processo de adsorção, evitando a competição pelos sítios ativos do adsorvente por outros compostos dissolvidos no efluente (61). As principais interações em materiais carbonáceos porosos são as interações envolvendo anéis aromáticos e oxigênios superficiais do adsorvente, como também as interações eletrostáticas.

No entanto, segundo Dąbrowski et al. (61), no caso da adsorção do fenol em carvão ativado, as interações mais comuns são a formação de um complexo doador-receptor de elétrons envolvendo grupos carbonila superficiais: sendo o oxigênio doador de elétrons e o anel aromático do fenol, o receptor. Também se observa um efeito inibidor dos grupos carboxílicos e hidroxílicos, os quais promovem a adsorção da água preferencialmente ao fenol, sobretudo em valores de pH maiores que o pKa do fenol.

No entanto, além das propriedades porosas e os tipos de grupos funcionais superficiais, existem várias condições que permitem obter ótimos resultados da adsorção usando biocarvões, as quais podem e devem ser consideradas tanto na avaliação dos ensaios do laboratório, como nas aplicações com efluentes industriais (2). Estas condições são listadas a seguir.

1. Natureza física do Biocarvão

- a. Tamanho do poro
- b. Porcentagem de cinza
- c. Grupos funcionais

2. Natureza do adsorvato

- a. pKa e grupos funcionais
- b. Polaridade
- c. Peso e tamanho molecular

3. Propriedades da solução

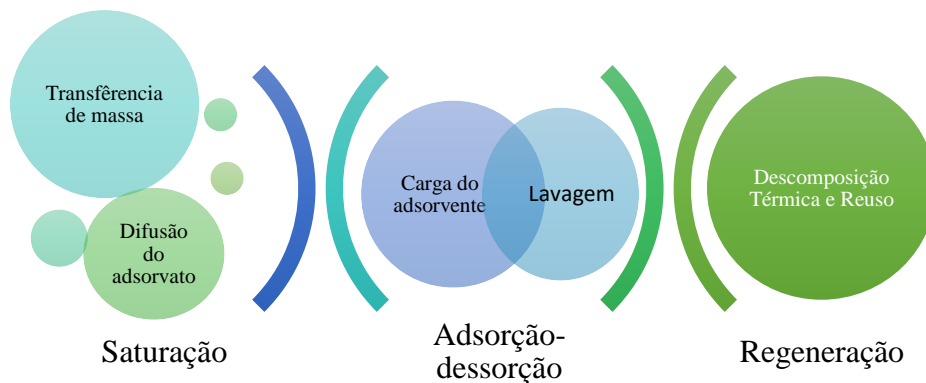
- a. pH
- b. Força iônica
- c. Temperatura
- d. Concentração do adsorvato

Assim, considerando estas características tanto do adsorvente como da solução no caso das aplicações industriais para o tratamento das águas residuais, adequam-se diferentes características destes a fim de garantir a depuração dos contaminantes e o transporte deste para o biocarvão. Para isto, são estudados os mecanismos de adsorção, onde compreende-se de uma forma mais aprofundada, como acontece a transferência de massa do contaminante do seio da solução à superfície do carvão.

1.1.8 Mecanismos de adsorção

O processo de adsorção inicia uma vez que se adiciona o adsorvente a uma solução, onde se forma uma região interfacial que permite que adsorvato interaja com os grupos funcionais do carvão, difundindo-se neste e preenchendo tais poros até a saturação. Este processo pode ser compreendido como um processo que ocorre em 4 etapas principais (2) ilustradas na Figura 3.

Figura 3. Processo de adsorção no tratamento de água



Fonte: Próprio autor

Na primeira etapa de saturação, o adsorvato de interesse envolve as partículas do adsorvente, gerando uma camada, a qual posteriormente permitirá a difusão do adsorvato primeiramente nos macroporos até os poros de menor tamanho onde as moléculas serão retidas, e ocorre o processo de adsorção. Os poros adsorvem a molécula até a saturação, ou seja, até não existirem mais poros disponíveis, ponto no qual o carvão será

carregado, atingindo sua capacidade máxima adsorptiva. Após alcançar a saturação, realiza-se o processo de dessorção para separar a molécula do adsorvente e promover a regeneração do adsorvente por meio de técnicas de lavagem ou decomposição térmica (2).

Cabe destacar que muitos dos processos de adsorção impossibilitam a regeneração do biocarvão devido às intensas interações formadas entre o adsorvente ou adsorvato, principalmente naqueles casos em que ocorre a quimissorção. Isto faz com que o tratamento por meio desta técnica tenha um custo maior (2, 39). Ademais, nos casos em que o adsorvente é regenerado repetitivamente com técnicas de decomposição térmica, as propriedades específicas que permitem a adsorção mudam, gerando menores especificidades e eficiências na remoção do adsorvato (61).

A remediação através da adsorção pode ser estudada mediante três aspectos diferentes: i) a cinética, que estuda a rapidez da difusividade das espécies adsorvidas nos poros na fase sólida; ii) o equilíbrio, que relaciona a capacidade do sólido para adsorver diferentes adsorvatos de forma preferente a outras espécies em solução; e iii) o efeito estérico, que foca nas características superficiais do adsorvato, como os seus poros e dimensões e seu efeito específico na adsorção (53).

A partir destes mecanismos é possível conhecer mais informações sobre como acontece o processo da adsorção, avaliar suas características, e também a sua funcionalidade em condições específicas para determinar seu potencial de aplicação (50).

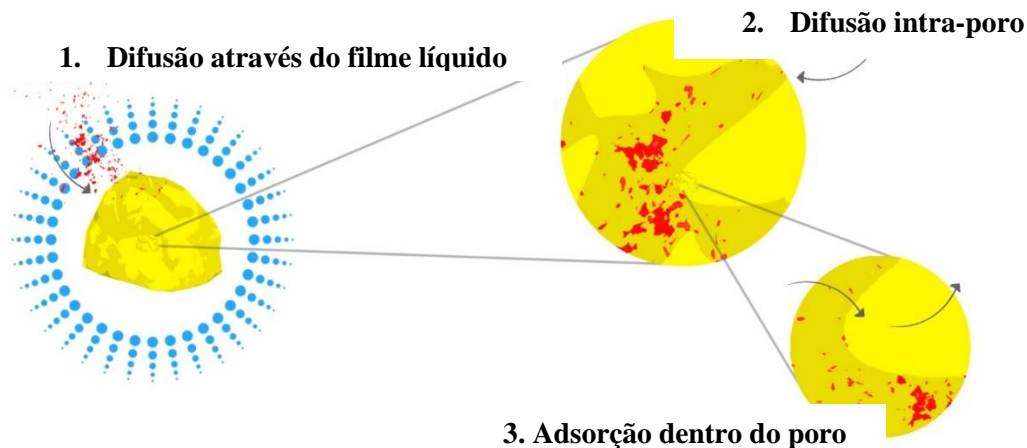
1.1.8.1 Cinética de adsorção e modelos cinéticos

Como foi visto anteriormente, a adsorção pode ocorrer através de diferentes mecanismos, sendo afetada pela mudança de condições como pH, temperatura, e força iônica. Considerando isto, um estudo aprofundado do processo de adsorção permitirá a avaliação da viabilidade do uso de um adsorvente particular em remediação ambiental. Um dos aspectos mais importantes nesse quesito corresponde à taxa em que ocorre a transferência do adsorvato para superfície do adsorvente, bem como a duração deste processo até atingir o equilíbrio termodinâmico. Estas informações podem ser obtidas através de estudos de cinética de adsorção.

Assim, a cinética de adsorção pode ser entendida pela transição de três etapas identificadas na Figura 4. Na etapa inicial ocorre a transferência de massa, na qual acontece o transporte das moléculas à superfície externa do adsorvente por meio de uma camada do solvente que cobre o adsorvato. Já na difusão no poro, as moléculas do adsorvato difundem no interior dos poros. Posteriormente, na difusão na superfície, ocorre a

distribuição das moléculas adsorvidas superficialmente ao longo dos poros. Finalmente, ocorre a adsorção nos sítios disponíveis por meio das interações mencionadas anteriormente. (49, 53).

Figura 4. Etapas do processo de adsorção



Fonte: Adaptado de Ferreira do Nascimento et al. (53)

Posteriormente, uma vez que a concentração do adsorvato permanece constante na solução e na superfície do adsorvente, diz-se que o sistema alcançou o equilíbrio termodinâmico. Então, a capacidade adsortiva do adsorvente foi atingida e os íons ou moléculas dissolvidas em uma das fases foram concentradas na região da interface (53).

Adicionalmente, os aspectos cinéticos e de equilíbrio de adsorção são afetados por diversos fatores como a força iônica do meio, a concentração inicial, a velocidade de agitação, o tamanho e distribuição dos poros, o pH e a temperatura (53). Por este motivo, a avaliação do efeito destes parâmetros sobre a cinética de adsorção é importante para conhecer as condições ótimas da adsorção, e, portanto, obter melhores resultados na remoção do contaminante.

Com o intuito de compreender claramente a cinética de adsorção e como influem esses fatores na adsorção, usualmente dois modelos cinéticos são utilizados: o de pseudo-primeira ordem e os de pseudo-segunda ordem.

a) Modelo de pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem foi o primeiro modelo a ser desenvolvido para sistemas sólido-fluido, em 1898, por Lagergren, no qual se calcula a taxa de adsorção de um adsorvato em solução em um adsorvente sólido baseado na capacidade de adsorção deste material (49, 53, 109). A equação linearizada que descreve este modelo é dada por (49):

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2,303} * t \quad \text{Eq. (2)}$$

em que q_e corresponde à relação de carga do adsorvato no adsorvente, em um tempo (t) e no equilíbrio (e) e K_1 é a constante da velocidade da adsorção de pseudo-primeira ordem.

O ajuste dos dados experimentais a este modelo é dado pela linearidade dos dados de uma função de Log ($q_e - q_t$) *versus* t.

b) Modelo de pseudo-segunda ordem

Outro modelo bastante utilizado é o de pseudo-segunda ordem que se ajusta a processos de quimissorção para uma ampla faixa do tempo da adsorção, partindo do mesmo princípio que o modelo de pseudo-primeira ordem de fases fluído-sólido (109). Este modelo se expressa mediante a Equação 3 (49).

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} * t \quad \text{Eq. (3)}$$

Em que q_e e q_t são a quantidade adsorvida em um tempo (t) e no equilíbrio (e) e K_2 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem. De forma similar, a avaliação do ajuste dos dados com este modelo é feita através da correlação dos dados pela regressão linear de uma curva de t/q_t *versus* t (109).

1.1.8.2 Isoterma de adsorção e modelos de isoterma

Sabe-se que a compreensão do processo da adsorção é uma informação extremamente valiosa na prática do tratamento da água porque estabelece aspectos relevantes como a possibilidade de regeneração do adsorvente, a sua capacidade adsortiva, seletividade, entre outros parâmetros que definirão se um adsorvente específico removerá um poluente de interesse de forma eficiente.

Para isto, obtém-se experimentalmente as isotermas de adsorção, ou seja, curvas de quantidade de soluto adsorvida por unidade de massa de adsorvente *versus* a concentração no equilíbrio (54). Estas medidas realizam-se em condição de temperatura constante, e por isso, recebem o nome de isoterma.

A quantidade de adsorvato que se adsorve é quantificada por meio de diferentes métodos analíticos, através do balanço de massa apresentado na Equação 4 (48, 50).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times v}{m} \quad \text{Eq. (4)}$$

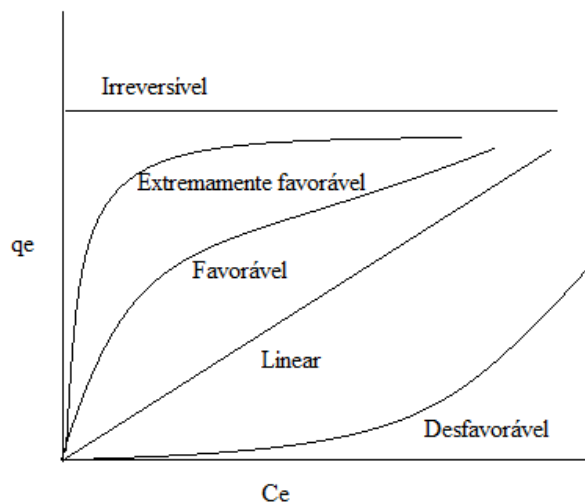
Nesse caso, q_e corresponde à quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio por unidade de massa (m) do adsorvente, V é o volume da solução e C_0 e C_e são a concentração inicial e de equilíbrio de adsorvato na fase onde este se encontra dissolvido, respectivamente (52–54, 109).

Deste modo, a construção de uma isoterma de adsorção permitirá conhecer a capacidade máxima de adsorção de determinado adsorvente, bem como indicar se a adsorção é favorável ou não. Portanto, sua obtenção permite avaliar se um adsorvato de interesse pode ser removido com um adsorvente específico e a proporção com a qual isto ocorre (109).

Segundo Alves (2007), citado por Moreira (2008), a partir do perfil da isoterma pode-se deduzir se há ou não afinidade entre o adsorvente-adsorvato e, conseqüentemente, se o processo acontece de forma positiva, e portanto será possível a remoção do adsorvato da solução.

A Figura 5 apresenta os tipos mais comuns de isoterma classificadas em relação ao tipo de interação adsorvato-adsorvente. Sendo assim, as isotermas podem se dividir em quatro tipos da seguinte forma (53, 109):

Figura 5. Comportamento de isotermas de adsorção



Fonte: Adaptado de Alves, citado por Moreira e Ferreira do Nascimento (53, 109)

- **Isoterma irreversível:** A capacidade de adsorção é independente da concentração no equilíbrio (C_e).
- **Isoterma favorável:** Indica que capacidade de adsorção (q_e) é alta para uma baixa concentração no equilíbrio (C_e).

- **Isoterma linear:** Existe proporcionalidade entre q_e e a concentração no equilíbrio (C_e);
- **Isoterma desfavorável:** Demonstra que a capacidade de adsorção (q_e) é baixa, mesmo para altas concentrações de equilíbrio (C_e).

Com isto, observa-se que a obtenção de uma isoterma é muito importante para aplicação do processo de adsorção, já que a partir destes dados será possível fazer a seleção adequada de um adsorvente para a remoção de determinado poluente em solução. No entanto, o mecanismo do processo de adsorção não é simples de entender (54), e diversos modelos matemáticos são utilizados para obter maiores informações da natureza deste processo a partir das isotermas de adsorção.

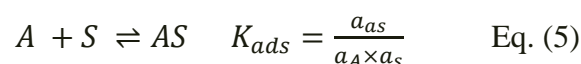
Dentre esses, os modelos de Langmuir e Freundlich destacam-se por serem os mais usados (53, 109).

a) **Isoterma de Langmuir**

A isoterma de Langmuir é um dos modelos mais aplicados na adsorção em interface líquido-sólido. Apesar do modelo ter sido proposto para adsorção em fase gasosa, muitos dos testes usando carvões ativados em soluções aquosas mostram uma alta correlação com o modelo (49).

O modelo proposto em 1916 assume que o processo de adsorção ocorre de forma homogênea, na qual a superfície do adsorvente possui um número fixo de sítios disponíveis para a adsorção. A interação entre os sítios e o adsorvato libera sempre a mesma energia, independente do grau de ocupação da superfície do adsorvente. Além disso, as moléculas de adsorvato são adsorvidas no sítio formando uma única camada monomolecular, sem interação da fase líquida ou com as moléculas dos sítios vizinhos, podendo ser desorvidas reversivelmente (49, 53, 109, 116).

Segundo Langmuir, o processo de adsorção pode ser entendido como uma reação de interconversão de espécies, onde as moléculas do adsorvato (A) reagem com os sítios de adsorção (S) para a formação de complexos de adsorção (AS), com a constante de adsorção (K_{ads}), como representado na Equação 5.



A constante de equilíbrio está associada com $\Delta^\circ G_{ads}$ segundo a Equação 6

$$\Delta^\circ G_{ads} = -RT \ln K_{ads} \quad \text{Eq. (6)}$$

Sabendo que:

$$\Delta^{\circ}G_{ads} = \mu^{\circ}_{as} - \mu^{\circ}_a - \mu^{\circ}_s$$

Onde $\Delta^{\circ}G_{ads}$ é a variação da energia livre de Gibbs de adsorção, μ°_{as} é o potencial químico padrão do complexo de adsorção AS, e μ°_a e μ°_s são os potenciais químicos padrões dos reagentes A e S, respectivamente.

Supondo que as espécies estejam em concentrações muito baixas no sistema, pode-se aproximar as atividades das espécies às suas concentrações (Eq. 7).

$$K_{ads} = \frac{[AS]}{[A] \times [S]} \quad \text{Eq. (7)}$$

Esta consideração implica que não deve existir interação entre as moléculas do adsorvato na superfície do adsorvente e na fase fluida. Adicionalmente, os sítios de adsorção são todos idênticos, demonstrando que as variações de entalpia de interação entre o sítio e o adsorvato são constantes. Definindo θ como a fração de sítios ocupados sobre a superfície do adsorvente:

$$\theta = \frac{\text{número de sítios ocupados}}{\text{número de sítios totais}} \quad \text{Eq. (8)}$$

e considerando que a adsorção ocorreria apenas em uma única camada, o número de sítios totais corresponderia ao valor máximo para a concentração de excesso superficial q_e . Assim, podemos escrever:

$$\theta = \frac{q_e}{q_{e\max}} \quad \text{Eq. (9)}$$

Sendo $1 - \theta$ a fração de sítios desocupados, temos:

$$\frac{[AS]}{[S]} = \frac{\theta}{1-\theta} \quad \text{Eq. (10)}$$

Se $[A] = C_{i_e}$ temos:

$$K_{ads} = \frac{\theta}{C_{i_e} \times (1-\theta)} ; \theta = \frac{K_{ads} \times C_{i_e}}{1 + K_{ads} \times C_{i_e}}$$

Desta forma, substituindo θ por $\frac{q_e}{q_{e\max}}$, temos (49, 116):

$$q_e = \frac{q_{e\max} \times K_{ads} \times C_{i_e}}{1 + K_{ads} \times C_{i_e}} \quad \text{Eq. (11)}$$

Em que q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio, C_{i_e} é a concentração de adsorvato no equilíbrio, K_{ads} é a constante de Langmuir, $q_{i\max}$ é a quantidade de adsorvato adsorvida necessária para saturar a superfície do adsorvente.

A equação de Langmuir pode ser expressa na sua forma linear (Equação 12). A partir de um gráfico com os dados experimentais de C_e/q_e versus a concentração no equilíbrio (C_e), podem ser determinados os valores correspondentes a q_{max} e a constante b (117).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{e\ max}} + \frac{1}{q_{e\ max} \times K_{ads}} \quad \text{Eq. (12)}$$

Além disso, para verificar a favorabilidade da adsorção (R_L) no modelo de Langmuir, determina-se o parâmetro R_L através da Equação 13, considerando dados da equação linear (82, 109, 118):

$$R_L = \frac{1}{(1+b \cdot C_0)} \quad \text{Eq. (13)}$$

A adsorção é desfavorável se $R_L > 1$; linear se $R_L = 1$; favorável se $0 < R_L < 1$; e irreversível se $R_L = 1$ (53, 109, 118).

b) Isoterma de Freundlich

Apesar da equação de Langmuir ser muito utilizada nos processos de adsorção em interfaces sólido-líquido, sua aplicação em vários processos é limitante, mostrando muitas vezes pouca correlação com o modelo. Isto ocorre quando o processo de adsorção não ocorre segundo os pressupostos do modelo (53, 61). Assim, modelos como a isoterma de Freundlich podem ajustar-se mais especificamente a certo tipo de resultados experimentais, já que se aproximam mais as características de heterogeneidade dos adsorventes.

O modelo, embora empírico, está de acordo com uma adsorção em uma superfície heterogênea, na qual existem sítios ativos com diferentes energias, na qual se encontram distribuídos de forma exponencial ao longo da superfície do adsorvente. Em consequência, a intensidade da interação entre o adsorvato dependerá da energia do sítio ao qual estiver ligado (53). Deste modo, existirão ligações mais fortes ou fracas entre os sítios e o adsorvato em uma mesma superfície.

Segundo Vizcarra Valencia (49), os carvões ativados dão origem a adsorções do tipo heterogêneo, devido à variabilidade dos grupos funcionais que compõem a superfície e sua estrutura interna de funis bifurcados, esperando-se então, que os dados experimentais da adsorção com biocarvões e CA aproximem-se mais a este modelo. A expressão que representa este modelo é dada pela Equação 14 (53).

$$q_e = K_F * C_e^{1/n} \quad \text{Eq. (14)}$$

Em que q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio, K_F é a constante de Freundlich, C_e é a concentração de equilíbrio do adsorvato, e n representa a intensidade das interações adsorvente-adsorvato.

A equação do modelo de Freundlich pode ser expressada na forma linear, como mostrado na Equação 15, a partir da qual se obtém os parâmetros do modelo ao plotar um gráfico de $\log q_e$ versus $\log C_e$. Neste gráfico, a inclinação é igual a $1/n$ e a intersecção é $\log K_F$. Deste modo, o coeficiente angular da reta permite o cálculo de n e o coeficiente linear, o cálculo de K_F (109).

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} * \log C_e \quad \text{Eq. (15)}$$

Adsorções favoráveis acontecem quando n apresenta valores entre 1 e 10 indicando fortes interações entre o adsorvato-adsorvente. Assim também, nos casos que $1/n$ é igual a 1, observa-se uma relação linear, demonstrando a igualdade das energias em todos os sítios ativos. Para os casos em que $1/n$ é maior que 1, a interação mais forte é observada entre o solvente e o adsorvente, entendendo-se como uma situação desfavorável (53).

Finalmente, é importante mencionar que este modelo apresenta limitações para o estudo da adsorção no equilíbrio em concentrações muito altas ou muito baixas, pois não prediz a saturação do adsorvente e os parâmetros envolvidos não apresentam aplicabilidade física direta (53, 109). No entanto, as concentrações usadas nos trabalhos práticos comumente estão dentro da faixa na qual o modelo ainda possui aproximação (53) sendo então, que os resultados obtidos podem ser extrapolados para o uso na aplicação na remediação do fenol.

c) **Isoterma de Temkin**

O modelo de isoterma de Temkin surgiu para descrever a adsorção de hidrogênio sobre eletrodos de platina em soluções ácidas (119). Neste, assume-se que a adsorção ocorre através da formação de multicamadas e que as interações adsorvente-adsorvato determinam o comportamento da isoterma de adsorção, sem considerar concentrações extremamente baixas ou altas de adsorvato na fase líquida (117, 119, 120).

Este modelo supõe que o calor de adsorção de todas as moléculas na camada diminui linearmente com a ocupação dos sítios na superfície do adsorvente, onde existe uma distribuição da energia de ligação uniforme descrita pela Equação 16 e 17 na sua forma não linear e linear, respectivamente (119).

$$q_e = \frac{R*T}{b_T} \ln A_T * C_e \quad \text{Eq. (16)}$$

$$q_e = \frac{R*T}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{R*T}{b_T} \right) \ln C_e \quad \text{Eq. (17)}$$

Onde q_e é quantidade adsorvida no equilíbrio (g/L), C_e a concentração adsorvato no equilíbrio, A_T a constante de ligação no equilíbrio (L/g), b_T a constante de Temkin e R a constante universal dos gases (8,314 J/mol.K) e T a temperatura.

d) Isoterma de Dubinin-Radushkevich

O modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) baseia-se na teoria potencial de Polanyi que considera que os sistemas possuem um espaço de adsorção, onde as moléculas perdem a energia potencial de forma independente à temperatura, assim, a energia incrementa nestes espaços próximos do adsorvente, sendo que a maior energia potencial se alcança nos poros do adsorvente (117).

Esta isoterma é aplicada a superfícies heterogêneas, onde se pressupõe que a distribuição dos poros na superfície pode ser expressa por uma distribuição energética de Gauss, podendo ser expressada pela Equação 18 e 19 (117, 121).

$$\ln(q_e) = \ln q - K_{ad} \varepsilon^2 \quad \text{Eq. (18)}$$

Onde:

$$\varepsilon = RT \ln \frac{C_s}{C_e}$$

$$q_e = Q \exp \left(\left[- \left(\frac{RT}{E} \right) \ln \frac{C_s}{C_e} \right]^2 \right) \quad \text{Eq. (19)}$$

Assim, Q corresponde a quantidade máxima adsorvida (mg/g), E é a média da energia de livre (KJ/mol), C_e a concentração no equilíbrio, C_s a solubilidade do adsorvato (mg/L), K_{ad} a constante do modelo e, finalmente, R , a constante universal dos gases (8,314 J/mol.K) e T a temperatura.

A energia livre pode ser calculada de acordo com a Equação 20, como:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{ad}}} \quad \text{Eq. (20)}$$

Através desta equação é possível determinar se a adsorção ocorre por meio de um processo físico, obtendo valores de $E < 8$ KJ/mol, ou um processo químico com $8 < E < 16$ KJ/mol (117).

Finalmente, é importante destacar que apesar deste modelo ser altamente ajustável a sistemas de gás-sólido para o qual foi proposto, sua extrapolação a adsorção em sistemas líquido-sólido é estudada em vista de levar em consideração parâmetros como

a energia de adsorção, a temperatura e a heterogeneidade da superfície, extremamente importantes em estudos com biocarvões e carvões ativados (121).

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Estudar as propriedades adsorptivas de biocarvões produzidos a partir de resíduos agrícolas de café e banana na remoção de fenol em soluções aquosas, como uma alternativa para o tratamento de efluentes contendo fenol.

1.2.2 Objetivos específicos

- ◆ Obter os biocarvões a partir dos resíduos da casca de café e folha de bananeira em temperaturas de 400 e 500°C usando um forno tubular com rampa de temperatura;
- ◆ Determinar a área superficial, tamanho e volume do poro por meio da adsorção e dessorção de $N_{2(g)}$; ponto de carga zero; caráter dos grupos funcionais superficiais com titulação condutométrica; análise dos grupos funcionais por espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier (FTIR) dos biocarvões produzidos;
- ◆ Analisar a influência da temperatura de pirólise dos biocarvões produzidos sobre o processo de adsorção de fenol;
- ◆ Estudar o efeito do parâmetro pH sobre o processo de adsorção, em solução aquosa, do fenol nos biocarvões;
- ◆ Realizar os estudos de adsorção do fenol nos biocarvões e aplicar os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para as cinéticas e os modelos de Freundlich, Langmuir, Temkin e Dubinin-Radushkevich para as isotermas;

2. CAPITULO II: METODOLOGIA, RESULTADOS E DISCUSÃO DE RESULTADOS

2.1 Materiais

2.1.1 Reagentes

Nos estudos serão utilizadas amostras de biocarvões de casca de café e de folha de bananeira sintetizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de Lavras (UFLA) com a colaboração dos professores Guilherme Max Dias Ferreira e Jenaina Ribeiro Soares.

Os reagentes usados neste trabalho são apresentados na Tabela 7. Em todos os experimentos foi utilizada água deionizada.

Tabela 7. Reagentes usados nos experimentos.

Reagente	Fórmula	Teor/Concentração	Fornecedor
Fenol	C ₆ H ₆ O	≥99%	Sigma- Aldrich
Solução padrão de fenol	C ₆ H ₆ O	1000,2 ± 6 mg/L	SpecSol
Fosfato ácido de potássio	K ₂ HPO ₄	98,0%	
Dihidrogênio fosfato de potássio	KH ₂ PO ₄	99,0%	
Ácido fosfórico	H ₃ PO ₄	85%	Synth
Hidróxido de sódio	NaOH	98,0%	
Biftalato de potássio	C ₈ H ₅ KO ₄	99,5%	Isofar
Ácido clorídrico	HCl	37%	Neon
Cloreto de sódio	NaCl	PA	Reagen

2.2 Métodos

2.2.1 Coleta e preparo da biomassa

Para a produção dos biocarvões a partir de folha de bananeira (BB), coletaram-se folhas frescas de aproximadamente 20 pés de bananeiras caturras na fase de prefloração na Região da cidade de Ouro preto, Minas Gerais, Brasil (20°24'09.6"S 43°30'13.0"W).

As amostras do resíduo de café da espécie *Coffea arabica* foram coletadas da Fazenda Limeira no município de Nepomuceno, MG.

Posteriormente, as folhas foram cortadas e separadas como biomassa foliar e pseudocaule, como se apresenta na Figura 6, retirando manualmente impurezas.

Figura 6. Processo de produção de biomassa de folha de bananeira - A) precursor: pés de banana caturra. B e C) Separação e secagem. D) Biomassa moída para pirólise.



As amostras de folha de bananeira foram submetidas ao processo de secagem 60 °C durante 72 h seguido de moenda em um moino de facas (Marconi MAO 048), obtendo-se uma granulometria de até 20 mesh. Por outro lado, que as amostras da biomassa de resíduo do café foram submetidas a secagem em estufa a 45°C durante 24 h, sendo moídas posteriormente com moino de facas com uma peneira de 1mm.

2.2.2 Síntese dos biocarvões

Foram sintetizados quatro tipos de biocarvões a partir do aproveitamento de resíduos de folhas de banana e cascas de café. Os biocarvões foram nomeados de BB400 e BB500 para os biocarvões de folha de bananeira, e BC400 e BC500 para aqueles da casca de café.

Para cada síntese de biocarvão, adicionaram-se 32 g da biomassa seca e moída em um reator que foi introduzido em um forno tubular com três zonas de aquecimento independentes, sob fluxo de argônio de 200 mL/min, e com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min (EDG/serie FT-HI). As temperaturas finais utilizadas foram de 400 e 500 °C. Uma vez alcançado o valor final, a temperatura foi mantida constante por duas horas para, finalmente, ser resfriada naturalmente até temperatura ambiente e peneirada para obtenção de uma amostra de biocarvão com granulometria máxima de 100 mesh.

2.2.3 Caracterização dos biocarvões produzidos

2.2.3.1 Determinação da área superficial, tamanho e volume do poro

Uma amostra de cada biocarvão previamente desgasificada durante 5 a 80°C foi analisada no Micromeritics ASAP - Accelerated Surface and Porosimetry com adsorção de N₂ a 77 K. Posteriormente, determinou-se o volume e tamanho do poro usando o

método DFT não linear, construíram-se para ambos ensaios curvas para a determinação da área superficial específica, volume, e área do poro pelo modelo BET (122).

2.2.3.2 Espectroscopia RAMAN

Foi realizado para determinar o efeito da temperatura na formação de estruturas cristalinas nos biocarvões. Foram pesados 8 mg do biocarvão e foram analisados em um espectrômetro Horiba LabRAM HR Evolution com laser em 532 nm, fazendo leitura entre 300 a 3000 cm^{-1} e, objetiva de 50 X, e potência 1% do valor nominal de 100 mW.

2.2.3.3 Ponto de carga zero e distribuição da carga superficial (PCZ)

Foi determinado de acordo da metodologia proposta por Escobar; Rodríguez e Calvis (123, 124), sendo que foram pesados 0,5 g do biocarvão e adicionados 20 mL de uma solução de NaCl 0,01 M em erlenmeyers de 125 mL, ajustando-se com soluções de HCl ou NaOH para 6 pontos de pH: 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 e 12,0. Posteriormente, cada amostra foi agitada durante 24h em uma incubadora refrigerada com agitação (TE-424, TECNAL).

Seguido disto, a suspensão foi centrifugada durante 15 minutos a 3000 rpm e o pH do sobrenadante medido. O PCZ foi calculado a partir do gráfico de ΔpH versus pH inicial. Estes testes foram realizados em duplicata.

2.2.3.4 Titulação condutométrica para determinação de número de grupos ácidos e básicos

Foi realizada de acordo com a metodologia de Pereira (125), na qual determinaram-se o número dos grupos ácidos e básicos, pesando 0,1 g de biocarvão em um béquer encamisado contendo uma solução aquosa de HCl 0,0085 M. Esta suspensão foi mantida sob agitação durante 1 h, com um fluxo de água de banho termostático com temperatura de 25 °C com a leitura constante da condutividade.

Posteriormente foi realizada a titulação da suspensão com uma solução de NaOH 0,1682 M com adições de 0,1 mL. Realizou-se também um branco, no qual foi titulada a solução de HCl com NaOH nas mesmas condições, mas sem a presença do biocarvão.

Para a construção da curva de titulação foi calculada a condutividade corrigida de acordo com a Equação 21.

$$K_{\text{corrigida}} = K \frac{(V_i+V)}{V_i} \quad \text{Eq. (21)}$$

Onde, K é a condutividade ($\mu\text{S/cm}$), V_i é o volume inicial do sistema titulado (mL), e V o volume de NaOH adicionado.

A partir dos dados é possível obter uma curva com três regiões, sendo possível fazer a regressão linear para cada uma destas. A partir dos dados da regressão o número de grupos ácidos e básicos podem ser calculados de acordo as Equações 22 e 23:

$$n_{\text{funções básicas}} \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g}} \right) = \frac{[\text{NaOH}](V_0 - V_1)}{\text{g biocarvão}} \quad \text{Eq. (22)}$$

$$n_{\text{funções ácidas}} \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g}} \right) = \frac{[\text{NaOH}](V_2 - V_1)}{m} \quad \text{Eq. (23)}$$

onde V_0 é o ponto de equivalência do branco, V_1 é o ponto de intersecção da reta entre a região 1 e 2, V_2 é o ponto de intersecção da reta entre a região 2 e 3, e m a massa do biocarvão utilizada.

2.2.3.5 Análise dos grupos funcionais

Análise dos grupos funcionais foi determinada por espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier (FTIR) em um espectrômetro (Varian 600-IR Series) operado pelo modo de reflexão total atenuada. Os espectros foram obtidos entre 500 e 4000 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} e total de 32 scans no Departamento de química da UFLA.

2.2.4 Estudos de adsorção

Foram desenvolvidos com as amostras de biocarvão de folha de bananeira (BB) produzidas neste trabalho e com de biocarvão (BC) de casca de café e granulometria de 100 mesh recebidas da UFLA. Os estudos foram feitos com BB e BC sintetizados em 400 e 500°C.

2.2.4.1 Determinação do Efeito do pH na adsorção

Foram preparadas soluções tampão fosfato 0,1 M em pH 2, 7, 10 e 12 usando um pHmetro (HI2221, HANNA Instruments). Os tampões foram utilizados como solvente para preparar uma solução estoque de fenol 200mg/L. Seguido disto, realizou-se uma diluição desta solução para 40 mg/L, da qual foram pipetados 20 mL e adicionados em erlenmeyers contendo aproximadamente 0,02 g das amostras de biocarvão pesados em uma balança analítica (ATX224, Shimadzu, com incerteza de $\pm 0,0001$ g). Estes ensaios foram realizados em duplicata.

Após, as amostras foram levadas a uma incubadora refrigerada com agitação (TE-424, TECNAL) a 25 °C e 150 rpm durante 22 horas. Posteriormente, as amostras

foram centrifugadas (microprocessed centrifuge MOD280) durante 15 minutos a 3500 rpm. Coletou-se o sobrenadante, verificando a ausência de material particulado nas mesmas. Finalmente, a concentração de fenol nas amostras foi quantificada usando espectrofotometria de absorção molecular UV-Vis usando o equipamento (UV-1800, Shimadzu).

Previamente foi determinado o comprimento de máxima absorbância por meio de soluções padrão de 40 mg/L para pH: 2, 7, 10 e 12 e a partir disto, construíram-se curvas de calibração com padrões de 8, 16, 32, 40 e 48 mg/L para cada pH. Com base na absorbância observada construiu-se um gráfico de absorbância *versus* concentração e calculou-se as concentrações em cada amostra.

2.2.4.2 Cinética de adsorção

Foi realizado em pH 7, onde foram observadas as maiores quantidades adsorvidas. A partir disso, adicionaram-se 15 mL de solução tampão pH 7 e 5 mL de uma solução de fenol 160 mg/L a erlenmeyers contendo aproximadamente 0,02 g de cada biocarvão. As amostras foram agitadas na temperatura constante de 25°C e velocidade 150 rpm em uma incubadora refrigerada com agitação (TE-424, TECNAL). Em cada intervalo de tempo de 0,5; 1; 2; 4; 6; 10; 14; 18; 22; 24; 28; 30 h uma amostra foi recolhida do sobrenadante e o teor de fenol determinado. Os experimentos foram realizados em duplicata.

2.2.4.3 Isotermas de adsorção

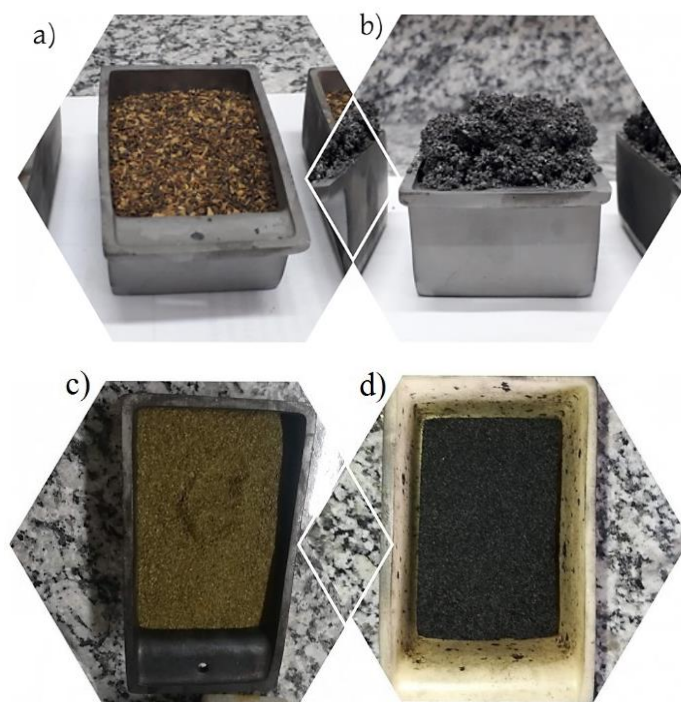
Foram pesadas amostras 0,02 g de cada biocarvão em uma balança analítica (ATX224, Shimadzu, com incerteza de $\pm 0,0001$ g) em erlenmeyers. Em cada erlenmeyer foi adicionado 20 mL de solução de fenol nas seguintes concentrações 2,5; 5; 7,5; 10; 15; 20; 30; 40; 60; 100; 150; 200; 250; 300 e 350 mg/L. Estes sistemas foram levados a uma incubadora refrigerada com agitação (TE-424, TECNAL) a 150 rpm e 25 °C até o tempo de equilíbrio determinado no estudo de cinética. Após o tempo de equilíbrio, as amostras foram centrifugadas (microprocessed centrifuge MOD280) durante 15 minutos a 3500 rpm e o sobrenadante foi analisado no espectrofotômetro (UV-1800, Shimadzu) em λ 270 nm.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 Produção do biocarvão

Os biocarvões de folha de bananeira e casca de café foram obtidos como se apresenta na Figura 7, observando-se as biomassas pós-tratamento, antes e após o processo de pirólise.

Figura 7. Biomassas (a e c) e biocarvões (b e d) obtidos na temperatura final de pirólise de 400°C. (d) folha de bananeira e (b) casca de café



O rendimento do processo de obtenção dos biocarvões foi calculado a partir da Equação 24 e os resultados são apresentados na Tabela 8.

$$\%Rendimento = \frac{Massa\ do\ biocarvão\ (g)}{Massa\ do\ precursor\ (g)} \times 100 \quad Eq.\ (24)$$

Para os biocarvões produzidos a partir das biomassas de folha de bananeira os rendimentos médios foram de 38,84 e 31,28% para BB400 e BB500. Por outro lado, para os biocarvões de casca de café, BC400 e BC500, os rendimentos foram de 32,87 e 31,54% respectivamente.

Tabela 8. Rendimento da produção dos biocarvões obtidos a partir da casca de café e folha de bananeira em 400 e 500 °C

Amostra	Biocarvão (g)	% Rendimento	Amostra	Biocarvão (g)	% Rendimento
	12,86	40,08		10,08	31,46
BB 400	11,76	36,65	BB 500	9,93	30,93
	12,79	39,80		10,08	31,46
	16,43	32,86		15,79	31,58
BC 400	16,51	33,02	BC 500	15,74	31,48
	16,37	32,74		15,54	31,57

Os rendimentos da produção de biocarvão diminuem com o aumento da temperatura de pirólise para as duas biomassas avaliadas. Essa diminuição é consequência dos processos de decomposição da biomassa. Em maiores temperaturas, maior quantidade de energia é fornecida ao sistema, e, portanto, ocorre um maior número de rupturas de ligações C-C para a formação de ligações C-O, eliminando compostos voláteis e água. Como resultado, compostos de maior massa molecular, como ésteres ou polímeros (66–68), são gerados com a formação de um material residual com maior conteúdo de carbono fixo.

Neste sentido, a composição particular de cada uma das biomassas é determinante para a produção do biocarvão. Enquanto na temperatura final de 400°C o maior rendimento foi obtido para a folha de bananeira, na de 500°C as duas biomassas alcançaram valores similares de rendimento. Isto demonstra que existe uma degradação térmica importante para a casca de café em temperaturas menores que 400 °C a qual continua em menor intensidade até os 500 °C. Porém, para a folha de bananeira é evidente que a perda de massa mais importante acontece na transição entre 400 a 500 °C.

Alguns estudos termogravimétricos têm identificado que a casca de café apresenta uma perda de massa iniciando em 100°C com a perda água, seguido da volatilização dos compostos de menores massas moleculares (120-250°C), da decomposição dos açúcares (200-250°C) e da hemicelulose (250-300°C) (126–129). Finalmente, a degra-

dação da celulose ocorre entre 300-350°C, encerrando a degradação mais rápida da biomassa (126–129). A perda de massa continua de maneira lenta até atingir temperaturas acima dos 400 °C com a degradação da lignina (127).

Para as folhas de bananeira, os resultados termogravimétricos demonstram que a maior perda de massa se apresenta entre 300-500°C (107). A degradação térmica deste precursor começa a partir da perda de cerca de 10% de massa abaixo de 200 °C, referente à secagem e a volatilização dos compostos voláteis. A perda da massa continua até o primeiro pico em 374°C, correspondente à degradação da hemicelulose, e posteriormente da celulose, terminando no segundo pico em 474°C com a perda do quase 91% de massa (107, 130). Por fim, o processo de degradação continua lentamente acima dos 500 °C com a degradação da lignina (107).

Desta forma, compreende-se que o processo de volatilização não é o único fator determinante do rendimento da produção dos biocarvões, mas que a proporção de hemicelulose/celulose/lignina da biomassa também pode definir o rendimento do biocarvão (131). A saber, as altas concentrações de lignina degradam-se em temperaturas mais elevadas e promovem melhores qualidades de carvão (126) ao possuir grande estabilidade, levando a um menor degradação térmica da biomassa, atingindo consequentemente maiores rendimentos (131); no entanto, altas concentrações de hemicelulose e celulose, que apresentam baixa estabilidade térmica, levam a rendimentos menores em temperaturas finais de pirólise mais baixas (126, 129, 132).

Os teores de hemicelulose, celulose e lignina podem variar de acordo com a localização das fibras na planta, outorgando-lhe características mecânicas particulares a cada órgão (72, 130, 132, 133). Por exemplo, as folhas de bananeira podem apresentar concentrações mássicas variáveis de celulose, lignina e hemicelulose nas faixas entre 22,97-28,53; 22,25-27,43 e 14,09-19,25% (m/m), respectivamente (3), sendo a hemicelulose o composto com menor teor (72, 108, 132, 133).

A casca de café por outro lado, possui uma composição certamente diferente da folha de bananeira, apresentando menores teores de lignina (7%) e hemicelulose (13,3%), mas uma alta concentração de celulose (43%) (134).

Diante disso, pode ser entendido que o processo de degradação térmica ocorreu de forma mais intensa na casca de café em 400°C devido à degradação dos elevados teores de hemicelulose e celulose e um menor teor de lignina, termicamente mais está-

vel. Destaca-se também que os biocarvões de folha de bananeira apresentaram um melhor rendimento em 400°C por apresentar baixa concentração de hemicelulose e concentrações comparáveis de celulose e lignina. Não obstante, os biocarvões de casca de café, embora devam possuir baixos teores de lignina, estes demonstraram termoestabilidade na temperatura acima de 400°C.

Estes resultados foram observados também nos espectros de infravermelho (Seção 2.3.2.2) das biomassas, demonstrando a mesma tendência que o relatado na literatura, onde, a produção dos biocarvões derivados da folha de bananeira apresentaram uma maior estabilidade térmica para temperaturas de 400 °C, mantendo uma alta diversidade de grupos funcionais gerados também a partir do processo de pirólise. Ainda assim, a casca de café apresentou uma estabilidade comparável à folha de bananeira em temperaturas de produção de 500 °C, sendo possível explorar a produção de biocarvões em temperaturas acima das avaliadas experimentalmente.

Em vista disso, pode-se afirmar que as folhas de bananeira e as cascas de café são excelentes precursores para a produção de biocarvões, por terem rendimentos satisfatórios que não variam drasticamente com a temperatura e a estabilidade dos seus componentes. Deste modo, sugere-se que possam ser produzidos biocarvões enquadrando-se dentro dos critérios para a seleção de um agente precursor como foi explicado anteriormente (39, 61, 62, 131).

2.3.2 Caracterização física e química dos biocarvões

2.3.2.1 Determinação de área superficial por método BET

O modelo de isoterma BET explica o processo de adsorção com a formação de uma monocamada relacionada à interação adsorvato-sítio, seguido da formação de multicamadas atribuídas à interação adsorvato-adsorvato. Este comportamento é observado com a adsorção de gases como o N₂ (g) em superfícies sólidas e usado comumente para o cálculo da área superficial (monocamada), uma vez que ao se conhecer os mols de N₂ (g) adsorvido e a área ocupada por uma molécula, é possível obter informações sobre a área superficial, porosidade e volume do poro de um determinado adsorvente. De acordo com isto, foram realizadas as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ (g) dos biocarvões de folha de bananeira (Figura 8). Os resultados para o BC foram reportados por Navarro (135).

Figura 8. Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K dos biocarvões de folha de bananeira

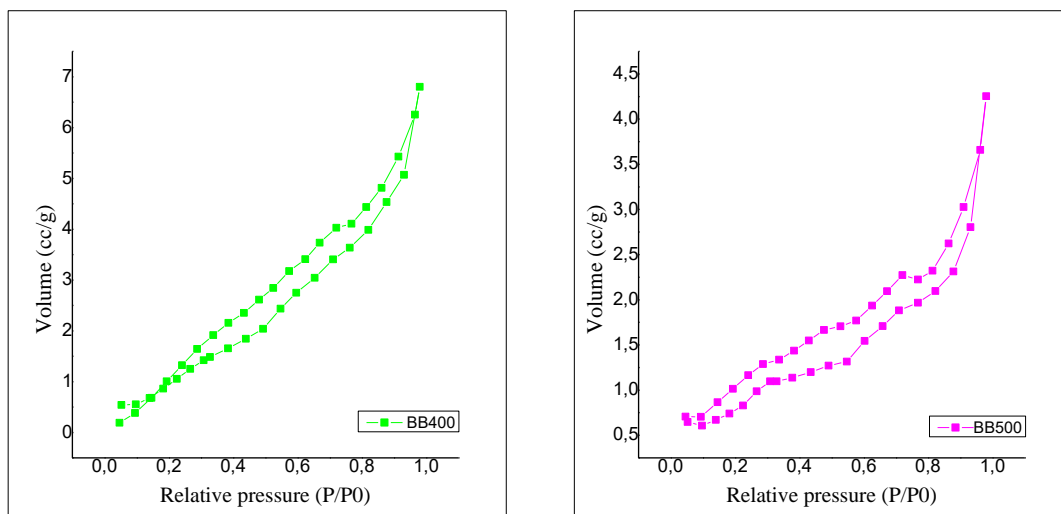


Tabela 9. Análise textural dos biocarvões de casca de café e folha de bananeira

Adsorvente	Área superficial BET (m ² /g)	Volume de poro (cc/g)	Tamanho de poro (Å)
BC400	2,095	0,003727	27,19
BC500	3,633	0,004591	22,71
BB400	3,295	0,009231	14,48
BB500	2,598	0,005316	13,24

As isotermas correspondentes à adsorção e dessorção apresentadas na Figura 8, exibem um comportamento de tipo IV, característico da transição de estruturas microporosas para mesoporosas com baixas interações entre adsorvente-adsorvato (87, 136). Adicionalmente, identifica-se uma histerese tipo 3, que estaria associada ao processo de adsorção em multicamadas nestes mesoporos seguido da condensação nos poros, estando em concordância com o tamanho de poro evidenciado. Esta diferença observada entre o processo de adsorção e dessorção pode estar associada à metaestabilidade da adsorção com a evaporação através de poros subjacentes ou do bloqueio dos poros (136).

A partir das isotermas (Figura 8) foram determinados a área superficial, volume e tamanho do poro para os BB e BC de acordo com a Tabela 9. Foi observado que para os biocarvões de casca de café a área superficial aumentou com o incremento da temperatura, promovendo também o desenvolvimento de um maior volume de poro, mas com

a diminuição do seu tamanho, porém ainda dentro da classificação de mesoporo. Já nos biocarvões de folha de bananeira, a tendência encontrada foi diferente, sendo que o aumento da temperatura levou a um decréscimo na área superficial, o volume e o tamanho do poro. O tamanho do poro para ambos biocarvões de banana foi o de microporo. Esta redução do tamanho de poro no caso do BC400 para o BC500 foi de 16,48% enquanto que do BB400 para o BC500 foi de 8,56%, indicando que a temperatura promove o desenvolvimento de poros de menor tamanho com o aumento do volume de poro nos BC mas com o efeito contrário nos BB, assim, é esperado que haja no BC500 e BB400 uma maior quantidade de poros.

Os resultados observados com a produção do BC é uma tendência amplamente relatada na literatura, onde o aumento da temperatura promove um incremento da área superficial e o volume do poro (90, 104, 137–139), uma vez que os processos de carbonização promovem a volatilização da matéria orgânica da biomassa através da ruptura de ligações químicas, levando à formação de defeitos ou estruturas tubulares nos biocarvões, conseqüentemente com a geração de micro e mesoporos (90, 137, 140). Assim, os compostos voláteis presentes na casca de café poderiam ter sido eliminados de uma forma rápida ou condensada com o aumento da temperatura, levando à difusão do interior à superfície do biocarvão, gerando à formação de poros de maior tamanho (141).

No entanto, também vem sendo observado que a área superficial pode alcançar sua máxima em determinada temperatura, e posteriormente, diminuir (141, 142), principalmente devido ao alto conteúdo de cinzas no biocarvão, que causariam o bloqueio dos poros e a redução desta mesma (143, 144). Adicionalmente, Wani et al., 2020 (140) destaca que existem diferentes parâmetros que influenciariam a área superficial, como a quantidade de material volátil e o rendimento, estabelecendo uma relação inversamente proporcional entre a área superficial e ambos fatores. Este pressuposto concordaria com os resultados apresentados anteriormente para o BC400.

Desta mesma forma, a baixa área superficial encontrada nos BB pode estar relacionada ao conteúdo altamente rico de material volátil das folhas de bananeira e ao aumento de cinzas no biocarvão, que poderia ter bloqueado os microporos, produzindo uma diminuição na área superficial, como se apresenta na seção 2.3.1 Ademais disso, Uchimiya et al. (145) destaca que em temperaturas a partir dos 500 °C, pode ocorrer a formação de nanoporos em alguns materiais que não são quantificados através da adsor-

ção de nitrogênio, levando a uma área superficial inferior à real, já que seriam identificados unicamente os microporos.

Por outro lado, quando comparam-se os resultados dos BB, os valores de tamanho do poro são menores aos encontrados em Xu et al., (104) para biocarvões de pseudocaule de banana, com 119 e 156 Å para os biocarvões produzidos em 400 e 500 °C, respectivamente. A área superficial obtida nesses mesmos biocarvões foi maior à encontrada aqui, sendo de 6,62 para o biocarvão a 400 °C e de 11,27 m²/g para aquele de 500 °C.

2.3.2.2 *Análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier*

As informações obtidas através das análises espectroscópicas de infravermelho permitem identificar diversos grupos funcionais presentes tanto na biomassa como nos biocarvões produzidos, proporcionando informações sobre as estruturas e os sítios ativos que podem participar no processo de adsorção para as diferentes temperaturas de pirólise investigadas.

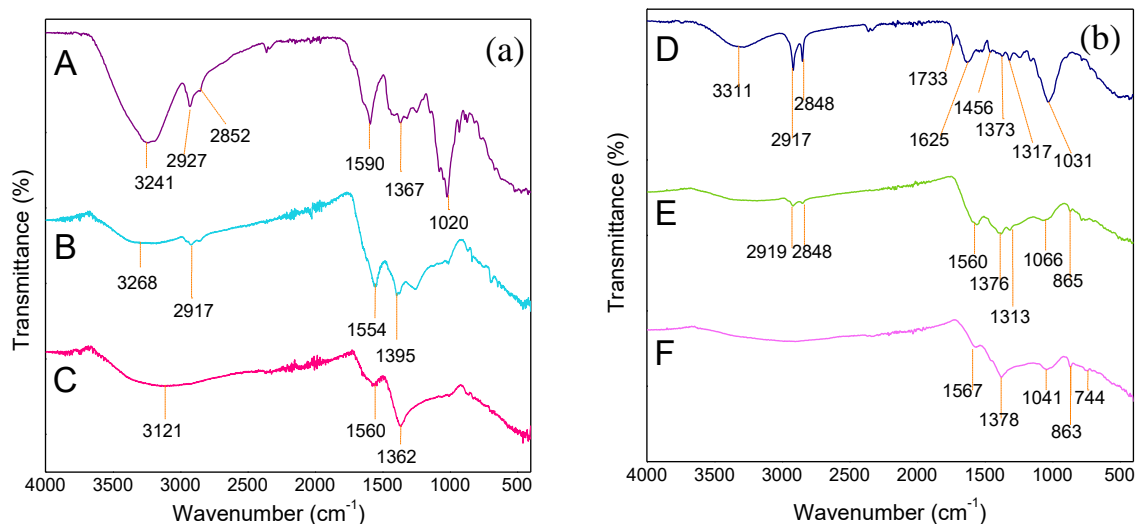
No espectro FTIR Figura 9a da casca de café e dos biocarvões obtidos a partir dessa biomassa observa-se que os biocarvões produzidos apresentaram espectros com menores quantidades de bandas, indicando uma menor diversidade de funções orgânicas em comparação à biomassa, ali ainda, se evidencia o efeito induzido pela energia fornecida através do processo de pirólise, que promoveu o rompimento de algumas ligações.

Observa-se que o espectro da biomassa apresenta uma banda associada ao estiramento da ligação O-H na região de 3000-3200 cm⁻¹ (93, 128, 146), cuja intensidade relativa diminui nos espectros dos biocarvões com o aumento da temperatura de pirólise. Em 2927 e 2852 cm⁻¹ evidenciam-se as bandas associadas aos estiramentos assimétrico e simétricos da ligação C-H das cadeias alifáticas associadas à presença de celulose e hemicelulose (93, 129, 147) na biomassa e no BC400. Entretanto essas bandas não foram observadas para o BC500.

A vibração referente ao estiramento angular do grupo C-O-C é evidenciada pela presença das bandas em 1367 (biomassa e BC500) e 1395 cm⁻¹ (BC400), a qual se encontra relacionada aos grupos aromáticos Ar-OCH₃ das estruturas siringila e guaiacila da lignina (18, 20). A presença desse grupo é confirmada com as bandas em 1020 cm⁻¹, associadas a vibração de deformação angular daquele grupo. Entretanto, identifica-se

nos espectros uma diferença da intensidade relativa dessas bandas, que se tornam menos intensas à medida que a temperatura de pirólise aumenta, indicando a redução no teor de grupos oxigenados do BC500.

Figura 9. Espectros de FTIR dos biocarvões e biomassas precursoras: a) casca de café (A), BC400 (B) e BC500 (C); b) folha de bananeira (D), BB400 (E) e BB500 (F).



Além disso, identificam-se as bandas referentes ao estiramento C=O do grupo carboxilato em 1590, 1554 e 1560 cm^{-1} (93, 108, 146) para a biomassa, BC400 e BC500, respectivamente, sendo que sua intensidade relativa também diminui com o aumento da temperatura de pirólise.

Efeitos térmicos similares observados sobre os biocarvões de casca de café também são observados quando a folha de bananeira foi usada como matéria-prima para produção dos correspondentes biocarvões de acordo com a Figura 9b. Assim, foi evidenciada na biomassa uma banda em 3311 cm^{-1} relacionada ao estiramento simétrico da ligação O-H que reduz abruptamente nos espectros dos biocarvões, devido ao aumento da temperatura de pirólise (107).

Assim também, as bandas associadas às vibrações de estiramento da ligação C-H dos grupos CH_2 e CH_3 das estruturas da siringila da lignina (23, 18), identificadas em 2917 e 2848 cm^{-1} para a biomassa de folha de bananeira (102, 104, 107, 108, 128, 133, 146, 148), apresentam uma redução gradual para o BB400 e desaparecem para o BB500. Esse resultado sugere que o processo de pirólise promoveu o rompimento das cadeias alifáticas da biomassa para a formação de estruturas grafíticas características dos bio-

carvões. Adicionalmente, evidenciam-se as bandas correspondentes de vibração angular da ligação C-H em 1317 e 1313 cm^{-1} na biomassa e no BC 400, respectivamente.

Ademais, no espectro da biomassa identificam-se duas bandas, sendo uma em 1733 e outra em 1625 cm^{-1} , associadas ao estiramento assimétrico do grupo carbonila das funções cetona e éster da quinona ou lactona, respectivamente, presentes na hemicelulose (107, 148). Entretanto, observa-se que estas bandas referentes aos grupos carbonilas cetônicos desaparecem, enquanto aqueles referentes aos grupos ésteres se deslocam para menores números de onda (em torno de 1560 cm^{-1}), diminuem sua intensidade relativa com o concomitante aparecimento de uma banda em 1376 cm^{-1} . Essas bandas são características do estiramento do ânion carboxilato que provavelmente resultou da ruptura de ligações C-O dos ésteres (107, 148), confirmando a eliminação dos grupos lactona e quinona com o aumento da temperatura de pirólise (93, 102, 104, 146, 148).

Finalmente, reconhecem-se as vibrações de deformação angular da ligação C-O-C de polissacarídeos em 1031 cm^{-1} para a biomassa (147), que reduz sua intensidade relativa em 1066 e 1041 cm^{-1} para BB400 e BB500, respectivamente (102, 104). A redução dessas bandas deixa evidente as bandas associadas às vibrações elásticas da ligação C-H de anéis aromáticos em 865, 863 e 744 cm^{-1} para o BC400 e BC500 (60, 105, 128, 148).

Resumindo, constata-se que para todos os biocarvões houve desaparecimento da banda de grupos hidroxílicos e as rupturas das ligações C-H quando ocorreu a transição da temperatura de 400 para 500°C, sugerindo a volatilização de carboidratos de hemicelulose e celulose, especialmente para temperatura de 500°C (132). Adicionalmente, verificou-se que o aumento da temperatura de pirólise teve um resultado similar na função carbonila para as duas biomassas, uma vez que todos os picos associados a este grupo diminuem sua intensidade relativa durante a produção dos biocarvões. No entanto, algumas vibrações associadas ao grupo éter apontam que estruturas termicamente mais estáveis como a lignina, contendo grupos oxigenados, permanecem ainda que na temperatura final de 500°C. Além disso, identificou-se o rompimento das ligações alifáticas das biomassas, promovendo a formação de estruturas do tipo éter e aromáticas para os BC e os BB, respectivamente, mas também o aumento da aromaticidade do esqueleto da lignina (60) de forma mais intensa em 500 °C para a folha de bananeira.

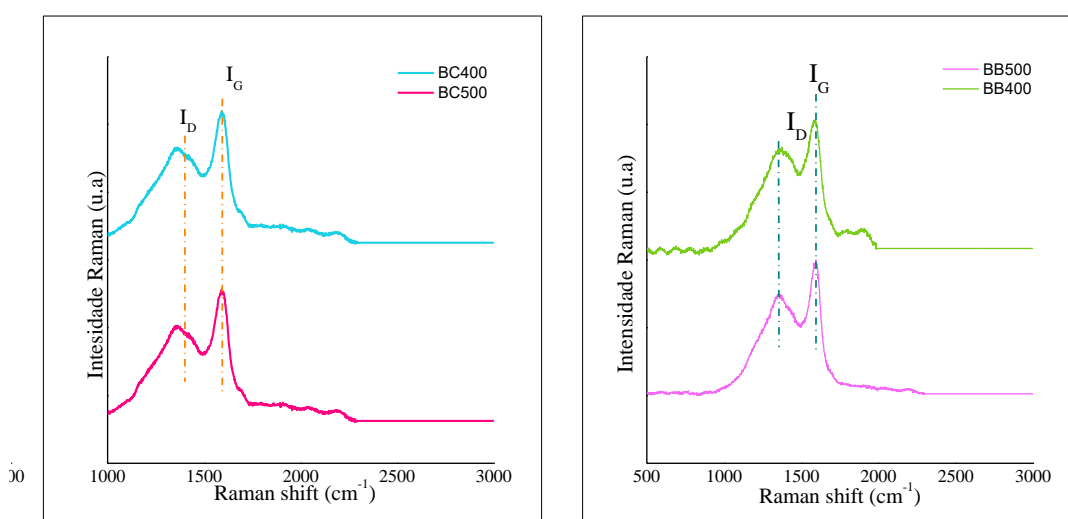
Cabe adicionar que os espectros das biomassas apontam que a biomassa de café apresentou bandas mais características associadas a grupos relacionados com hemiceluloses e celulosas do que com a lignina. Estes mesmos demonstraram ser fortemente susceptíveis ao aumento da temperatura de pirólise, sendo, a partir dos 400°C, observado o desaparecimento quase total relativo àquelas bandas nos biocarvões de casca de café. Isso confirma as hipóteses acerca dos menores rendimentos para o biocarvão BC400, como foi descrito anteriormente na seção 2.3.1. A folha de bananeira, por outro lado, demonstrou uma maior estabilidade dos grupos funcionais associados à lignina, que foram detectados inclusive na temperatura de pirólise de 500°C.

2.3.2.3 Espectroscopia de RAMAN

A espectroscopia RAMAN tem sido amplamente utilizada para a caracterização de materiais baseados em grafeno ou seus derivados, permitindo obter informações sobre o grau de desordem, tensão, condutividade térmica, espessura e dopagem do material (149) e sobretudo, permitindo estabelecer uma relação entre a aromaticidade dos materiais produzidos (150). Assim, esta técnica fornece informações complementares às obtidas através dos espectros de FTIR.

Os materiais com estruturas gráficas possuem três bandas principais: a G (1580 cm^{-1}), 2D (2690 cm^{-1}) e D (1350 cm^{-1}), relacionadas com o número de camadas e o grau de desordem destas camadas. A Figura 10 apresenta os espectros Raman dos biocarvões de casca de café e folha de bananeira.

Figura 10. Espectros Raman dos biocarvões de casca de café (BC) e de folha de bananeira (BB) obtidos em 400 e 500°C



Observa-se que os espectros dos biocarvões de casca de café e folha de bananeira apresentaram duas bandas correspondentes às bandas G e D: a primeira, relacionada a todos os estiramentos das ligações sp^2 , presentes nos biocarvões e a segunda, correspondente às ligações sp^2 anéis presentes na estrutura gráfica (139, 151, 152). A relação entre as intensidades destas bandas é utilizada como um parâmetro para o grau de ordem ou desordem das estruturas cristalinas de materiais carbonosos. Assim, uma diminuição entre a relação as intensidades das bandas I_D/I_G representa a formação de estruturas ordenadas mais similares ao grafite (139, 150).

Esta relação foi avaliada incluindo a posição das bandas e as intensidades máximas apresentadas para cada amostra, sendo obtidos os valores registrados na Tabela 10. A partir destes resultados, evidencia-se que a razão I_D/I_G diminui com o aumento da temperatura de pirólise para ambos biocarvões, demonstrando que estruturas ordenadas foram desenvolvidas através do processo de pirólise. Especificamente, essa formação de estruturas mais ordenadas é constatada pela diminuição da intensidade da banda D, relacionada aos defeitos do material (153). Observa-se também que esse processo ocorre de maneira mais significativa para os BC do que para os BB.

Tabela 10. Relação de intensidade (I_D/I_G) dos biocarvões de casca de café (BC) e folha de bananeira (BB).

Amostra	Razão I_D/I_G	Desvio
BB400	0,818	0,027
BB500	0,765	0,030
BC400	0,776	0,020
BC500	0,699	0,019

Esse resultado deve-se principalmente ao desenvolvimento de estruturas gráficas mais organizadas, que se encontram relacionadas à ruptura e formação de ligações mais complexas carbono-carbono, principalmente devido à redução da celulose e hemicelulose com a liberação de átomos de hidrogênio, gerando como produto de maior cristalinidade. Estes resultados corroboram com o que foi apresentado anteriormente (seção 2.3.1) de que os altos teores de celulose e hemicelulose, próprios da casca de café, per-

mitiram o desenvolvimento de estruturas grafíticas ordenadas de forma mais notável para este precursor.

Uma tendência diferente foi evidenciada por Sun et al., (152), em que carvões produzidos de derivados de madeira em temperaturas de 500 a 800 °C apresentaram um aumento na intensidade da razão I_D/I_G , indicando o crescimento e a formação de estruturas cristalinas grafíticas. Em temperaturas de 800 °C, os biocarvões apresentaram um espectro próximo ao do grafito comercial.

Deste modo, foi observado que o processo de pirólise favoreceu a formação de estruturas mais cristalinas, apresentadas conjuntamente como estruturas aromáticas nos espectros de FTIR, particularmente para as maiores temperaturas de pirólise.

2.3.2.4 *Ponto de carga zero (PZC)*

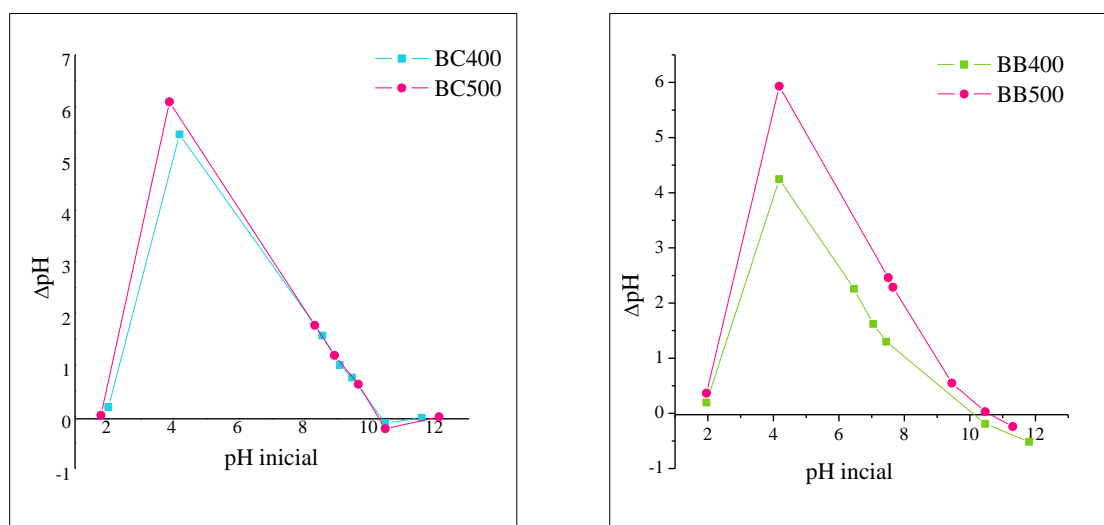
As características próprias de cada adsorvente são determinantes na sua atuação como agentes para a remoção de diferentes contaminantes. Um exemplo disso são os diferentes grupos superficiais que favorecem a interação com fenol e são específicos para cada um destes, permitindo obter distintos valores de quantidades adsorvidas.

Essa variação pode ocorrer pelas mudanças dos grupos superficiais devido à variação do pH da solução, alterando o grau de distribuição das espécies químicas (53). Neste sentido, o PCZ indica o pH no qual a carga líquida do adsorvente é igual a zero, quer dizer o ponto onde as cargas positivas e negativas do adsorvente são iguais, mas não nulas (154).

Desta forma, a determinação do PZC é uma ferramenta importante para a seleção de um adsorvente para a remoção de um composto específico. Assim, em valores inferiores ao PZC a superfície encontra-se carregada positivamente, e em valores superiores, negativamente (53). Em vista disso, é considerado que adsorventes com um PZC baixo são adequados para a eliminação de efluentes contaminados com cátions, e para o caso dos ânions, aqueles com um alto PZC (154).

O PZC foi determinado a partir da intersecção da curva de ΔpH ($\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$) *versus* $\text{pH}_{\text{inicial}}$ no eixo x, obtendo os resultados que se apresentam na Figura 11.

Figura 11. Determinação do PZC em biocarvões de casca de café e folha de bananeira



Observa-se que tanto os biocarvões de banana como os de café apresentaram um comportamento similar, onde o PZC encontrou-se na região básica de pH para todos estes. Assim, para os biocarvões de casca de café, foi obtido um PZC de 10,34 para o BC400, e 10,26 para BC500. Já no caso dos da folha de bananeira os resultados foram de 10,00 e 10,63 para o BB400 e BB500 respectivamente. Os resultados obtidos para os BB são semelhantes aos reportados por Gurav et al. (105) no qual foi obtido um PZC de 10,4 para biocarvão produzido do talho da bananeira em 600 °C. Assim mesmo, Guimarães et al. (98) obtiveram um PZC de 9,5 e 10,2 para biocarvões produzidos a partir da mucilagem do café arábico em 350 e 600 °C, respectivamente. Deste modo, observa-se que PZC depende do tipo de agente precursor, tanto da temperatura de produção e suas condições (105), permitindo obter superfícies com caráter mais básico inclusive em temperaturas mais baixas.

A partir disso, detalha-se que para os biocarvões de banana que o aumento da temperatura promoveu também o incremento do PZC, estando isso relacionado com a retenção de maior quantidade de grupos alcalinos junto com a perda de grupos funcionais ácidos por meio do processo de pirólise (105), como foi discutido anteriormente com os espectros de FTIR, nos quais os grupos carbonila cetônicos e hidroxila diminuíam gradualmente até 500 °C.

Por outro lado, para os BC não foi encontrada uma diferença significativa do PZC, concordando também com os resultados do FTIR, para os quais somente o grupo carboxilato teria diminuído sua intensidade relativa com o aumento da temperatura. No entanto, observou-se uma banda correspondente ao grupo hidroxila no BC500, não presente nos 400°C, a qual poderia ter aumentado o caráter ácido da superfície do biocarvão.

Baseando-se nestes resultados e considerando que a adsorção ocorre através de forças eletrostáticas, é de esperar o efeito da mudança das cargas dos sítios nos biocarvões seja relevante principalmente em $\text{pH} > \text{pK}_a$ do fenol, onde o equilíbrio químico desloca-se para a formação da espécie fenolato carregada negativamente, acarretando a repulsão eletrostática entre o fenolato e o biocarvão (92, 105). No entanto, em condições de $\text{pH} < \text{pK}_a$ este efeito eletrostático é limitado e a adsorção não seria afetada, sugerindo que na faixa de pH (2-9) a adsorção aconteceria através de mecanismos alternativos como as interações hidrofóbicas ou compartilhamento de elétrons (π - π^*) devido a neutralidade do fenol (92).

Neste sentido, o comportamento ácido da superfície dos biocarvões sugeriria que a adsorção entre o fenol e todos os biocarvões poderia acontecer através de uma ampla faixa de pH próxima ao pK_a do fenol (9,89) permitindo a remoção deste em águas residuais em diversas condições. Porém, somente a partir dos estudos do efeito do pH na adsorção será possível determinar o pH de maior adsorção.

2.3.2.5 *Caracterização de grupos ácidos e básicos por titulação condutométrica*

As funções presentes nos materiais adsorventes têm um papel muito importante dentro do processo de adsorção, uma vez que, altos valores de q_e relacionam-se com fortes interações entre estas e o adsorvato. Assim, a caracterização destas funções proporciona uma informação quantitativa sobre o caráter dos grupos, atuando de forma complementar aos resultados do FTIR e o PZC.

O número dos grupos ácidos e básicos pode ser quantificado através da construção de um gráfico da condutividade corrigida *versus* o volume de NaOH titulante. Os resultados das titulações são apresentados na Figura 12, e a concentração de grupos ácidos e básicos para cada biocarvão, na Tabela 11.

Figura 12. Titulação condutimétrica dos biocarvões de folha de bananeira (BB) e casca de café (BC)

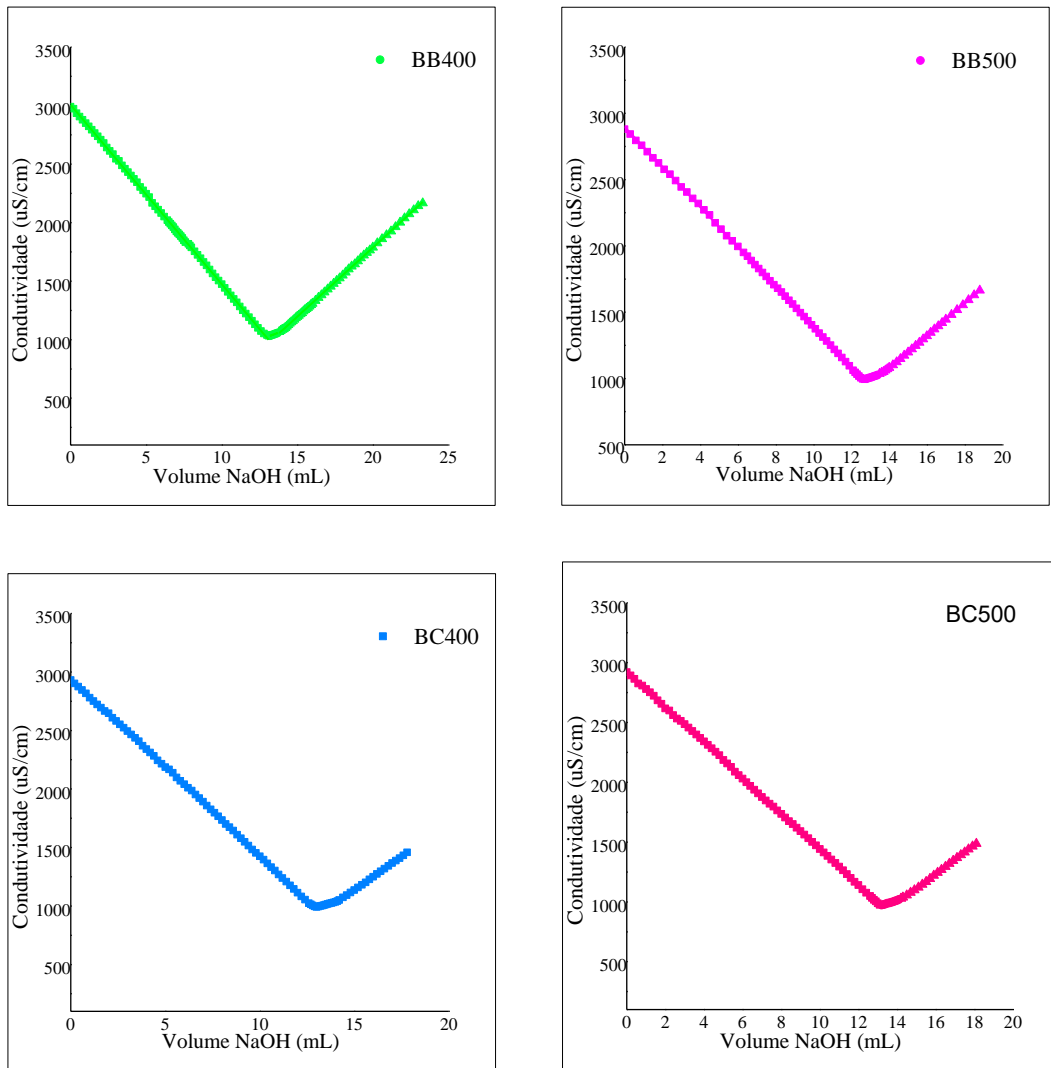


Tabela 11. Concentração de funções básicas e ácidas dos biocarvões de casca de café (BC) e folha de bananeira (BB)

Biocarvão	n° funções básicas	n° funções ácidas
	mmol/g	
BB400	2,6386	1,5665
BB500	3,1771	1,6317
BC400	1,5740	2,0858
BC500	1,1755	1,8574

A curva apresenta um formato em V, característico para neutralização de ácidos fortes com bases fortes em solução. Neste sentido, uma diminuição na condutividade

específica da suspensão do biocarvão indica o ponto de equivalência no qual os prótons da camada superficial do biocarvão serão iguais aos da solução (155). A partir destes resultados observa-se que para os biocarvões de folha de bananeira, o BB500 apresentou a maior concentração de grupos ácidos e básicos, enquanto para biocarvões de casca de café foi o BC400; assim, destacaram-se por apresentar o caráter mais ácido (BC400) e o mais básico (BB500) entre todos os adsorventes

Em relação à diferença da concentração das funções ácidas e básicas em função de temperatura, foram identificados dois comportamentos diferentes. Quando se compararam os biocarvões de folha de bananeira, é observado que o aumento da temperatura no processo de pirólise promoveu o desenvolvimento de caráter básico no biocarvão, porém sem a diminuição da concentração das funções ácidas, mas com o aumento de 0,54 e 0,07 mmol/g de funções básicas e ácidas, respectivamente.

Este comportamento pode ser contrastado com os resultados obtidos do PZC e FTIR, nos quais foi observado o maior PZC para o BB500, corroborando que o efeito da temperatura promove o desenvolvimento de uma tendência básica nestes adsorventes, no entanto, sem grande diferença para aquele obtido em 400 °C. Da mesma forma, ao analisar os espectros de infravermelho, observa-se que a lignina é um dos principais constituintes da biomassa, o que teria promovido a retenção de grupos alcalinos devido à sua alta estabilidade térmica, aumentando o caráter básico deste com o aumento da temperatura. Neste sentido, a diferença identificada dos grupos ácidos pode estar relacionada a este mesmo fator, no qual possivelmente não haja um aumento na concentração, como foi discutido anteriormente, senão que permaneçam constantes e a pequena variação observada (0,07 mmol/g) seja provinda de erros inerentes ao método.

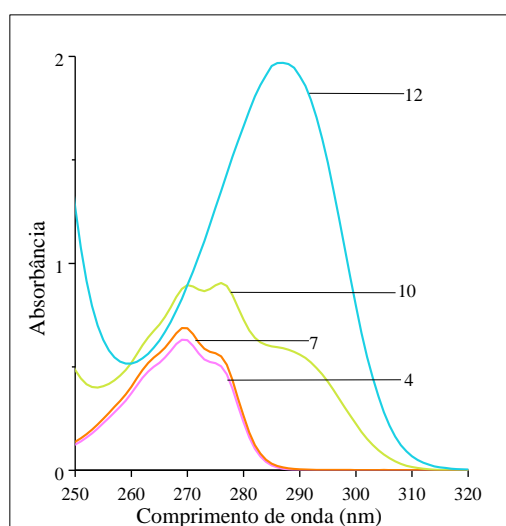
Por outro lado, nos biocarvões de casca de café, o processo de pirólise promoveu uma diminuição da concentração de todos os grupos. De acordo com os resultados obtidos nos espectros de FTIR e PZC identificou-se também a diminuição da variedade de grupos funcionais do BC400 causado pelo aumento da temperatura, e a formação de uma banda característica do grupo OH no BC500 que poderia estar relacionada ao caráter mais ácido deste mesmo. Para o caso do PZC, a tendência indicou um ligeiro aumento do caráter básico no BC400, sendo maior que o BC500, que estaria relacionado com um aumento da concentração do grupo carboxilato, como foi visto nos espectros de FTIR.

Resumindo, foi observado que o efeito da temperatura influi diretamente na concentração dos grupos funcionais de maneira geral, levando em ambos biocarvões ao desenvolvimento de um caráter mais básico, porém, as particularidades da biomassa definem a transformação térmica destes, uma vez que nos biocarvões de folha de banana, a alta estabilidade da lignina promoveu uma baixa perda de grupos ácidos. Assim mesmo, os biocarvões de casca de café demonstraram a mesma tendência do desenvolvimento de superfícies mais básicas, mas uma vez ao se comparar os resultados com outras técnicas, foi possível evidenciar que existem diferenças pouco significativas entre as concentrações dos grupos ácidos não identificadas nos espectros que proporcionam informações qualitativas em vez de quantitativas, como a titulação e o PZC.

2.3.3 Análise da metodologia de quantificação de fenol

A espectroscopia de absorção molecular no Ultravioleta-Visível é uma técnica utilizada para determinação de fenol em matrizes aquosas, permitindo quantificar este contaminante em diferentes valores de pH. Entretanto, em meio fortemente básico, o equilíbrio ácido-base do fenol é deslocado para a formação do íon fenolato, apresentando alterações bruscas no espectro de absorção desta espécie. A Figura 13 mostra o espectro do fenol em diferentes valores de pH.

Figura 13. Espectro de absorção de fenol 48 mg/L em soluções tampão em diferentes valores de pH. Os valores de pH estão indicados no gráfico.

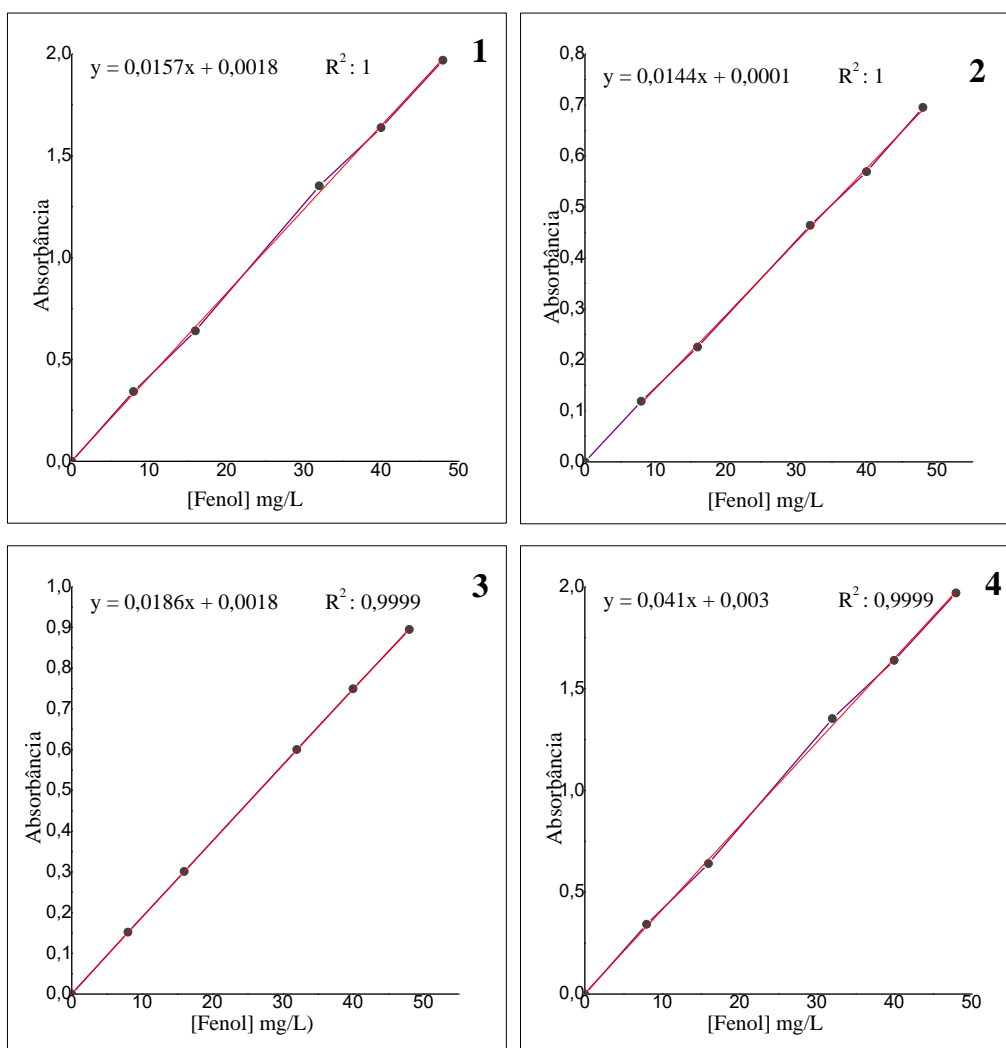


Observam-se dois espectros de absorção similares nos valores de pH iguais a 4 e 7, para os quais o comprimento de onda máxima absorção ($\lambda_{m\acute{a}x}$) aparece em 270 nm, sendo característico para o fenol. À medida que o pH aumenta até 10, evidencia-se a

formação de uma nova banda de absorção no espectro referente ao aumento da concentração da espécie ionizada (íon fenolato) em solução, uma vez $\text{pH} > \text{pKa}$ (9,86). O aumento na concentração do íon fenolato em solução continua quando o pH é aumentado, sendo, em pH 12, a única espécie presente em solução, dando origem a um espectro com uma única banda de absorção em 287 nm. A partir destes resultados foi selecionado o comprimento de onda de 270 nm para as análises em pH menores do que 10 e 287 nm para pH 12.

Para avaliar a espectroscopia de absorção molecular como método de quantificação de fenol nas soluções após o processo de adsorção no biocarvão, selecionaram-se os comprimentos de onda de máxima absorção do fenol em cada valor de pH, como mencionado anteriormente, e obtiveram-se curvas analíticas na faixa de concentração entre 8 e 48 mg/L (Figura 14).

Figura 14. Curvas analíticas de fenol em soluções tampão. 1) pH 4; 2) pH 7; 3) pH 10 em $\lambda_{\text{máx}}$ 270 nm e 4) pH 12 em $\lambda_{\text{máx}}$ 287 nm.



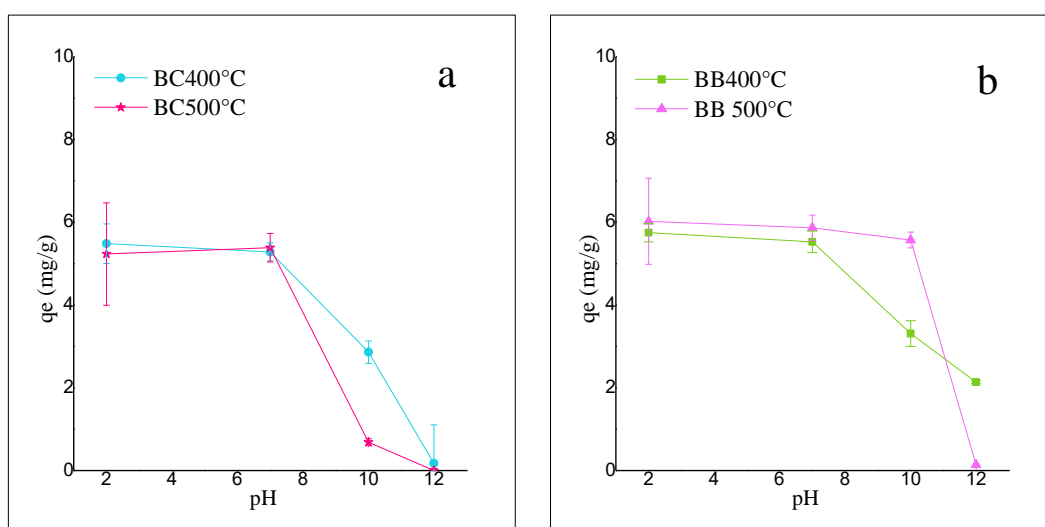
A relação entre a concentração e a absorvância foi linear na faixa de concentração estudada, apresentando valores de R^2 próximos à unidade. Deste modo, foi definida como técnica de quantificação de fenol a espectrofotometria de absorção molecular.

2.3.4 Influência do pH na adsorção de fenol

A adsorção é um processo que depende da variação de diferentes propriedades do sistema. Mudanças no pH da solução, por exemplo, podem modificar tanto a carga superficial do adsorvente como a carga da espécie química que se adsorve, alterando a quantidade adsorvida desta espécie.

Em vista disso, foi avaliada a influência do pH sobre a adsorção de fenol em biocarvões de casca de café (BC) e folha de bananeira (BB) obtidos nas temperaturas de pirólise de 400 e 500°C. Os resultados são mostrados na Figura 15.

Figura 15. Quantidade adsorvida de fenol em biocarvão de casca de café (a) e folha de bananeira (b) sintetizados em 400 e 500°C, a 25°C, C_i : 40mg/L, 150 rpm e 22 h de contato.



O comportamento de adsorção em toda a faixa de pH foi alterado em função do biocarvão utilizado, encontrando-se algumas similaridades em algumas faixas avaliadas. Para o biocarvão de casca de café obtido a 400 °C (Figura 15a), a maior quantidade adsorvida é observada para o pH 2 ($q_e = 5,48$ mg/g), sendo que em pH igual a 12 o valor de q_e diminui, apresentando redução de 96,82% em relação ao valor máximo obtido. No BC500 por outro lado, obteve-se a maior quantidade adsorvida em pH 7 ($q_e = 5,39$ mg/g) com reduções significativas na faixa básica. Assim, observa-se um mesmo com-

portamento para os dois BC, onde os valores de q_e permanecem praticamente constantes quando o pH aumenta (2-7), diminuindo unicamente para os valores de pH mais altos.

Por outro lado, o biocarvão de folha de bananeira em 400 °C (Figura 15b), apresentou uma maior quantidade adsorvida em pH 2, removendo 5,75 mg/g. No entanto, observa-se uma redução significativa uma vez que o pH aumentou, decaindo a 3,31 e 2,14 mg/g em pH 10 e 12, respectivamente. Já para o BB500, observa-se uma região constante de adsorção na faixa de 2-10, diminuindo drasticamente só em pH fortemente básicos.

O excesso de íons H_3O^+ na solução, em valores mais baixos de pH, promove dois efeitos importantes sobre os biocarvões: i) a protonação de grupos funcionais na superfície, carregando-a positivamente e ii) a adsorção destes íons na superfície do biocarvão. Esses efeitos podem modular a interação entre o fenol e os sítios de adsorção ou estabelecer uma adsorção competitiva entre o fenol e os íons H_3O^+ . Os resultados de adsorção para os biocarvões de café sugerem que esses efeitos atuam de forma similar para o BC400 e o BC500.

Este fenômeno como foi mencionado anteriormente, é observado nos grupos carbonila, onde, o H_3O^+ inibem a formação dos complexos doação-recepção de elétrons entre este e o fenol (61, 156). Ademais disso, este resultado pode resultar da formação dos cluster com água que bloqueiam a difusão do fenol para dentro dos microporos das superfícies adsorventes, ricos em grupos ácidos encontrados nas temperaturas de síntese mais altas (156, 157).

Como em baixos valores de pH o fenol encontra-se na forma protonada neutra, os efeitos eletrostáticos devem ter pouca importância para determinar os valores de q_e na faixa de pH ácida. Neste sentido e considerando os resultados do FTIR, onde o BC400 apresentou uma maior quantidade de grupos oxigenados em relação ao BC500, estes devem ser pouco afetados pela modificação do pH em ambos casos, sugerindo que as interações provavelmente envolvem sítios mais hidrofóbicos, levando à constância nos valores de q_e observados na faixa de pH entre 2 e 7.

Com relação aos valores de q_e maiores obtidos em pH próximo a neutralidade, sugere-se que foram predominantes as interações π - π^* entre o grupo aromático do fenol com grupos aromáticos do biocarvão (60, 103, 138, 158–160). A formação desses grupos aromáticos nos biocarvões deve-se à formação de estruturas aromáticas através da

ruptura das ligações alifáticas, efeito particularmente evidenciado no BC500 durante a degradação da lignina, como foi apresentado anteriormente (secção 2.3.1). Isso corrobora com a hipótese de que na faixa de pH ácido, os tipos de interações entre fenol e biocarvão são pouco afetadas pela variação do pH.

O decréscimo no q_e para os BC400 e BC500 nos valores mais altos de pH ocorre porque a superfície dos biocarvões encontra-se carregada negativamente, como indicaram os resultados do PZC, assim como o fenol ($\text{pH} > \text{pKa}$). Deste modo, acima de pH 10,34 e 10,26 para BC400 e 500, a superfície do biocarvão encontrar-se-ia negativamente carregada, gerando um efeito de repulsão eletrostática, e conseqüentemente, diminuindo as quantidades adsorvidas (156).

Da mesma forma, os resultados do PZC encontrados para os biocarvões de folha de bananeira indicaram que o comportamento deste é similar, uma vez que apresentaram valores de 10,09 e 10,63 para o BB400 e BB500, concordando com o comportamento observado da redução na adsorção nos pH mais básicos. Em vista disso, esse efeito faz-se cada vez mais intenso quando se aumenta o pH da solução, já que se dissociam mais grupos funcionais lactonas, carboxílicos e fenólicos e incrementa-se também, a concentração do íon fenolato.

Similarmente, os valores constantes das quantidades adsorvidas para o BC400 e BB400 na faixa de pH entre 2 a 7 sugerem que o mecanismo de adsorção é a desprotonação de grupos superficiais, que favorece a formação de interações hidrofóbicas.

No entanto, particularmente no BB500, essa tendência foi observada inclusive em pH ligeiramente básicos, sugerindo que outros tipos de mecanismos de adsorção, como as ligações de hidrogênio carregadas (60), poderiam contribuir consideravelmente à remoção de fenol ao longo dessa faixa. Estas podem surgir envolvendo receptores de elétrons e doadores com grupos carregados positiva e negativamente, formando interações ainda mais fortes. Assim, de acordo com os resultados de FTIR, é possível que a atração do fenol esteja favorecida pela formação de ligações de hidrogênio assistidas com carga entre os ânions carboxílico com o fenol, ou outros grupos oxigenados com o fenolato presentes na estrutura do biocarvão.

Resultados encontrados por Sayadi et al. (101) e Guillarduci, Mesquita, Martelli, & Gorgulho (156) sugerem que os compostos fenólicos podem apresentar valores de q_e altos em toda a faixa básica de pH, particularmente em adsorventes ricos em grupos

funcionais como no caso da casca de bananeira. Este fato possibilitaria uma variedade de interações intermoleculares que determinam a irreversibilidade do processo, não somente pela formação das ligações de hidrogênio, mas também, porque a ligação com o fenolato permite compensar as cargas negativas de excesso através da ressonância dos orbitais vazios π^* (banda de condução) do plano basal do grafeno (156, 161).

Finalmente, para o pH 12, a diminuição nos valores de q_e em todos os biocarvões, deve-se a uma desprotonação efetiva dos grupos superficiais, que geram repulsão eletrostática entre adsorvente e adsorvato, como foi mencionado anteriormente. Dąbrowski et al. (61) destaca que além da repulsão eletrostática entre o fenol e o carvão, a solubilidade do íon fenolato aumenta significativamente em soluções básicas, gerando uma interação mais forte entre o solvente-adsorvato, resultando também em uma baixa adsorção.

Pode-se, diante do discutido, concluir-se parcialmente que para ambas biomassas, a diversidade de grupos funcionais favorece a adsorção de fenol, em meios ácidos a neutros (no caso da biomassa de café) e levemente básicos (no caso da biomassa de folha de bananeira) os que mais favoreceram o processo adsorativo, determinando-se pH 7,00 para os estudos de adsorção subsequentes.

2.3.5 Estudos de adsorção

2.3.5.1 Cinéticas de adsorção

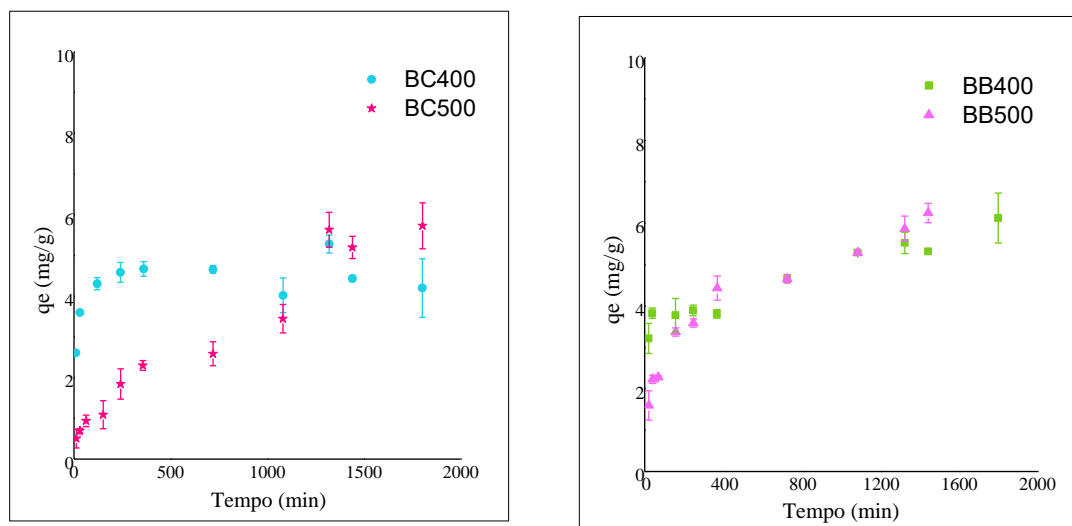
Os estudos cinéticos foram desenvolvidos para elucidar o mecanismo por meio do qual ocorre o processo de adsorção do fenol sobre os biocarvões estudados e conhecer as etapas determinantes e limitantes da taxa de transferência de massa, como o tempo de equilíbrio, que são extremamente relevantes para a aplicabilidade deste mecanismo no tratamento de águas, permitindo compreender que o processo de adsorção não somente encontra-se relacionado às características físico-químicas do adsorvente e do adsorvato, mas também à interação que eles estabelecem entre si (101, 159, 162).

A partir destas informações faz-se possível estimar o tempo necessário para a remoção do fenol de um efluente, mas também, o tipo de interação entre este e o biocarvão. Desta forma, a Figura 16 apresenta os resultados do estudo cinético de adsorção do fenol nos biocarvões de casca de café e de folha de bananeira, em pH 7 e a 25°C.

As curvas de cinética de adsorção demonstram que o transporte do fenol do *bulk* da solução para a interface ocorre durante os primeiras 18 horas de contato para o BC

400, atingindo o equilíbrio em um valor de q_e igual a $4,020 \pm 0,05$ mg/g, enquanto que para o BB 400, o equilíbrio foi atingido com 24 horas, adsorvendo uma quantidade de $5,319 \pm 0,04$ mg/g. No entanto, o equilíbrio termodinâmico para o BB500 também foi alcançado com 18 h e valores de q_e de $5,291 \pm 0,05$ mg/g. Entretanto, o BC500 somente atingiu o equilíbrio com tempo superior a 22 horas e q_e de $5,632 \pm 0,43$ mg/g. Para verificar se o equilíbrio foi alcançado os valores de q_e obtidos foram analisados por médio do teste t com $p < 0,05$, não sendo encontrada uma diferença estatística para os últimos 4 pontos da curva cinética.

Figura 16. Cinética de adsorção de fenol em biocarvões de casca de café (BC) e de folha de bananeira (BB), em pH 7, Ci: 40 mg/L, 0,66 g/L de adsorvente, 25 °C e 150 rpm.



Para os processos em questão, entretanto, destaca-se a rapidez com que ocorre a transferência de massa do fenol nos biocarvões. Excepcionalmente, para o BC400, cerca de 89,5% da quantidade adsorvida no equilíbrio ocorreu nos primeiros 30 minutos de contato, enquanto para o BB500 esse valor é de 63,8% durante as primeiras 2,5 horas. Isto sugere que a cinética de adsorção ocorre através de um mecanismo rápido.

A fim de compreender o mecanismo mediante o qual ocorre a adsorção, os resultados experimentais obtidos foram analisados pelos modelos de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) (Figura 17).

Figura 17. Ajuste linear dos modelos cinéticos de a) pseudo-primeira ordem (PPO) e b) pseudo-segunda ordem (PSO) para os diferentes biocarvões em pH 7. Os parâmetros dos ajustes obtidos para aplicação de cada modelo são apresentados na Tabela 12.

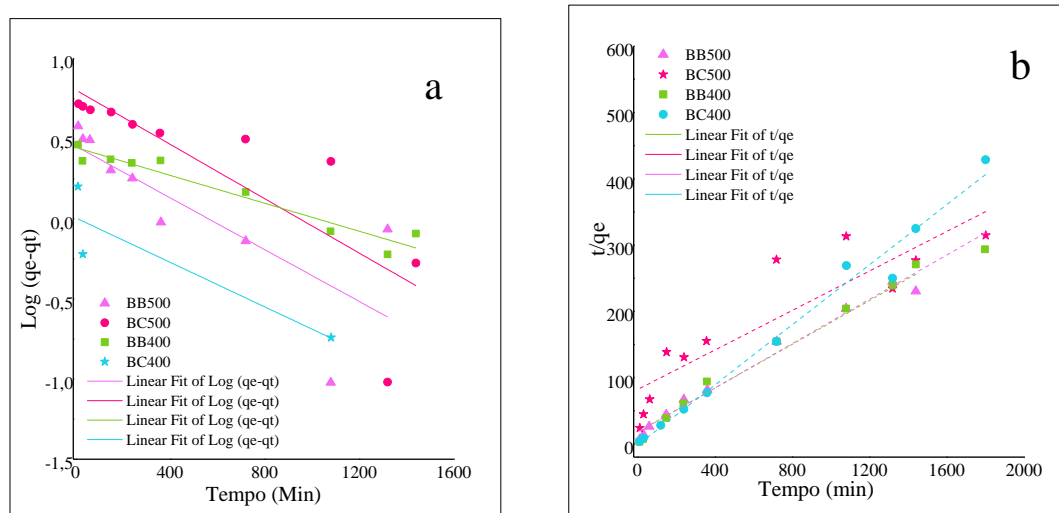


Tabela 12. Parâmetros de ajuste dos modelos PPO e PSO para biocarvões de folha de banana e casca de café em pH 7.

		Modelos Cinéticos							
Ads	q _e exp (mg/g)	Pseudo primeira ordem				Pseudo segunda ordem			
		q _e teo (mg/g)	K ₁	r ²	Erro	q _e teo (mg/g)	K ₂	r ²	Erro
BC400	4,020	1,016	0,0016	0,626	2,958	4,413	0,0907	0,981	0,089
BC500	5,632	6,375	0,0018	0,666	0,117	6,711	1,8199	0,773	0,161
BB400	5,319	2,794	0,0009	0,929	0,903	5,977	0,4813	0,981	0,110
BB500	5,291	2,849	0,0021	0,575	0,857	6,057	0,4911	0,979	0,126

O processo de adsorção em todos os biocarvões ajustou-se com maior precisão ao modelo PSO, para o qual todos os valores do coeficiente de correlação de Pearson (r^2) oscilaram entre 0,773 e 0,981. Ademais, identifica-se que a quantidade adsorvida em equilíbrio predita pelo mesmo modelo (q_e teo) aproxima-se consideravelmente dos valores experimentais (q_e exp), obtendo erros relativos de 0,089-0,161 sugerindo que a quimissorção é o mecanismo por meio do qual ocorre a adsorção nos biocarvões. Adicionalmente, observa-se que as taxas de adsorção calculadas como (K_2) apresentam um

incremento com o aumento da temperatura de pirólise para as duas biomassas. Assim, maiores magnitudes foram identificadas no BB500 e BC500 com 4,91 e 1,82 mg.g⁻¹.min⁻¹ respectivamente. Estes resultados indicam que o transporte de massa do fenol ocorre mais rapidamente para estes adsorventes do que naqueles produzidos em menores temperaturas, mas ainda assim, o equilíbrio termodinâmico leva mais de 15 h em ser atingido para ambos casos.

Neste sentido, destaca-se que o BC500 obteve a constante de adsorção mais alta dos quatro adsorventes testados, sugerindo que a rápida adsorção possa estar relacionada com os grupos funcionais particularmente encontrados, como o carboxilato e grupos aromáticos associados à lignina, os quais possivelmente interagiriam muito favoravelmente com o fenol em solução através do mecanismo de quimisorção, sendo também o fator limitante de todo o processo de adsorção.

A quimisorção tem sido identificada frequentemente como o mecanismo de adsorção de poluentes orgânicos em biocarvões (103, 138, 158–160), devido às características estruturais destes adsorventes, como da configuração dos elétrons da estrutura gráfica do biocarvão (56, 60). Este tipo de sorção resulta em trocas iônicas ou formação de ligações covalentes, nas quais compartilham-se pares de elétrons entre o biocarvão e o adsorvato. No entanto, os bons ajustes ao modelo PSO têm sido atribuídos ainda a outros tipos de interações intermoleculares fortes como as ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas e as interações π - π (60).

Resultados similares têm sido evidenciados na adsorção de fenol usando biocarvões derivados de pinha. Nestes, foi evidenciado que o biocarvão produzido a 550 °C ajustou-se ao modelo de PSO através das interações π - π , obtendo também a quantidade máxima adsorvida (163). Assim também, outra pesquisa que avaliou a remoção de nitro-fenol em soluções aquosas, determinou que o mecanismo de adsorção envolve principalmente a interação π - π , e além disso, que o aumento da temperatura de pirólise promoveu maiores quantidades adsorvidas (138).

Especificamente, biocarvões e adsorvente produzidos a partir do uso da biomassa de bananeira tem demonstrado que o modelo cinético mais preciso para a adsorção de fenol nestes, é o PSO através da interação com os grupos funcionais próprios de cada adsorvente (100, 101, 103, 107); Da mesma forma, estas pesquisas encontraram quanti-

dades adsorvidas de fenol e azul de metileno de 8 e 20 mg/g, respetivamente, para biocarvões sem modificação química (103, 107), superiores às achadas aqui nos BB.

Contudo, outros mecanismos como as ligações de hidrogênio e interações do tipo Coulomb foram identificados na adsorção de fenol ao ser um composto dissociável (60). Porém, além das interações entre o fenol e os grupos funcionais, a rápida adsorção no BC400 coloca em evidência que o processo adsorativo pode estar favorecido conjuntamente pela porosidade do material, que ocorre preferencialmente através de microporos (61). Deste modo os poros promoveriam uma rápida difusão do fenol na solução à superfície dos adsorventes nas etapas iniciais, no entanto, o transporte ao interior nos sítios ativos (53) nos poros é processo determinante, levando o maior tempo até o atingimento do equilíbrio termodinâmico.

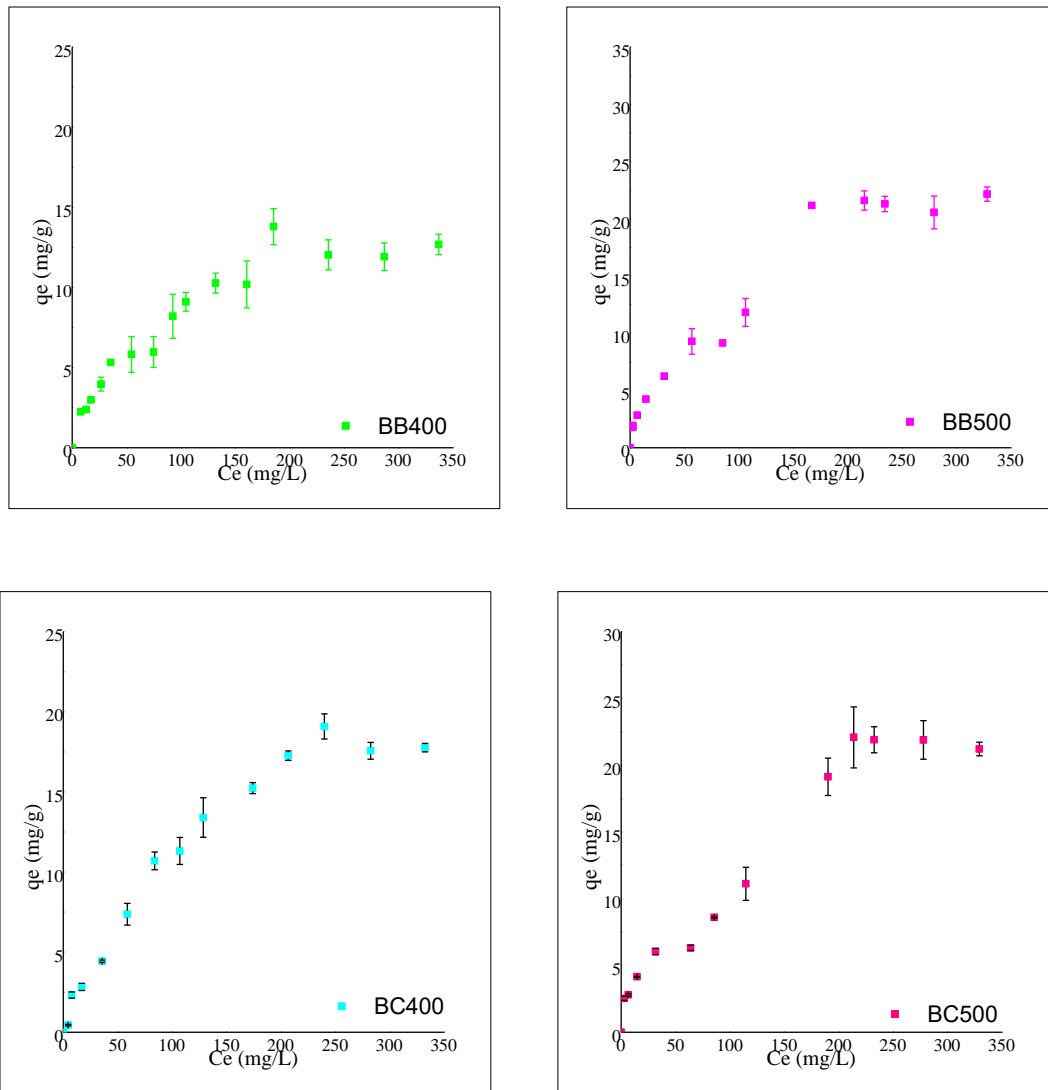
Diante estes resultados, se estabelece como tempo de equilíbrio 24 h para a realização dos estudos no equilíbrio. Além disso, para compreender com mais detalhe a interação entre o fenol e os biocarvões estudados aqui, é relevante levar em consideração os grupos funcionais próprios de cada adsorvente que se encontram envolvidos na quimisorção, informações que podem obter-se a partir das isotermas de adsorção.

2.3.5.2 *Isotermas de adsorção*

Os estudos de adsorção no equilíbrio a temperatura constante permitem conhecer o mecanismo através do qual ocorre esse processo, facilitando a compreensão das interações entre adsorvente e adsorvato. Assim, foram realizadas as isotermas de adsorção dos biocarvões de casca de café e folha de bananeira (Figura 18).

O platô nos biocarvões de folha de bananeira foi atingido com q_e de 10,268 e 21,163 mg/g de fenol para o BB400 e BB500, respetivamente. Enquanto aos de casca de café, foi obtido q_e de 17,27 mg/g para o BC400 e 19,13 mg/g para o BC500. A partir destes dados, evidencia-se que as mais altas quantidades adsorvidas foram encontradas para os biocarvões das maiores temperaturas, no qual destaca-se o BB500 como o adsorvente que removeu a maior quantidade de fenol. No entanto pode se identificar que a diferença da adsorção entre o BC400 e BC500 foi unicamente de 1,86 mg/g, demonstrando que estes três biocarvões promoveriam uma remoção de fenol semelhante. Adicionalmente os resultados de q_e , achados neste estudo estariam dentro da faixa de adsorção de fenol relatada anteriormente nos biocarvões de 14,04 a 83,88 mg/g (86).

Figura 18. Isotermas de adsorção dos biocarvões em pH 7 a 25°C, 150rpm e 24h.



Os dados obtidos das isotermas foram ajustados usando diferentes modelos matemáticos de acordo com a Tabela 13, no qual apresenta-se o coeficiente R^2 e X^2 como parâmetros de ajuste dos modelos e os dados obtidos.

Tabela 13. Parâmetros de adsorção dos diferentes modelos matemáticos.

Modelos de isoterma				
Langmuir				
Adsorvente	q_{max}	kL	r^2	X^2
BC400	29,499	0,0057	0,839	1,720
BC500	0,8840	0,4890	0,868	2618,321
BB400	15,6250	0,0100	0,96	1,658
BB500	30,1200	0,0090	0,889	3,619
Freundlich				
Adsorvente	$1/n$	kF	r^2	X^2
BC400	0,7668	0,2854	0,93	9,0E-30
BC500	0,5125	1,1128	0,94	1,49E-29
BB400	0,5181	0,7335	0,96	7,26E-30
BB500	0,5602	0,9429	0,97	2,16E-29
Temkin				
Adsorvente	b	kT	r^2	X^2
BC400	235,2044	0,4348	0,93	4,67
BC500	528,9276	0,2163	0,80	-0,08
BB400	332,4552	0,4467	0,92	5,61
BB500	190,8399	0,4216	0,87	-14,8
Dubinin-Radushkevich				
Adsorvente	K_{D-R}	qm_{D-R}	r^2	X^2
BC400	3,00E-08	3,2181	0,72	773
BC500	1,00E-08	3,1274	0,46	362
BB400	2,00E-08	2,6528	0,45	92,5
BB500	2,00E-08	3,3421	0,40	147

O modelo de isoterma de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados obtidos, onde o valor de R^2 esteve entre 0,93 a 0,97 e X^2 próximo do zero, com valores de 10^{-30} . Este resultado indica que todos os biocarvões possuem superfícies heterogêneas, onde a intensidade da interação entre o sítio e o fenol dependeria ao qual sítio este estaria ligado (53). Esta heterogeneidade é comumente observada na estrutura de carvões e

carvões ativados, a qual relaciona-se especificamente à variabilidade dos grupos funcionais que compõem estes e o processo de pirólise (49, 121).

Este modelo também sugere uma adsorção sem limite nos sítios de adsorção, o que proveria a formação de multímacadas, desta forma, o valor de $1/n$ permitiria estimar a heterogeneidade dos biocarvões, assim valores próximos a 1 indicariam superfícies mais homogêneas (53, 121). De acordo com isto, a ordem de heterogeneidade dos biocarvões seria $BC500 > BB400 > BB500 > BC400$. Além disso, o valor de n fornece informação sobre a intensidade da interação entre o fenol e os adsorvato, tomando valores de 0 a 10. Sendo então, que os valores mais altos foram encontrados para o BC500 com 1,95, e 1,93 para BB400.

Estes resultados apontariam a que a temperatura de pirólise de 500°C teria favorecido a adsorção para ambos biocarvões, demonstrando novamente que o grupo carbonila e os estiramentos dos grupos aromáticos apresentados com maior intensidade no BB500, encontrar-se-iam envolvidos no processo da adsorção. No caso do BC500, espera-se que o grupo carboxilato esteja relacionado à forte interação com o fenol.

A literatura aponta que os grupos funcionais contendo oxigênio ou com oxigênios livres (121) presentes nos biocarvões favorecem a adsorção de fenol através da perda do átomo de hidrogênio do radical hidroxila, e a posterior polimerização do fenol nas ligações carbono-carbono (61). Este postulado sugere que o caráter aromático do biocarvão e as ligações duplas encontradas nos BC e BB atuam como potenciais interações π - π por superposição difusiva do orbital eletrônico, e permitem a atração de outros sistemas- π (60).

Deste modo, a molécula do fenol, que possui uma deficiência eletrônica, encontrar-se-ia como acceptor de elétrons dos anéis aromáticos da lignina, e a função carbonila presente nas estruturas da quinona ou lactona presentes nos biocarvões (60, 61). Assim, explica-se porque o BC500 e BB500, ao apresentar picos intensos destes grupos funcionais no espectro FTIR são, conseqüentemente os quais obtiveram as quantidades adsorvida mais altas.

Outras pesquisas encontraram resultados similares, onde os biocarvões e carvões ativados foram os que apresentaram as maiores quantidades adsorvidas de fenol com temperaturas acima dos 500 °C (85, 86, 92, 138, 160, 163). Um exemplo são biocarvões obtidos através da pinha nesta temperatura, que atingiram q_e de 26,73 mg/g, ou a partir

de resíduos de comida com 14,61 mg/g em 700 °C (86, 163). Em 550°C, para carvão de azeite de oliva obteve-se 103 mg/g (92), e a 750 °C, para carvões ativados, obteve-se 201 mg/g a partir da casca de arroz (85).

Enquanto ao mecanismo de adsorção encontrado nestes, foi evidenciado que o modelo mais comum ao qual se ajustam os dados foi o de Langmuir (85, 86, 92, 160, 163). No entanto, um estudo de adsorção de nitrofenol em biocarvões derivados de pinha obteve um melhor ajuste ao modelo de Freundlich, nos quais a adsorção foi dada através de superfícies heterogêneas particularmente identificadas nos biocarvões, principalmente em naqueles de altas temperaturas (500, 600 e 700 °C)(138).

Além disso, é importante considerar outros fatores que podem influenciar a adsorção, como a porosidade dos biocarvões. Deste modo, como foi apresentado anteriormente, o BB500 obteve uma baixa área superficial, que poderia estar relacionada a uma diminuição na adsorção, porém, apresentou o menor tamanho de poro, fator que estaria associado a um alto potencial de adsorção de fenol, devido ao tamanho desta molécula. Alguns estudos apontam que estruturas majoritariamente microporosas podem influir positivamente na adsorção de fenol (61, 87, 160, 164).

Adicionalmente, pode-se destacar que apesar dos valores para q_e não serem da mesma magnitude em relação aos biocarvões dos resíduos do azeite de oliva, (Tabela 3), estes resultados estão dentro da média encontrada para a remoção de fenol em sistemas aquosos, o que demonstraria a viabilidade do uso para a remoção de fenol aos limites máximos permitidos, contribuindo também ao tratamento e aproveitamento de resíduos orgânicos. No entanto, destaca-se que para futuras pesquisas estes materiais também poderiam ser modificados através da ativação química com o fim de melhorar suas propriedades de adsorção, como uma opção ainda assim ambientalmente amigável, sendo que estariam se aproveitando resíduos orgânicos produzidos em altas quantidades e sem uma função determinada.

2.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em vista que o fenol é um dos compostos orgânicos mais envolvidos na elaboração de muitos produtos, e sua concentração tem-se elevado significativamente, preocupando os governos pela sua ocorrência nas fontes hídricas e sua alta toxicidade. Este trabalho produziu biocarvões em temperaturas de 400 e 500 °C a partir da casca de café e a folha de bananeira, ambos considerados rejeitos pela magnitude em que são produzidos, sua difícil degradação e o pouco valor comercial, como alternativa amigável com o ambiente ao promover sua transformação e uso na remediação ambiental.

Estes adsorventes foram avaliados na remoção de fenol, encontrando que principalmente o aumento da temperatura promoveu uma redução significativa nos grupos funcionais destes, apresentando todas características mais básicas devido a tal tratamento térmico. Além disso, foi observado que os biocarvões produzidos nas maiores temperaturas apresentaram também os q_e mais altos, sendo o BB 500 o biocarvão que removeu a maior quantidade de fenol, com 21,163 mg de fenol por grama de adsorvente. De acordo com isto, foi identificado que os grupos oxigenados e o caráter aromático destes biocarvões poderiam estar associados à remoção do fenol ao atuar como potenciais interações π - π por superposição difusiva do orbital eletrônico e permitem a atração de outros sistemas- π , tal como o fenol.

A partir destes resultados foi possível compreender que o mecanismo predominante na adsorção entre o fenol e todos os biocarvões foi a quimisorção e a formação de multicamadas devido à heterogeneidade dos biocarvões. Assim, foi observado que o melhor ajuste para os modelos de isoterma foi o de Freundlich e para os modelos cinéticos o de Pseudo-segunda ordem. Por fim, ressalta-se que o processo de adsorção apresentou mudanças com a variação de pH, encontrando os valores mais altos na neutralidade e valores ligeiramente básicos, em vista à formação da espécie fenolato que apresenta repulsão eletrostática com os biocarvões.

Considerando estes resultados sugere-se que o uso de materiais classificados como rejeitos agroindustriais para a produção de biocarvões é uma opção viável tanto para o desenvolvimento de adsorventes altamente ricos em grupos funcionais para a remediação de fenol em soluções aquosas, como também para a redução na produção de CO₂ na degradação, sendo aproveitados e proporcionando-lhes um valor ambiental. Desta forma, os biocarvões poderiam funcionar de maneira prática na remediação levando em conta a ampla faixa de pH, os tempos de equilíbrio e as quantidades removi-

das em concentrações acima de 200 mg/g de fenol, onde outras técnicas não são viáveis. Além disso, destaca-se a estabilidade do biocarvão que permitiria ser utilizado e armazenado de forma constante, sem apresentar risco de degradação como ocorre com adsorventes in-natura.

No entanto, destaca-se que técnicas de ativação dos biocarvões poderiam ser incluídas dentro do processo da produção deste permitindo não somente aumentar a área superficial, como modular os grupos funcionais do biocarvão procurando pela uma maior especificidade com diferentes moléculas de importância ambiental. Adicionalmente, poderia ser estudado de forma prática com efluentes industriais e o processo de dessorção para estabelecer o ciclo de uso do biocarvão.

2.5 BIBLIOGRAFIA

1. AHMAD, Siti Aqlima. Phenol and its toxicity. *Journal of environmental microbiology and toxicology*. 2015. No. June 2014.
2. BUSCA, Guido, BERARDINELLI, Silvia, RESINI, Carlo and ARRIGHI, Laura. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. *Journal of Hazardous Materials*. 2008. Vol. 160, no. 2–3, p. 265–288. DOI 10.1016/j.jhazmat.2008.03.045.
3. PETERSEN, Styhr and KAMPMANN, Jens Peter. fenol. [online]. 2017. [Accessed 30 August 2019]. Available from: http://denstoredanske.dk/It,_teknik_og_naturvidenskab/Kemi/Organisk_kemi_og_stoftyper/fenol
4. CHITRA, Subramaniam, SEKARAN, Ganesan and CHANDAKASAN, Gowri. Immobilized mutant strain of pseudomonas pictorum for the degradation of phenol em wastewater. . 1996. Vol. 361, p. 355–361.
5. CAREY, Francis A. *Química Organica* [online]. 6th. Mexico : Mc Graw-Hill, 2006. [Accessed 14 September 2019]. Available from: https://books.google.com.br/books?id=4K5fDwAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=es&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false
6. IDEAM. *Identidad, producción, usos del fenol* [online]. Available from: <http://documentacion.ideam.gov.co/openbiblio/bvirtual/018903/Links/Guia14.pdf>
7. FERRADAS, Alberto and TRUJILLO, Hugo. “*Estudio De Un Sistema De Tratamiento Para La Remoción De Fenoles Del Efluente Industrial De La Refinería De Iquitos Con Carbón Activado Granular*” [online]. 2013. Available from: http://cybertesis.uni.edu.pe/bitstream/uni/3758/1/ferradas_ba.pdf
8. MARKETS, Research and. *Global Phenols Market Analysis 2017-2018 and Outlook to 2023: Expected to Grow at a CAGR of ~2.2%* [online]. 2018. Available from: <https://www.prnewswire.com/news-releases/global-phenols-market-analysis-2017-2018-and-outlook-to-2023-expected-to-grow-at-a-cagr-of-2-2-300761468.html>
9. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Toxicological Review for Phenol* [online]. 2002. ISBN 3013452870. Available from: <http://www.epa.gov/iris>.
10. BRAUSCH, John M. and RAND, Gary M. A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity. *Chemosphere* [online]. 2011. Vol. 82, no. 11, p. 1518–1532. DOI 10.1016/j.chemosphere.2010.11.018. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.11.018>
11. JORGENSEN, Erik. *Ecotoxicology* [online]. Academic Press, 2010. [Accessed 7 July 2020]. Available from: https://books.google.com.br/books?id=Ha3TgYs9B1oC&pg=PA286&lpg=PA286&dq=LDLO+phenol+man&source=bl&ots=CPlkvR6t4d&sig=ACfU3U1J5cPTL886NhHn6-re3Cbr-O_wLQ&hl=es-419&sa=X&ved=2ahUKEwiL3qmqz4LvqAhVWGbKGHet5C4gQ6AEwBXoECAoQAQ#v=onepage&q=LDLO phenol man&f=false
12. TRIPATHI, K. D. and LÓPEZ, Gabriela. *Farmacología en odontología : fundamentos*

[online]. Panamericana, 2008. [Accessed 31 August 2019]. ISBN 9789500600866. Available from: https://books.google.com.br/books?id=9631OEBYetUC&pg=PA487&lpg=PA487&dq=fenol+protoplasmatico&source=bl&ots=fJBKFFrRsj&sig=ACfU3U2vm8yy_IRGgToZ6KQrZfSEtS8sxA&hl=es-419&sa=X&ved=2ahUKEwico7_k_63kAhUxILkGHWK6BPsQ6AEwDXoECAcQAQ#v=onepage&q=fenol+protoplasmatico&f=false

13. CARRASCO JIMÉNEZ, María Sol. and PAZ CRUZ, José Antonio de. *Tratado de emergencias médicas* [online]. Arán Ediciones, 2000. [Accessed 31 August 2019]. ISBN 9788486725594. Available from: https://books.google.com.br/books?id=Mr8F7T1x_08C&pg=PT427&lpg=PT427&dq=fenol+toxicidad&source=bl&ots=-3OqzgQjDU&sig=ACfU3U3TKYJIM8qnku-9XJBHV04OK5-yFQ&hl=es-419&sa=X&ved=2ahUKEwixwLqB-63kAhV_IbkGHeomAGs4ChDoATAFegQICBAB#v=onepage&q=fenol+toxicidad&f=false
14. PIZZO, Fabiola, GADALETA, Domenico, LOMBARDO, Anna, NICOLOTTI, Orazio and BENFENATI, Emilio. Identification of structural alerts for liver and kidney toxicity using repeated dose toxicity data. *Chemistry Central Journal*. 2015. Vol. 9, no. 1, p. 1–11. DOI 10.1186/s13065-015-0139-7.
15. USEPA. Phenol. [online]. 2002. P. 1–30. Available from: <http://www.epa.gov/iris/subst/0088.htm>
16. WEISBURGER, John H, FOUNDATION, American Health and ROAD, One Dana. Mutagenic , Carcinogenic , and Chemopreventive Effects of Phenols and Catechols The Underlying Mechanisms. In : . 1992.
17. AMADO PIÑA, Deysi (UAM). *Degradación del fenol mediante un tratamiento electroquímico combinado con: ozono y electrodos de diamante dopados con boro (DDB)* [online]. 2005. Available from: <http://web.uqroo.mx/archivos/jlesparza/mesp112/Lectura3 NGP.pdf>
18. CONTAMINANTES, Registro Estatal de Emisiones y Fuentes. Fenoles. [online]. [Accessed 7 September 2019]. Available from: <http://www.prtr-es.es/Fenoles,15658,11,2007.html>
19. ANGULO, Ivonne and MOJICA, Daniel. *DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE LAS EMISIONES DE FENOL, EN UN REACTOR ANAEROBIO DE FLUJO A PISTÓN HACIENDO USO DEL MODELO WATER9 IVONNE*. 2009.
20. BUITRÓN, Germán, MORENO, Gloria and MORENO-ANDRADE, Iván. Eliminación biológica de altas concentraciones de fenol presente en aguas residuales. *Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales: investigación, desarrollo y práctica*. 2009. Vol. 1, no. 2.
21. EPA. eCFR — Code of Federal Regulations. [online]. [Accessed 8 September 2019]. Available from: <https://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?SID=9b2ad535d533c8e67ed84ba64ff900de&mc=true&node=pt40.31.414&rgn=div5#sp40.31.414.f>
22. VILLEGAS, Laura G Cordova, MASHHADI, Neda, CHEN, Miao, MUKHERJEE,

- Debjani, TAYLOR, Keith E and BISWAS, Nihar. A Short Review of Techniques for Phenol Removal from Wastewater. *Current Pollution Reports* [online]. 2016. P. 157–167. DOI 10.1007/s40726-016-0035-3. Available from: <http://dx.doi.org/10.1007/s40726-016-0035-3>
23. HUSSAIN, Athar, DUBEY, Shashi Kant and KUMAR, Vinay. Kinetic study for aerobic treatment of phenolic wastewater. *Water Resources and Industry* [online]. 1 September 2015. Vol. 11, p. 81–90. [Accessed 8 September 2019]. DOI 10.1016/J.WRI.2015.05.002. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212371715000529#targetText=The permissible limit of phenol,IS%3A 3306-1974>.
 24. CONAMA. *RESOLUÇÃO CONAMA no 396, de 3 de abril de 2008* [online]. 2008. [Accessed 8 September 2019]. Available from: <http://pnqa.ana.gov.br/Publicacao/RESOLUÇÃO CONAMA nº 396.pdf>
 25. MINISTERIO DE AMBIENTE Y DESAROLLO SOSTENIBLE. *Resolucion 0883 de 2018* [online]. 2018. [Accessed 8 September 2019]. Available from: <http://www.minambiente.gov.co/images/normativa/app/resoluciones/18-res 883 de 2018.pdf>
 26. MINISTERIO DE AMBIENTE Y DESAROLLO SOSTENIBLE. *Resolucion 631 de 2015* [online]. [Accessed 8 September 2019]. Available from: https://docs.supersalud.gov.co/PortalWeb/Juridica/OtraNormativa/R_MADS_0631_2015.pdf
 27. MINISTERIO DO MEIO AMBIENTE. *RESOLUÇÃO No 430, DE 13 DE MAIO DE 2011* [online]. 2011. [Accessed 8 September 2019]. Available from: http://www2.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol_lanceflue_30e31mar11.pdf
 28. GLASSMEYER, Susan T., FURLONG, Edward T., KOLPIN, Dana W., CAHILL, Jeffery D., ZAUGG, Steven D., WERNER, Stephen L., MEYER, Michael T. and KRYAK, David D. Transport of chemical and microbial compounds from known wastewater discharges: Potential for use as indicators of human fecal contamination. *Environmental Science and Technology*. 2005. Vol. 39, no. 14, p. 5157–5169. DOI 10.1021/es048120k.
 29. KOLPIN, Dana W., FURLONG, Edward T., MEYER, Michael T., THURMAN, E. Michael, ZAUGG, Steven D., BARBER, Larry B. and BUXTON, Herbert T. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance. *Environmental Science and Technology*. 2002. Vol. 36, no. 6, p. 1202–1211. DOI 10.1021/es011055j.
 30. SODRÉ, Fernando F., LOCATELLI, Marco Antonio F. and JARDIM, Wilson F. Occurrence of emerging contaminants in Brazilian drinking waters: A sewage-to-tap issue. *Water, Air, and Soil Pollution*. 2010. Vol. 206, no. 1–4, p. 57–67. DOI 10.1007/s11270-009-0086-9.
 31. FERREIRA, Isabella, MAYNARD, Nascimento, CAVALCANTI, Eliane Bezerra, SILVA, Limeira, ARANTES, Eláine, MARTINS, Jardim, FAUSTINO, Maria Aparecida, BARROS, Marcelo Lima De, CARDOSO, Eni and MARQUES, Maria Nogueira. Toxic / Hazardous Substances and Environmental Engineering Assessing the presence of endocrine disruptors and markers of anthropogenic activity in a water supply system in northeastern Brazil. *Journal of Environmental Science and Health*,

- Part A* [online]. 2019. Vol. 54, no. 9, p. 891–898.
DOI 10.1080/10934529.2019.1606574. Available from:
<https://doi.org/10.1080/10934529.2019.1606574>
32. IBGE. *Pesquisa Nacional de Saneamento Básico* [online]. 2008. Available from:
<https://www.ibge.gov.br/estatisticas/multidominio/meio-ambiente/9073-pesquisa-nacional-de-saneamento-basico.html?=&t=conceitos-e-metodos>
 33. RED MADRILEÑA DE TRATAMIENTOS AVANZADOS PARA AGUAS RESIDUALES. Importancia medioambiental y necesidad de tratamiento de los clorofenoles | El Agua. [online]. 2014. [Accessed 1 September 2019]. Available from:
<https://www.madrimasd.org/blogs/remtavares/2014/12/16/132077>
 34. OJEDA, Mariano. *UF1667 - Tratamiento de agua potable - Mariano Ojeda Guzzini - Google Libros* [online]. [no date]. [Accessed 8 September 2019]. Available from:
https://books.google.com.br/books?id=s8ZWDwAAQBAJ&pg=PA278&lpg=PA278&dq=clorofenoles+definicion+agua&source=bl&ots=ODbF1cDpo9&sig=ACfU3U1mo7xb3zAWKEIH8y_1hGHIhd8zLw&hl=es-419&sa=X&ved=2ahUKEwiJ472hy8HkAhUOLLkGHWdPAT4Q6AEwB3oECAkQAQ#v=onepage&q=clorofenole
 35. EPA. *Drinking Water Standards and Health Advisories* [online]. 2018. [Accessed 8 September 2019]. Available from:
<https://www.epa.gov/sites/production/files/2018-03/documents/dwtable2018.pdf>
 36. VOROB, T V, TERLETSKAYA, A V and KUSHCHEVSKAYA, N F. Standardized and Unified Methods for Determining Phenols in Natural and Drinking Waters and Main Trends of Their. . 2007. No. August. DOI 10.3103/S1063455X07040030.
 37. MINISTERIO DE AMBIENTE. *Estandares Nacionales de Calidad ambiental para Agua* [online]. 2008. [Accessed 8 September 2019]. Available from:
http://www.minam.gob.pe/calidadambiental/wp-content/uploads/sites/22/2013/10/ds_002_2008_eca_agua.pdf
 38. RODRÍGUEZ, I., TURNES, M.I., MEJUTO, M.C. and CELA, R. Determination of chlorophenols at the sub-ppb level in tap water using derivatization, solid-phase extraction and gas chromatography with plasma atomic emission detection. *Journal of Chromatography A* [online]. January 1996. Vol. 721, no. 2, p. 297–304. [Accessed 8 September 2019]. DOI 10.1016/0021-9673(95)00795-4. Available from:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0021967395007954>
 39. GUTIERREZ, Juan Pablo. *DISEÑO DE UN PROCESO PARA LA RECUPERACIÓN Y DEGRADACIÓN DE FENOL DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES*. Universidad Nacional de Colombia, 2007.
 40. CASTILLO RODRÍGUEZ, F and RUIZ, Roldán M. *Biotecnología ambiental* [online]. 2005. Available from:
books.google.com.br/books?id=19ffPAm3E3kC&pg=PA366&dq=biorremediación&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwi-mKvzhPvhAhWIFbkGHUZOD2gQ6AEIKTAA#v=onepage&q=biorremediación&f=false
 41. PINHEIRO, Zuleika, RODRIGUES, Kelly, PESSOA-WANDERLEY, Carlos, DOS SANTOS, Rinaldo and MARINHO, Gloria. Remoção biológica de fenol por uso de

- reator contínuo com inóculo de *Aspergillus niger*. *Eng. Sanitaria ambiental* [online]. 2010. [Accessed 15 September 2019]. Available from: <http://www.scielo.br/pdf/esa/v15n1/v15n1a06.pdf>
42. ARAÚJO, Karla Santos de, ANTONELLI, Raissa, GAYDECZKA, Beatriz, GRANATO, Ana Claudia and MALPASS, Geoffroy Roger Pointer. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. *Revista Ambiente e Agua*. 2014. Vol. 9, no. 3, p. 445–458. DOI 10.4136/1980-993X.
 43. GONZALEZ REVUELTA, Daniel. *Recuperación de butanol de mezclas acuosas ABE mediante pervaporación utilizando membranas de PEBA* [online]. [no date]. [Accessed 24 September 2019]. Available from: <https://pdfs.semanticscholar.org/53c3/3c4f9431bc877ed47c27d6e5a57f9035f0ec.pdf>
 44. CAZARES KAREM. *Recuperación de compuestos fenólicos mediante membranas de Nanofiltración. Efecto de la conductividad y la materia orgánica* [online]. 2016. [Accessed 12 September 2019]. Available from: https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/74655/TFM_KAREM_CAZARES_FINAL_14733578339324580942034269158769.pdf?sequence=2
 45. CHILE, Fundacion. Tecnologias de membrana nanofiltracion. [online]. [Accessed 12 September 2019]. Available from: http://metadatos.mma.gob.cl/sinia/articles-49990_23.pdf
 46. IREZABAL, Maria Luisa. Filtracion por membrana. [online]. [Accessed 27 September 2019]. Available from: http://sgpwe.izt.uam.mx/files/users/uami/mlci/filtracion_por_membrana.pdf
 47. JIRÓN GARCÍA, Eddy Gabriel Guzmán Ramírez, YOSELLYN, HERNÁNDEZ SOLÍS, Verónica and BERMÚDEZ RODRÍGUEZ, Mary Cruz. Vista de Extracción de fenol de aguas de residuo utilizando aceite de canola como disolvente orgánico en un proceso de membrana líquida. 2019 [online]. [Accessed 7 July 2020]. Available from: <https://revistas.ucr.ac.cr/index.php/ingenieria/article/view/34165/36152>
 48. CARDENAS, Antonio. Emulsiones multiples. [online]. [Accessed 27 September 2019]. Available from: <http://webdelprofesor.ula.ve/ingenieria/antonio/emulsiones multiples>
 49. VIZCARRA VALENCIA, Claudia Alexandra. *Application of activated carbon and other carbonaceous material in the treatment of agricultural wastewater*. Pontificia Universidade Catolica do Rio de Janeiro, 2007.
 50. DIAZ DE LEON GARZA, Maria de la Luz. *DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES ÓPTIMAS PARA LA PRODUCCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO GRANULAR A PARTIR DE RESIDUOS DE CAFÉ PARA LA ELIMINACIÓN DE FENOL EN SOLUCIÓN ACUOSA*. Universidad Autonoma de Nuevo Leon, 2014.
 51. ADAMSON, Arthur W. *Química física* [online]. 1979. [Accessed 18 November 2020]. ISBN 8429170197, 9788429170191. Available from: https://books.google.com.py/books?id=Kco5E-Ls1b4C&printsec=frontcover&hl=es&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q=adsorcion&f=false
 52. FLORENCE, A. T. (Alexander Taylor), ATTWOOD, D. and ROTHSCHILD, Zuleika.

Princípios físico-químicos em farmácia [online]. EDUSP, 2003.
[Accessed 15 September 2019]. ISBN 9788531401602. Available from:
https://books.google.com.br/books?id=fZKR_aGAEAoC&pg=PA301&dq=adsorção+físico+química&hl=es-419&sa=X&ved=0ahUKEwi-2-PrxdPkAhVUHrkGHQeTAdcQ6AEIOjAC#v=onepage&q=adsorção+físico+química&f=false

53. FERREIRA DO NASCIMENTO, Ronaldo, ALVES DE LIMA, Ari Clecius, VIDAL BASTOS, Carla, DE QUADROS MELO, Diego and CABRAL SANTIAGO, Giselle. *Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza : Imprensa Universitaria, 2014. ISBN 978-85-7485-186-0.
54. SHAW, Duncan. *Físico-química de superfícies e colóides*. Sao Paulo : Edgar Blucher, 1975.
55. BARROW, Gordon. *Físico-química* [online]. Reverte, 2000.
[Accessed 15 September 2019]. Available from:
<https://books.google.com.br/books?id=adIF3yYIoOIC&pg=PA859&dq=adsorção+físico+química&hl=es-419&sa=X&ved=0ahUKEwi-2-PrxdPkAhVUHrkGHQeTAdcQ6AEIKTAA#v=onepage&q=adsorção+físico+química&f=false>
56. MOJIRI, Amin, ZHOU, John L., ROBINSON, Brett, OHASHI, Akiyoshi, OZAKI, Noriatsu, KINDAICHI, Tomonori, FARRAJI, Hossein and VAKILI, Mohammadtaghi. Pesticides in aquatic environments and their removal by adsorption methods. *Chemosphere* [online]. 2020. Vol. 253, p. 126646.
DOI 10.1016/j.chemosphere.2020.126646. Available from:
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126646>
57. BHATNAGAR, Amit, SILLANPÄÄ, Mika and WITEK-KROWIAK, Anna. Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification - A review. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2015. Vol. 270, p. 244–271.
DOI 10.1016/j.cej.2015.01.135. Available from:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.135>
58. CHAKRABORTY, Rupa, ASTHANA, Anupama, SINGH, Ajaya Kumar, JAIN, Bhawana and SUSAN, Abu Bin Hasan. Adsorption of heavy metal ions by various low-cost adsorbents: a review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* [online]. 2020. Vol. 00, no. 00, p. 1–38.
DOI 10.1080/03067319.2020.1722811. Available from:
<https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1722811>
59. NAYAK, A. and BHUSHAN, Brij. An overview of the recent trends on the waste valorization techniques for food wastes. *Journal of Environmental Management* [online]. 2019. Vol. 233, no. July 2018, p. 352–370.
DOI 10.1016/j.jenvman.2018.12.041. Available from:
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.12.041>
60. TONG, Yiran, MCNAMARA, Patrick J. and MAYER, Brooke K. Adsorption of organic micropollutants onto biochar: A review of relevant kinetics, mechanisms and equilibrium. *Environmental Science: Water Research and Technology*. 2019. Vol. 5, no. 5, p. 821–838. DOI 10.1039/c8ew00938d.
61. DĄBROWSKI, A., PODKOŚCIELNY, P., HUBICKI, Z. and BARCZAK, M.

Adsorption of phenolic compounds by activated carbon - A critical review.
Chemosphere. 2005. Vol. 58, no. 8, p. 1049–1070.
DOI 10.1016/j.chemosphere.2004.09.067.

62. GARCÍA, Vanessa and MORENO, Juan Carlos. Caracterización superficial en fase gas y líquida de carbones activados Superficial Characterization in Gas and Liquid Phase of. . 2007.
63. ESCALANTE REBOLLEDO, Ariadna, PÉREZ LÓPEZ, Guadalupe, HIDALGO MORENO, Claudia, LÓPEZ COLLADO, Jorge, CAMPO ALVES, Julio, VALTIERRA PACHECO, Esteban, ETCHEVERS BARRA, Jorge D., ESCALANTE REBOLLEDO, Ariadna, PÉREZ LÓPEZ, Guadalupe, HIDALGO MORENO, Claudia, LÓPEZ COLLADO, Jorge, CAMPO ALVES, Julio, VALTIERRA PACHECO, Esteban and ETCHEVERS BARRA, Jorge D. Biocarbón (biochar) I: Naturaleza, historia, fabricación y uso en el suelo. *Terra Latinoamericana* [online]. 2016. Vol. 34, no. 3, p. 367–382. [Accessed 19 September 2019]. Available from: http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0187-57792016000300367&lng=es&nrm=iso&tlng=es
64. KWON, Gihoon, BHATNAGAR, Amit, WANG, Hailong, KWON, Eilhann E. and SONG, Hocheol. A review of recent advancements in utilization of biomass and industrial wastes into engineered biochar. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2020. Vol. 400, no. June, p. 123242. DOI 10.1016/j.jhazmat.2020.123242. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123242>
65. PNUMA. *La Solucion Natural - papel de los ecosistemas en la mitigacion del cambio climatico* [online]. 2013. [Accessed 18 September 2019]. Available from: <https://books.google.com.br/books?id=q4MgADuA3i8C&pg=PA41&dq=biocarbon&hl=es-419&sa=X&ved=0ahUKEwigsato49vkaHw1HLkGHXwSDccQ6AEILDAA#v=onepage&q=biocarbon&f=false>
66. MOTA, F. A. S., VIEGAS, R. A., LIMA, A. A. S., SANTOS, F. F. P. and CASELLI, F. T. R. PIRÓLISE DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA: UMA REVISÃO. *Revista Gestão Inovação e Tecnologias*. 3 December 2015. Vol. 5, no. 4, p. 2511–2525. DOI 10.7198/s2237-0722201500040003.
67. ROCHA, J D, MESA PÉREZ, J M and CORTEZ, L A B. *Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa* [online]. [no date]. [Accessed 19 April 2020]. Available from: www.bioware.com.br,
68. ELIZA, Gláucia, VIEIRA, Gama, PEREIRA NUNES, Abimael, TEIXEIRA, Luana Fagundes, GRACIELLY, Aymara and COLEN, Nogueira. *Biomassa: uma visão dos processos de pirólise*. [no date].
69. WONG-PAZ, Jorge, GUYOT, Sylvain, RODRIGUEZ, Raul, GUTIERREZ, Gerardo, CONTRERAS-ESQUIVEL, Juan, SAUCEDO-CASTAÑEDA, Gerardo and AGUILAR, Cristobal. Alternativas Actuales para el Manejo Sustentable de los Residuos de la Industria del Café en México. *Acta Química Mexicana*. 2013. Vol. 5, p. 33–40.
70. KAZA, Silpa;, YAO, Lisa C.; BHADA-TATA, Perinaz; and VAN WOERDEN, Frank. *What a Waste 2.0 : A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050*. 2018.

71. KUMAR, Mohit, SHUKLA, Sushil Kumar, UPADHYAY, S. N. and MISHRA, P. K. Analysis of thermal degradation of banana (*Musa balbisiana*) trunk biomass waste using iso-conversional models. *Bioresource Technology* [online]. 2020. Vol. 310, no. February, p. 123393. DOI 10.1016/j.biortech.2020.123393. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123393>
72. LAPO, Byron, BOU, Jordi J., HOYO, Javier, CARRILLO, Manuel, PEÑA, Karina, TZANOV, Tzanko and SASTRE, Ana María. A potential lignocellulosic biomass based on banana waste for critical rare earths recovery from aqueous solutions. *Environmental Pollution*. 2020. Vol. 264. DOI 10.1016/j.envpol.2020.114409.
73. AGRICULTURE, United States Department of. *Coffee: World Markets and Trade* [online]. [no date]. [Accessed 21 July 2020]. Available from: <https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/coffee.pdf>
74. WONG, Syieluing, GHAFAR, Nawal Abd, NGADI, Norzita, RAZMI, Fatin Amirah, INUWA, Ibrahim Mohammed, MAT, Ramli and AMIN, Nor Aishah Saidina. Effective removal of anionic textile dyes using adsorbent synthesized from coffee waste. *Scientific Reports*. 2020. Vol. 10, no. 1, p. 1–13. DOI 10.1038/s41598-020-60021-6.
75. CALVERT, Ken C. *Review of coffee wastewater characteristics and approaches to treatment Sustainable Conservation Agriculture View project Chapter 2 Microbiology of coffee processing View project* [online]. 2010. [Accessed 21 July 2020]. Available from: <https://www.researchgate.net/publication/238084098>
76. ECHEVERRIA, M.C. and NUTI, M. Valorisation of the Residues of Coffee Agro-industry: Perspectives and Limitations. *The Open Waste Management Journal*. 2017. Vol. 10, no. 1, p. 13–22. DOI 10.2174/1876400201710010013.
77. MUSSATTO, Solange I., MACHADO, Ercília M.S., MARTINS, Silvia and TEIXEIRA, J. A. Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues. *Food and Bioprocess Technology*. 2011. Vol. 4, no. 5, p. 661–672. DOI 10.1007/s11947-011-0565-z.
78. BATTISTA, Federico, FINO, Debora and MANCINI, Giuseppe. Optimization of biogas production from coffee production waste. *Bioresource Technology* [online]. 1 January 2016. Vol. 200, p. 884–890. [Accessed 21 July 2020]. DOI 10.1016/j.biortech.2015.11.020. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852415015461>
79. PANAMA, Instituto de nutricion de centro america y. *Pulpa de cafe*. [no date]. ISBN 088936172X.
80. FAOSTAT. Crops production/ Banana. [online]. 2019. [Accessed 29 September 2019]. Available from: <http://www.fao.org/faostat/en/?#compare>
81. MARTÍNEZ-CARDOZO, César, CAYÓN-SALINAS, Gerardo and LIGARRETO-MORENO, Gustavo. Composición química y distribución de materia seca del fruto en genotipos de plátano y banano. *Corpoica Cienc Tecnol Agropecuaria* [online]. 2016. [Accessed 29 September 2019]. Available from: <http://www.scielo.org.co/pdf/ccta/v17n2/v17n2a06.pdf>
82. RAHDAR, Somayeh, AHAMADABADI, Morteza, KHAKSEFIDI, Razieh, SAEIDI, Mehdi, NAROOIE, Mohammad Reza, SALIMI, Arsalan and BIGLARI, Hamed. Journal of Global Pharma Technology Evaluation of Phenol Removal from Aqueous

Solution by Banana Leaf Ash. *Journal of Global Pharma Technology*. 2017. P. 1–9.

83. GRANDA R. DIANA M, MEJÍA G. AMANDA I and JIMÉNEZ T. GLORIA A. UTILIZACIÓN DE RESIDUOS DE PLÁTANO PARA LA PRODUCCIÓN DE METABOLITOS SECUNDARIOS POR FERMENTACIÓN EN ESTADO SÓLIDO CON EL HONGO *Lentinus crinitus*. *REVISTA DE LA FACULTAD DE QUÍMICA FARMACÉUTICA* [online]. 2005. P. 13–20. [Accessed 29 September 2019]. Available from: <http://www.scielo.org.co/pdf/vitae/v12n2/v12n2a02.pdf>
84. MORENO-PIRAJÁN, Juan Carlos, GIRALDO, Liliana and GONZALEZ, Juan Felipe. Acuosas Empleando Monolitos De Isotermas Y Cinéticas De Adsorción. *Afinidad LXViii*. 2011. P. 290–295.
85. SHEN, Yafei. Rice Husk-Derived Activated Carbons for Adsorption of Phenolic Compounds in Water. *Global Challenges*. 2018. Vol. 2, no. 12, p. 1800043. DOI 10.1002/gch2.201800043.
86. LEE, Chang-gu, HONG, Seung-hee and HONG, Seong-gu. Production of Biochar from Food Waste and its Application for Phenol Removal from Aqueous Solution. . 2019.
87. SILVA, Thiago, BARBOSA, Celmy, GAMA, Brigida, NASCIMENTO, Grazielle and DUARTE, Marta. Agregação de valor à resíduo agroindustrial: Remoção de fenol utilizando adsorvente preparado a partir de casca de amendoim. *Revista Materia*. 2018. Vol. 23, no. 1. DOI 10.1590/s1517-707620170001.0283.
88. HWANG, Hyewon, SAHIN, Olga and CHOI, Joon Weon. Manufacturing a super-active carbon using fast pyrolysis char from biomass and correlation study on structural features and phenol adsorption †. . 2017. DOI 10.1039/c7ra06910c.
89. UBA ZANGO, Zakariyya, SORAYA SAMBUDI, Nonni, JUMBRI, Khairulazhar, RAMLI, Anita, HANA HANIF ABU BAKAR, Noor, SAAD, Bahruddin, NUR, Muhammad, ROZAINI, Hafiz, AHMAD ISIYAKA, Hamza, MOHAMMED OSMAN, Abubaker and SULIEMAN, Abdelmoneim. An Overview and Evaluation of Highly Porous Adsorbent Materials for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Phenols Removal from Wastewater. [online]. DOI 10.3390/w12102921. Available from: www.mdpi.com/journal/water
90. MOHAMMED, Noura A.S., ABU-ZURAYK, Rund A., HAMADNEH, Imad and AL-DUJAILI, Ammar H. Phenol adsorption on biochar prepared from the pine fruit shells: Equilibrium, kinetic and thermodynamics studies. *Journal of Environmental Management*. 2018. Vol. 226, no. July, p. 377–385. DOI 10.1016/j.jenvman.2018.08.033.
91. GERMAIN, Tossou, LYNDIA, Ekou and TCHIRIOUA, Ekou. Adsorption of Phenol on Carbon Based on Cactus and Banana Peel. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences* [online]. 2019. Vol. 13, no. 1, p. 64–70. [Accessed 20 November 2020]. DOI 10.22587/ajbas.2019.13.1.8. Available from: www.ajbasweb.com
92. HANANDEH, Ali El, ALBALASMEH, Ammar, GHARAIBEH, Mamoun and ALAJLOUNI, Mohammad. Modification of biochar prepared from olive oil processing waste to enhance phenol removal from synthetic and olive mill wastewater. [online]. 2020. DOI 10.1080/01496395.2020.1794897. Available from: <https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1794897>

93. FIOL, Núria, ESCUDERO, Carlos and VILLAESCUSA, Isabel. Re-use of exhausted ground coffee waste for Cr(VI) sorption. *Separation Science and Technology*. 2008. Vol. 43, no. 3, p. 582–596. DOI 10.1080/01496390701812418.
94. AGUILAR, Dora Luz Gómez, MIRANDA, Juan Pablo Rodríguez, MUÑOZ, Javier Andrés Esteban and JHON FREDY BETANCUR, P. Coffee pulp: A sustainable alternative removal of Cr (VI) in wastewaters. *Processes*. 2019. Vol. 7, no. 7. DOI 10.3390/pr7070403.
95. FOSSO-KANKEU, E., WEIDEMAN, R., MOYAKHE, D., WAANDERS, F. B., LE ROUX, M. and CAMPBELL, Q. P. Hydrothermal preparation of biochar from spent coffee grounds, and its application for the removal of cadmium from coal tailings leachate. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 2019. Vol. 119, no. 7, p. 607–612. DOI 10.17159/2411-9717/449/2019.
96. HUONG, Tran Thi Thu, VAN HOANG, Nguyen, NGOC TOAN, Vu, TONG, Nguyen Xuan, QUAN, Tran Anh and THU, Vu Kim. Initial Results of Using Biochar Derived from Spent Coffee Grounds to Remove Pollutants from Livestock Wastewater in Vietnam. In : *Lecture Notes in Civil Engineering*. Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, 2021. p. 305–325.
97. SHIN, Hyuna, TIWARI, Diwakar and KIM, Dong Jin. Phosphate adsorption/desorption kinetics and P bioavailability of Mg-biochar from ground coffee waste. *Journal of Water Process Engineering*. 1 October 2020. Vol. 37. DOI 10.1016/j.jwpe.2020.101484.
98. GUIMARÃES, Tiago, DE OLIVEIRA, André Fernando, LOPES, Renata Pereira and DE CARVALHO TEIXEIRA, Ana Paula. Biochars obtained from arabica coffee husks by a pyrolysis process: Characterization and application in Fe(ii) removal in aqueous systems. *New Journal of Chemistry*. 28 February 2020. Vol. 44, no. 8, p. 3310–3322. DOI 10.1039/c9nj04144c.
99. RATNADEWI, Anak Agung Istri, MASRUROH, Handariatul, SUWARDIYANTO and SANTOSO, Agung Budi. Application of coffee peel waste as raw material for. *Coffee Science*. 2019. P. 446–454.
100. KRISHNI, R R, FOO, K Y and HAMEED, B H. Adsorptive removal of methylene blue using the natural adsorbent-banana leaves. *Desalination and Water Treatment*. 2014. Vol. 52, no. 31–33, p. 6104–6112. DOI 10.1080/19443994.2013.815687.
101. SAYADI, S., OUAZZANI, N., ACHAK, M., HAFIDI, A. and MANDI, L. Low cost biosorbent “banana peel” for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*. 2008. Vol. 166, no. 1, p. 117–125. DOI 10.1016/j.jhazmat.2008.11.036.
102. ZHANG, Ping, O’CONNOR, David, WANG, Yinan, JIANG, Lin, XIA, Tianxiang, WANG, Liuwei, TSANG, Daniel C.W., OK, Yong Sik and HOU, Deyi. A green biochar/iron oxide composite for methylene blue removal. *Journal of Hazardous Materials*. 2020. Vol. 384, no. September 2019. DOI 10.1016/j.jhazmat.2019.121286.
103. AMIN, M. T., ALAZBA, A. A. and SHAFIQ, M. Comparative study for adsorption of methylene blue dye on biochar derived from orange peel and banana biomass in aqueous solutions. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2019. Vol. 191, no. 12. DOI 10.1007/s10661-019-7915-0.

104. XU, Shuang, YU, Weiguang, LIU, Sen, XU, Congying, LI, Jihui and ZHANG, Yucang. Adsorption of hexavalent chromium using banana pseudostem biochar and its mechanism. *Sustainability (Switzerland)*. 2018. Vol. 10, no. 11. DOI 10.3390/su10114250.
105. GURAV, Ranjit, BHATIA, Shashi Kant, CHOI, Tae-Rim, PARK, Ye-Lim, PARK, Jun-Young, HAN, Yeong-Hoon, VYAVAHARE, Govind, JADHAV, Jyoti, SONG, Hun-Suk, YANG, Peizhou, YOON, Jeong-Jun, BHATNAGAR, Amit, CHOI, Yong-Keun and YANG, Yung-Hun. Treatment of furazolidone contaminated water using banana pseudostem biochar engineered with facile synthesized magnetic nanocomposites. *Bioresource Technology* [online]. 2019. Vol. 297, no. September 2019, p. 122472. DOI 10.1016/j.biortech.2019.122472. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S096085241931702X>
106. KADHIM, Abd Jawad and SALMAN, Jasim M. study using response surface methodolog Adsorption of pesticides onto a banana leaf activated carbon : Optimization study using response surface methodology : تسار د ةيئحب دامتعأب تايجمارب : قسارد ةيئحب ما صاصت تادييملا مادختسأب لا نوبرك طشنملا فايلا راجشا زوملا . *Journal of Al-Nisour university College*. 2017. Vol. 1, no. January.
107. CHAITHRA, P and J, Bhat Ishwara. Nature and adsorption capacity of banana leaf rim carbon. *Global NEST Journal*. 2018. Vol. 19.
108. OZBAY, Nurgul, YARGIC, Adife Seyda, YARBAY SAHIN, Rahmiye Zerrin and YAMAN, Elif. Valorization of banana peel waste via in-situ catalytic pyrolysis using Al-Modified SBA-15. *Renewable Energy* [online]. 2019. Vol. 140, p. 633–646. DOI 10.1016/j.renene.2019.03.071. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.03.071>
109. MOREIRA, Sarah de Abreu. Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo. . 2008. P. 133.
110. C., Juan, GIRALDO, Liliana, GARCÍA, Andrés A., GARCÍA, César and MORENO, Juan C. OXIDACIÓN DE UN CARBÓN ACTIVADO COMERCIAL Y CARACTERIZACIÓN DEL CONTENIDO DE GRUPOS ÁCIDOS SUPERFICIALES. *Revista Colombiana de Química* [online]. 2008. Vol. 37, no. 1, p. 55–65. [Accessed 19 September 2019]. Available from: http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0120-28042008000100005&lng=en&nrm=iso&tlng=es
111. O, Nelson, GUZMÁN, Martha Y and DÍAZ, José de J. *GRUPOS SUPERFICIALES EN MATERIALES CARBONOSOS. CARACTERIZACIÓN POR DIFERENTES TÉCNICAS* [online]. Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Química, 2007. [Accessed 19 September 2019]. Available from: http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0120-28042007000100009&lng=en&nrm=iso&tlng=es
112. CENTRO DE INNOVACION CIENTIFICA AMAZONICA. PRODUCCIÓN Y UTILIZACIÓN DE BIOCARBÓN. [online]. 2018. [Accessed 25 September 2019]. Available from: http://cincia.wfu.edu/wp-content/uploads/Nota-Técnica_Biochar-1.pdf
113. PAOLA RODRÍGUEZ ESTUPIÑAN, LILIANA GIRALDO and JUAN CARLOS MORENO-PIRAJÁN. Modificación de la química superficial de carbones activados. Efecto de la oxidación con soluciones de HNO₃ y H₂O₂ sobre la remoción de

- Cadmio (II) en solución acuosa. *Afinidad* [online]. 2014. P. 49–56. [Accessed 19 September 2019]. Available from: <https://core.ac.uk/download/pdf/39152369.pdf>
114. OLIVEIRA, Leandro S and FRANCA, Adriana S. Conventional and non-conventional thermal processing for the production of activated carbons from agro-industrial wastes. In : . 2011.
 115. FEAM. Aproveitamento energético de resíduos sólidos urbanos: guia de orientações para governos municipais de Minas Gerais. . 2012. P. 163.
 116. WEBER, Walter J. and BORCHARDT, Jack A. *Control de la calidad del agua : procesos fisicoquímicos* [online]. Reverté, 1979. [Accessed 17 September 2019]. ISBN 9788429175226. Available from: <https://books.google.com.br/books?id=TLpzh5HQYvgC&pg=PA218&dq=isoterma+de+langmuir&hl=es-419&sa=X&ved=0ahUKEwiI6bOgtNbkAhXqKrkGHfy7DEMq6AEIMDAB#v=onepage&q=isoterma+de+langmuir&f=false>
 117. WANG, Jianlong and GUO, Xuan. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere* [online]. 2020. Vol. 258, p. 127279. DOI 10.1016/j.chemosphere.2020.127279. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>
 118. CASTILLO, Fredy Colpas, VASQUEZ, Yelitza, PABLO, Campus De San and PURO, Quimico. De Carbón Xantado Adsorption Capacity of Lead With. *Revista U.D.C.A Actualidad & Divulgación Científica*. 2017. P. 425–433.
 119. FOO, K. Y. and HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal* [online]. 1 January 2010. Vol. 156, no. 1, p. 2–10. [Accessed 14 January 2021]. DOI 10.1016/j.cej.2009.09.013. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894709006147>
 120. SUBRAMANYAM, B and ASHUTOSH, D. Adsorption Isotherm Modeling of Phenol Onto Natural soils-Applicability of Various Isotherm Models. *Int. J. Environ. Res.* 2012. Vol. 6, no. 1, p. 265–276.
 121. JEIRANI, Zahra, NIU, Catherine Hui and SOLTAN, Jafar. Adsorption of emerging pollutants on activated carbon. *Reviews in Chemical Engineering*. 2017. Vol. 33, no. 5, p. 491–522. DOI 10.1515/revce-2016-0027.
 122. BRUNAUER, Stephen, EMMETT, P. H. and TELLER, Edward. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 1 February 1938. Vol. 60, no. 2, p. 309–319. [Accessed 15 June 2021]. DOI 10.1021/ja01269a023. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01269a023>
 123. ESCOBAR, Gino Picasso. Modificación Ácida Del Carbón Activado Y La Influencia Del Grupo Sustituyente En La Adsorción De Compuestos Fenólicos. *Revista de la Sociedad Química del Perú*. 2016. Vol. 82, no. 3, p. 339–351.
 124. RODRÍGUEZ, Mónica Hernández and CALVIS, Alexis Otero. Características fisicoquímicas del carbón activado de conchas de coco Physiochemical Characteristic of Activated Carbon of Coconut Shell Resumen Introducción. *Revista Cubana Química*. 2017. Vol. 29, no. 1, p. 26–38.

125. PEREIRA, Amanda Raimundi, SOARES, Liniane Catone, TEODORO, Filipe Simões, COTA, Megg Madonyk, FERREIRA, Gabriel Max Dias, SAVEDRA, Ranylson Marcello Leal, SIQUEIRA, Melissa Fabiola, MARTINEUAU-CORCO, Charlotte, SILVA, Mendes Luis da, DAMIEN, Prim and ALVES, Leandro Vinicius Gurgel. Aminated cellulose as a versatile adsorbent for batch removal of As(V) and Cu(II) from mono- and multicomponent aqueous solutions _ Enhanced Reader.pdf. *Journal of Colloid and interface science*. 2020.
126. SANTOS, Carolina Monteiro, DE OLIVEIRA, Leandro Soares, ALVES ROCHA, Elém Patrícia and FRANCA, Adriana Silva. Thermal conversion of defective coffee beans for energy purposes: Characterization and kinetic modeling. *Renewable Energy*. 2020. Vol. 147, p. 1275–1291. DOI 10.1016/j.renene.2019.09.052.
127. RAMBO, M. K.D., SCHMIDT, F. L. and FERREIRA, M. M.C. Analysis of the lignocellulosic components of biomass residues for biorefinery opportunities. *Talanta*. 2015. Vol. 144, p. 696–703. DOI 10.1016/j.talanta.2015.06.045.
128. KIM, Daegi, LEE, Kwanyong, BAE, Daeun and PARK, Ki Young. Characterizations of biochar from hydrothermal carbonization of exhausted coffee residue. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2017. Vol. 19, no. 3, p. 1036–1043. DOI 10.1007/s10163-016-0572-2.
129. VEIGA, Tais Regina Lima Abreu, LIMA, José Tarcísio, DESSIMONI, Anelise Lima de Abreu, PEGO, Matheus Felipe Freire, SOARES, Jenaina Ribeiro and TRUGILHO, Paulo Fernando. Caracterização de diferentes biomassas vegetais para produção de biocarvões. *Cerne*. 2017. Vol. 23, no. 4, p. 529–536. DOI 10.1590/01047760201723042373.
130. KUMAR, Mohit, UPADHYAY, S. N. and MISHRA, P. K. A comparative study of thermochemical characteristics of lignocellulosic biomasses. *Bioresource Technology Reports*. 2019. Vol. 8, no. April. DOI 10.1016/j.biteb.2019.100186.
131. URIEN PINEDO, Andrea. “OBTENCIÓN DE BIOCARBONES Y BIOCOMBUSTIBLES MEDIANTE PIRÓLISIS DE BIOMASA RESIDUAL.” 2013.
132. BILBA, Ketty, ARSENE, Marie Ange and OUENSANGA, Alex. Study of banana and coconut fibers. Botanical composition, thermal degradation and textural observations. *Bioresource Technology*. 2007. Vol. 98, no. 1, p. 58–68. DOI 10.1016/j.biortech.2005.11.030.
133. OLIVEIRA, L., CORDEIRO, N., EVTUGUIN, D. V., TORRES, I. C. and SILVESTRE, A. J.D. Chemical composition of different morphological parts from “Dwarf Cavendish” banana plant and their potential as a non-wood renewable source of natural products. *Industrial Crops and Products*. 2007. Vol. 26, no. 2, p. 163–172. DOI 10.1016/j.indcrop.2007.03.002.
134. JANISSEN, Brendan and HUYNH, Tien. Chemical composition and value-adding applications of coffee industry by-products: A review. *Resources, Conservation and Recycling*. 2018. Vol. 128, no. July 2017, p. 110–117. DOI 10.1016/j.resconrec.2017.10.001.
135. KEIROM OSMANY NÁJERA NAVARRO. *ESTUDO DA ADSORÇÃO DE Cd(II) E Ni(II) EM BIOCÁRVÕES PRODUZIDOS A PARTIR DE CASCA DE CAFÉ*. Ouro Preto, MG : UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO , 2021.

136. SOTOMAYOR, Francisco J, CYCHOSZ, Katie A and THOMMES, Matthias. Characterization of Micro/Mesoporous Materials by Physisorption: Concepts and Case Studies. *Acc. Mater. Surf. Res.* 2018. Vol. 3, no. 2, p. 34–50.
137. SAHOTA, Shivali, VIJAY, Virendra Kumar, SUBBARAO, P. M.V., CHANDRA, Ram, GHOSH, Pooja, SHAH, Goldy, KAPOOR, Rimika, VIJAY, Vandit, KOUTU, Vaibhav and THAKUR, Indu Shekhar. Characterization of leaf waste based biochar for cost effective hydrogen sulphide removal from biogas. *Bioresource Technology.* 1 February 2018. Vol. 250, p. 635–641. DOI 10.1016/j.biortech.2017.11.093.
138. LIU, Lanqi, DENG, Guozhi and SHI, Xianyang. Adsorption characteristics and mechanism of p-nitrophenol by pine sawdust biochar samples produced at different pyrolysis temperatures. *Scientific Reports.* 2020. Vol. 10, no. 1, p. 1–11. DOI 10.1038/s41598-020-62059-y.
139. TAM, Nguyen Thi Minh, LIU, Yun Guo, BASHIR, Hassan, ZHANG, Peng, LIU, Shao Bo, TAN, Xiaofei, DAI, Ming Yang and LI, Mei Fang. Synthesis of Porous Biochar Containing Graphitic Carbon Derived From Lignin Content of Forestry Biomass and Its Application for the Removal of Diclofenac Sodium From Aqueous Solution. *Frontiers in Chemistry.* 2020. Vol. 8, no. April. DOI 10.3389/fchem.2020.00274.
140. WANI, Insha, SHARMA, Aanchna, KUSHVAHA, Vinod, MADHUSHRI, Priyanka and PENG, Lin. Effect of pH, Volatile Content, and Pyrolysis Conditions on Surface Area and O/C and H/C Ratios of Biochar: Towards Understanding Performance of Biochar Using Simplified Approach. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste.* 2020. Vol. 24, no. 4, p. 04020048. DOI 10.1061/(asce)hz.2153-5515.0000545.
141. CHEN, Dengyu, LI, Yanjun, CEN, Kehui, LUO, Min, LI, Hongyan and LU, Bin. Pyrolysis polygeneration of poplar wood: Effect of heating rate and pyrolysis temperature. *Bioresource Technology* [online]. 2016. Vol. 218, p. 780–788. DOI 10.1016/j.biortech.2016.07.049. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.07.049>
142. ANGIN, Dilek. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake. *Bioresource Technology.* 2013. Vol. 128, p. 593–597. DOI 10.1016/j.biortech.2012.10.150.
143. WANG, Yu, HU, Yuting, ZHAO, Xu, WANG, Shenqiang and XING, Guangxi. *Comparisons of Biochar properties from wood material and crop residues at different temperatures and residence times.* 2013.
144. GONZÁLEZ, M. E., CEA, M., SANGALETTI, N., GONZÁLEZ, A., TORO, C., DIEZ, M. C., MORENO, N., QUEROL, X. and NAVIA, R. Biochar derived from agricultural and forestry residual biomass: Characterization and potential application for enzymes immobilization. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy.* 2013. Vol. 7, no. 6, p. 724–732. DOI 10.1166/jbmb.2013.1373.
145. UCHIMIYA, Minori, WARTELLE, Lynda H, KLASSON, K Thomas, FORTIER, Chanel A and LIMA, Isabel M. Influence of Pyrolysis Temperature on Biochar Property and Function as a Heavy Metal Sorbent in Soil. *J. Agric. Food Chem* [online]. 2011. Vol. 59, p. 2501–2510. DOI 10.1021/jf104206c. Available from: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
146. SINGH, Balwant, CAMPS-ARBESTAIN, Marta, LEHMANN, Johannes and CSIRO

- (AUSTRALIA). *Biochar: A Guide to Analytical Methods* [online]. 2017. ISBN 1486305105. Available from: https://books.google.co.uk/books?hl=en&lr=&id=ieRrDgAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=biochar:+a+guide+to+analytical+methods&ots=zBBO1rVDD7&sig=ysnb7inmaSDYu1EHCSbOkejehg&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false
147. PUJOL, D., LIU, C., GOMINHO, J., OLIVELLA, M. À, FIOL, N., VILLAESCUSA, I. and PEREIRA, H. The chemical composition of exhausted coffee waste. *Industrial Crops and Products* [online]. 2013. Vol. 50, p. 423–429. DOI 10.1016/j.indcrop.2013.07.056. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.07.056>
 148. DIAS, Diogenes dos Santos, FARIA, Flaviana Andrade, MATTIOLLI, Lucas, CAPELA, Marisa Veiga, CAPELA, Jorge Manuel Vieira, CRESPI, Marisa Spirandeli and RIBEIRO, Clovis Augusto. Moisture sorption of biochar from banana pseudostem fibers according to the pyrolysis temperature. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2019. Vol. 138, no. 5, p. 3825–3832. DOI 10.1007/s10973-019-08141-8. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08141-8>
 149. CHILDRES, Isaac, JAUREGUI, Luis A, PARK, Wonjun, CAO, Helin and CHEN, Yong P. RAMAN SPECTROSCOPY OF GRAPHENE AND RELATED MATERIALS. In : . [no date].
 150. TRAN, Hai Nguyen, TOMUL, Fatma, THI HOANG HA, Nguyen, NGUYEN, Dong Thanh, LIMA, Eder C., LE, Giang Truong, CHANG, Chang Tang, MASINDI, Vhahangwele and WOO, Seung Han. Innovative spherical biochar for pharmaceutical removal from water: Insight into adsorption mechanism. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2020. Vol. 394, p. 122255. DOI 10.1016/j.jhazmat.2020.122255. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122255>
 151. YANG, Fan, GAO, Yan, SUN, Lili, ZHANG, Shuaishuai, LI, Jiaojiao and ZHANG, Ying. Effective sorption of atrazine by biochar colloids and residues derived from different pyrolysis temperatures. *Environmental Science and Pollution Research*. 2018. Vol. 25, no. 19, p. 18528–18539. DOI 10.1007/s11356-018-2077-0.
 152. SUN, Tianran, LEVIN, Barnaby D.A., GUZMAN, Juan J.L., ENDERS, Akio, MULLER, David A., ANGENENT, LARGUS T. and LEHMANN, Johannes. Rapid electron transfer by the carbon matrix in natural pyrogenic carbon. *Nature Communications*. 2017. Vol. 8, p. 1–12. DOI 10.1038/ncomms14873.
 153. PRASETYA, Fandi Angga, NASRULLAH, M., NUGRAHENI, Ananda Yogi and DARMINTO. Study of Raman spectroscopy on graphene phase from heat treatment of coconut (*Cocos Nucifera*) shell. *Materials Science Forum*. 2015. Vol. 827, no. September, p. 290–293. DOI 10.4028/www.scientific.net/MSF.827.290.
 154. BAKATULA, Elisee Nsimba, RICHARD, Dominique, NECULITA, Carmen Mihaela and ZAGURY, Gerald J. Determination of point of zero charge of natural organic materials. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 1 March 2018. Vol. 25, no. 8, p. 7823–7833. [Accessed 27 December 2020]. DOI 10.1007/s11356-017-1115-7. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/s11356-017-1115-7>
 155. ZAITSEV, V. N., KOBYLINSKAYA, N. G., KOSTENKO, L. S. and GERDA, V. I. Conductometric determination of the concentration of acid centers on functionalized materials. *Journal of Analytical Chemistry*. August 2008. Vol. 63, no. 8, p. 779–786.

DOI 10.1134/S1061934808080121.

156. GUILARDUCI, Viviane Vasques da Silva, MESQUITA, João Paulo de, MARTELLI, Patrícia Benedini and GORGULHO, Honória de Fátima. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Química Nova* [online]. December 2006. Vol. 29, no. 6, p. 1226–1232. [Accessed 27 March 2020]. DOI 10.1590/S0100-40422006000600015. Available from: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422006000600015&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt
157. MORENO BARRIGA, Fabián, DÍAZ LÓPEZ, Vicente, ACOSTA MÉNDEZ, Francisco, FAZ CANO, Ángel, ZORNOZA BELMONTE, Raúl and FAZ CANO, Angel. Influencia de la temperatura y del tiempo de pirólisis en la hidrofobicidad de biocarbón obtenido a partir de purín porcino. *Anuario de Jóvenes Investigadores*. 2015. Vol. 8, no. 8, p. 18–20.
158. FIGUEROA, Danilo, MORENO, Anderson, HORMAZA, Angelina, SC, M and ASOCIADO, Profesor. *Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz*. [no date].
159. SHEN, Yafei, YAN, Zaisheng, JIANG, Helong, WANG, Changhui, XU, Huacheng and HAO, Zheng. Magnetic particles modification of coconut shell-derived activated carbon and biochar for effective removal of phenol from water. *Global Challenges* [online]. 2018. Vol. 211, no. 12, p. 962–969. DOI 10.1016/j.chemosphere.2018.08.038. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.08.038>
160. FU, Yuhong, SHEN, Yafei, ZHANG, Zhendong, GE, Xinlei and CHEN, Mindong. Activated bio-chars derived from rice husk via one- and two-step KOH-catalyzed pyrolysis for phenol adsorption. *Science of the Total Environment* [online]. 2019. Vol. 646, p. 1567–1577. DOI 10.1016/j.scitotenv.2018.07.423. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.423>
161. SOLÍS FERNÁNDEZ, Pablo. *Modificación superficial de materiales de carbono: grafito y grafeno Memoria de Tesis Doctoral*. 2011.
162. WORCH, Eckhard. Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling. [online]. 2012. [Accessed 22 July 2020]. Available from: https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=xUBhp6r6zwwC&oi=fnd&pg=PR11&dq=adsorption+kinetics+water+treatment&ots=ljyRoHZnw0&sig=-mbM8A8unFghspjbMquo6b_kiOo#v=onepage&q=adsorption+kinetics+water+treatment&f=false
163. MOHAMMED, Noura A.S., ABU-ZURAYK, Rund A., HAMADNEH, Imad and AL-DUJAILI, Ammar H. Phenol adsorption on biochar prepared from the pine fruit shells: Equilibrium, kinetic and thermodynamics studies. *Journal of Environmental Management* [online]. 2018. Vol. 226, no. July, p. 377–385. DOI 10.1016/j.jenvman.2018.08.033. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.033>
164. ZHAO, Ling, XIAO, Donglin, LIU, Yang, XU, Huacheng, NAN, Hongyan, LI, Deping, KAN, Yue and CAO, Xinde. Biochar as simultaneous shelter, adsorbent, pH buffer, and substrate of *Pseudomonas citronellolis* to promote biodegradation of high concentrations of phenol in wastewater. *Water Research* [online]. 2020. Vol. 172,

p. 115494. DOI 10.1016/j.watres.2020.115494. Available from:
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115494>

165. AGRICULTURA, Instituto interamericano de cooperacion para la. *Agricultura, urbanizacion y agua* [online]. [no date]. [Accessed 18 November 2020]. ISBN 9292481118, 9789292481117. Available from:
<https://books.google.com.br/books?id=xIXEuQ3CoPEC&pg=PT13&dq=aguas+superficiales&hl=es-419&sa=X&ved=2ahUKEwjV9NaikoztAhVBCrkGHWUnCZQQ6AEwB3oECAIQAg#v=onepage&q=aguas superficiales&f=false>
166. SECRETARIA DE INFRAESTRUTURA E MEIO AMBIENTE DO ESTADO DE SÃO PAULO. CONHEÇA OS DIFERENTES TIPOS DE ÁGUA. [online]. 2017. [Accessed 18 November 2020]. Available from:
<https://www.infraestruturameioambiente.sp.gov.br/2017/03/conheca-os-diferentes-tipos-de-agua/>
167. LÓPEZ DEL PINO, Sergio Jesús and MARTÍN CALDERÓN, Sonia. *UF1666 - Depuración de aguas residuales* [online]. 2017. [Accessed 18 November 2020]. Available from:
https://books.google.com.br/books?id=9cJWDwAAQBAJ&printsec=frontcover&dq=aguas+residuales&hl=es-419&sa=X&ved=2ahUKEwi2ofy_14ztAhVOGLkGHdJoBkgQ6AEwAnoECAAQAg#v=onepage&q=aguas residuales&f=false
168. CASTELLS, Xavier Elías. *Reciclaje de residuos industriales: Residuos solidos urbanos y fangos de depuradora* [online]. Diaz de Santos. 2012. [Accessed 18 November 2020]. Available from:
https://books.google.com.br/books?id=8yWSZEBQsXgC&dq=entalpia+de+adsorcion&source=gbs_navlinks_s
169. MORENO, Juan C and GIRALDO, Liliana. Propiedades Termodinámicas del Proceso de Adsorción de Pb²⁺ sobre Carbón Activado a Diferentes pH. *Información tecnológica* [online]. 2008. Vol. 19, no. 5, p. 61–72. [Accessed 18 November 2020]. DOI 10.4067/s0718-07642008000500008. Available from:
https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-07642008000500008&lng=es&nrm=iso&tlng=es