CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
POGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS
ENGENHARIA DE MINAS

André Ricardo Calciolari

AVALIAÇÃO DA PREPARAÇÃO DE BIOCARVÃO A PARTIR DA PIRÓLISE DA PELE PRATA DE CAFÉ E SUA VIABILIDADE NA REMOÇÃO DE ÍONS Pb^{2+} DE SOLUÇÃO AQUOSA

Araxá

2022

André Ricardo Calciolari

AVALIAÇÃO DA PREPARAÇÃO DE BIOCARVÃO A PARTIR DA PIRÓLISE DA PELE PRATA DE CAFÉ E SUA VIABILIDADE NA REMOÇÃO DE ÍONS Pb^{2+} DE SOLUÇÃO AQUOSA

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas - Mestrado Profissional - do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Minas.

Orientador: Prof. Dr. Mario Guimarães Junior

Coorientador: Prof. Dr. Natal Junio Pires

Araxá

2022

ATA DA 3ª DEFESA DE DISSERTAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS – MESTRADO PROFISSIONAL

Aos 27 (vinte e sete) dias do mês de junho do ano de 2022 (dois mil e vinte dois), às 19h30min (dezenove horas e trinta minutos), através da Plataforma Microsof TEAMS,foi instalada a Sessão Pública para a Defesa de Dissertação do Mestrando ANDRÉ RICARDO CALCIOLARI, *por meio de participação remota (Resolução CPPG 08/2020, de 09/07/2020; Resolução CEPE 09/2020, de 17/11/2020)*, sendo a banca examinadora composta pelo Prof. Dr. Mario Guimarães Junior (Presidente) – CEFET- MG, Prof. Dr. João Rodrigo Coimbra Nobre (Membro externo) – Universidade do Estado do Pará – UEPA-PA e Engª Me. Cordélia Alves Rios (Membro externo) – (SABBA – Saneamento e Meio Ambiente LTDA).

Dando início aos trabalhos o Presidente, com base no Regulamento do Programa e nas Normas que regem as Sessões de Defesa de Dissertação, concedeu ao Mestrando ***André Ricardo Calciolari***, até 40 (quarenta) minutos para a apresentaçãodo seu trabalho intitulado "AVALIAÇÃO DA PREPARAÇÃO DE BIOCARVÃO A PARTIR DA PIRÓLISE DA PELE PRATA DE CAFÉ E SUA VIABILIDADE NA REMOÇÃO DE ÍONS Pb^{+2} DE SOLUÇÃO AQUOSA", na Área de Concentração: *Engenharia de Minas* e Linha de Pesquisa *Processamento de Minério e Rejeitos*. Terminada a exposição, o Presidente da Banca examinadora passou a arguição do candidato pelos membros da banca examinadora. Dando continuidade, ainda de acordo com as normas que regem a Sessão, o Presidente solicitou aos presentes que se retirassem do recinto para que a banca examinadora procedesse a análise e decisão, anunciando, a seguir publicamente, que o Mestrando foi ***aprovado com recomendações***, por unanimidade. Para constar, foi lavrada a presente ATA que, após aprovada, vai assinada pelos membros da Banca Examinadora e pelo Mestrando.

Araxá, 27 de junho de 2022

Prof. Dr. Mario Guimarães Junior
Presidente (CEFET-MG)

João Rodrigo C. Nobre
Prof. Dr. João Rodrigo Coimbra Nobre
Membro externo (UEPA-PA)

Engª Me. Cordélia Alves Rios
Membro externo (SABBA)

Engº André Ricardo Calciolari
Discente

FICHA CATALOGRÁFICA

Calciolari, André Ricardo

C144a Avaliação da preparação de biocarvão a partir da pirólise da pele prata de café e sua viabilidade na remoção de íons Pb^{2+} de solução aquosa / André Ricardo Calciolari. – 2022.

172 f. : il.

Orientador: Mario Guimarães Junior.

Coorientador: Dr. Natal Junio Pires.

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Araxá, 2022.

Bibliografia.

1. Química ambiental – Teses. 2. Metais pesados – Teses. 3. Adsorção – Teses. 4. Pirólise – Teses. I. Guimarães Junior, Mario. II. Pires, Natal Junio. III. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. IV. Título.

CDU 54:502

Ficha elaborada pela Biblioteca – *Campus* Araxá – CEFET-MG

Bibliotecária: Márcia Martins da Silva CRB6-2578

André Ricardo Calciolari

AVALIAÇÃO DA PREPARAÇÃO DE BIOCARVÃO A PARTIR DA PIRÓLISE DA PELE PRATA DE CAFÉ E SUA VIABILIDADE NA REMOÇÃO DE ÍONS Pb^{2+} DE MEIO AQUOSO

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas – Mestrado Profissional.

Araxá, 27 de junho de 2022.

Prof. Dr. Mario Guimarães Junior
Coordenador do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas

Banca Examinadora:

Orientador: Prof. Dr. Mario Guimarães Junior
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET-MG

João Rodrigo C. Nobre

Prof. Dr. João Rodrigo Coimbra Nobre
Universidade do Estado do Pará – UEPA/PA

Cordélia Rios

Eng.ª Me. Cordélia Alves Rios
SABBA Saneamento e Meio Ambiente Ltda.

É com muita satisfação que dedico este trabalho aos meus pais, Luiz (*in memorian*) e Wilsa, pelo amor e carinho incondicional. Aos meus irmãos, Renata e Fábio, pelo incentivo, confiança e apoio em todas as etapas da minha vida. E, em especial à minha companheira de todos os momentos, Lívia, pelo amor, carinho e sabedoria dedicados ao longo dos anos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Deus por todas as oportunidades que me foram dadas na vida, por ter me abençoado com uma família que sempre esteve ao meu lado nos momentos difíceis, pelos valores e ensinamentos que nortearam o meu caminho, me fazendo evoluir como pessoa.

Aos meus irmãos Renata e Fábio, por todo amor e carinho, pelos apoios, incentivos e momentos bons proporcionados. Ao meu sobrinho, Luizinho, por sempre me lembrar o quão bom é o sorriso e o carinho de uma criança. Também agradeço em especial, aos meus pais Wilsa e Luiz, pelos exemplos e ensinamentos da vida e pelos sacrifícios enfrentados para que eu pudesse passar por mais esta etapa da minha vida. À minha companheira Lívia por todos os momentos em que esteve ao meu lado, por me ensinar os valores do amor, da família e da verdade.

Quero agradecer também aos professores Mario e Natal, meu orientador e coorientador, pelo apoio e ensinamentos ao longo da realização deste trabalho. Obrigado pela dedicação, apoio e incentivos durante esse período.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, pela oportunidade de realização deste mestrado. Agradeço também aos demais professores do PPGEMIN. Foi um prazer ser aluno de profissionais tão capacitados.

Aos responsáveis pelos Laboratórios de Química e Engenharia de Materiais do Centro Tecnológico de Minas Gerais pelas análises realizadas.

Fica registrado também meus agradecimentos ao Prof. Dr. Paulo Fernando Triguilho, responsável pelo Laboratório de Biomateriais e Energia da Biomassa da Universidade Federal de Lavras/MG, e aos seus orientados, Jonas e Nayara, por terem concedido a oportunidade de desenvolver a minha pesquisa e de trabalhar com pessoas tão dedicadas.

Ao Laboratório de Plasmas e Processos do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (LPP/ITA), em especial, ao Dr. Felipe de Souza Miranda, pelas análises espectroscópicas e de difração de raios-x.

À CAPES e ao CEFET/MG pela concessão da bolsa de estudo.

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, participaram no desenvolvimento desta pesquisa, minha gratidão.

RESUMO

O setor mineral destaca-se como uma das atividades que mais impactam o meio ambiente. Neste sentido, tem contribuído sobremaneira na geração de rejeitos e resíduos sólidos que podem conter ampla gama de metais tóxicos. Soma-se a isso, a geração de resíduos de outra natureza, oriundos de atividades agrícolas/agroindustriais que também impactam o meio ambiente quando descartados sem nenhum tratamento. Nessa perspectiva, a utilização do biocarvão vem sendo investigada como uma alternativa promissora para melhorar a qualidade da água e do solo. Suas propriedades adsortivas podem ser aperfeiçoadas por meio da otimização de suas condições de produção e/ou por ativação física ou química. No entanto, embora a ativação apresente várias vantagens, quase sempre resulta em custo elevado e geração de resíduos secundários. Esse trabalho teve como objetivo avaliar o potencial do biocarvão da pele prata de café (*coffee silverskin*) – BC, na remoção de íons Pb^{2+} em solução aquosa. O BC foi preparado em forno mufla com baixo teor de oxigênio, em cinco níveis de temperatura (338 °C, 400 °C, 550 °C, 700 °C e 768 °C) e tempos de residência (95, 120, 180, 240 e 265 min) com taxa de aquecimento de 10 °C/min. O design experimental teve origem no planejamento composto central 2^2, com 5 repetições no centro. Esse planejamento foi aplicado para investigar os efeitos das variáveis temperatura e tempo de residência sobre a capacidade de adsorção de azul de metileno (MB) e rendimento do BC. Estudos de cinética e de equilíbrio de adsorção de MB também foram realizados para se verificar o potencial adsorvente do material. O BC com o melhor desempenho foi selecionado e avaliado quanto à sua capacidade de remover íons Pb^{2+} de soluções aquosas. Este BC foi submetido a caracterizações adicionais quanto à sua área de superfície específica (Adsorção de N_2), presença de grupos funcionais de superfície (FTIR), análise elementar (CHNS-O), carga superficial (Potencial de carga zero - PCZ), estabilidade térmica (TG/DTG), estrutura química e cristalinidade (Espectroscopia Raman/DRX). Os resultados obtidos pela metodologia de superfície de resposta (MSR) revelaram que a temperatura de pirólise exerceu efeitos significativos sobre a capacidade de adsorção e rendimento do BC. A combinação dos parâmetros que mais se aproximou das condições ótimas determinadas pela MSR foi relacionada ao BC preparado a 400 °C e 120 min (BC1). Os dados cinéticos e de equilíbrio foram melhores ajustados pelos modelos de Elovich ($R^2_{(aj.)}$ = 0,998; χ^2 = 5,495) e Langmuir ($R^2_{(aj.)}$ = 0,952; χ^2 = 106,714), respectivamente, sugerindo que a quimissorção foi o mecanismo dominante e que a adsorção ocorreu em monocamada. A capacidade máxima de adsorção teórica (Q_{max}), para o BC1, de 160,08 mg/g e o valor do fator de separação (R_L), entre 0,58 e 0,03; indica que a adsorção de MB foi favorável. A quantidade de chumbo remanescente foi quantificada pela técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por microondas (MIP-OES). O BC1 apresentou eficiência de 93,0% na remoção de íons Pb^{2+} da solução supracitada. Ensaios adicionais mostraram que a amostra BC7, pirolisada a 550 °C por 95 min, removeu até 96,6% de íons Pb^{2+} da mesma solução, mostrando um excelente ajuste e confiabilidade dos resultados. Portanto, esses BC's podem ser considerados adsorventes promissores para a descontaminação de íons de chumbo presentes em solução aquosa, sendo uma alternativa sustentável e mais acessível quando comparada ao carvão ativado.

Palavras-chave: Metodologia de Superfície de Resposta; Adsorção; Metais Pesados; Pirólise.

ABSTRACT

The mineral sector stands out as one of the industrial activities that most impact the environment. In this sense, it has contributed to the generation of a large of tailings and solid wastes that can contain a wide range of toxic metals. Added to this is the generation of waste of another nature from agricultural activities that also impact the environment when discarded without any treatment. From this perspective, biochar has been investigated as a promising alternative to improve water and soil quality. Its adsorptive properties can be enhanced by optimizing of its production conditions and/or by physical or chemical activation. However, although activation has several advantages, it almost always results in high cost and secondary waste generation. This work aimed to evaluate the potential of coffee silverskin biochar (BC) in the removal of the Pb^{2+} ions from in aqueous solution. The BC was prepared in a low-oxygen muffle furnace at five temperature levels (338 °C, 400 °C, 550 °C, 700 °C, and 768 °C) and residence times (95, 120, 180, 240, and 265 min) with a heating rate of 10 °C/min. The experimental design is based on the central composite design 2^2, with 5 repetitions in the center. The experimental design was applied to investigate the effects of temperature and residence time variables on methylene blue (MB) adsorption capacity and BC yield. Studies of kinetics and equilibrium of adsorption of MB were also carried out to verify the adsorbent potential of the material. The BC with the best adsorption performance was selected and evaluated regarding its ability to remove Pb^{2+} ions from aqueous solutions.This BC was subjected to additional characterizations regarding its specific surface area (N_2 adsorption), surface functional groups (FTIR), elemental analysis (CHNS-O), surface charge (Zero point charge - ZPC), thermal stability (TG/DTG), chemical structure and crystallinity (Raman Spectroscopy /XRD). The results obtained from the response surface methodology (RSM) revealed that the pyrolysis temperature exerted significant effects on the adsorption capacity and yield of BC. The combination of parameters that came closest to the optimal conditions determined by the RSM was regarding the BC prepared at 400 °C and 120 min (BC1). The kinetic and equilibrium data were better fitted by the Elovich ($R^2_{(aj.)} = 0.998$; $\chi^2 = 5.495$) and Langmuir ($R^2_{(aj.)} = 0.952$; $\chi^2 = 106.714$) models, respectively, suggesting that chemisorption was the dominant mechanism and that the adsorption occurred in monolayer. The theoretical maximum adsorption capacity (Q_{max}), for BC1, of 160.08 mg/g and the value of the separation factor (R_L), between 0.58 and 0.03; indicate that the adsorption of MB by BC1 was favorable. The amount of lead remaining was quantified by the microwave induced plasma optical emission spectrometry (MIP-OES) technique. The BC1 showed an efficiency of 93.0% in the removal of Pb^{2+} ions from the aforementioned solution. Additional tests showed that the BC7 sample, pyrolyzed at 550 °C for 95 min, removed up to 96.6% of Pb^{2+} ions from the same solution, showing an excellent fit and reliability of the results. Therefore, these BC's can be considered promising adsorbents for the decontamination of lead ions present in an aqueous solution, being a sustainable and more affordable alternative when compared to activated carbon..

Keywords: Response Surface Methodology; Adsorption; Heavy metals; Pyrolysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Percentual de contaminantes inorgânicos encontrados nas áreas contaminadas. 24
Figura 2 - Principais áreas identificadas próximas ao entorno dos empreendimentos minerários cadastrados.....25
Figura 3 - Contraste entre a Terra Preta de Índio (TPI) (a); e solos da região amazônica (b), altamente intemperizados, de baixa capacidade de troca de cátions e de fertilidade. 27
Figura 4 - Representação esquemática de uma partícula de biocarvão. 28
Figura 5 - Esquematização simplificada da geração da pele prateada durante o processamento de frutos de café.....29
Figura 6 - Partes do fruto do café. 30
Figura 7 - Curvas da pirólise da hemicelulose, celulose e lignina. 33
Figura 8 - Influência das condições de pirólise sobre os mecanismos de adsorção de cobre, cádmio e chumbo.....35
Figura 9 - Ilustração dos principais mecanismos de remoção de metais pesados pelo biocarvão. 40
Figura 10 - Diferentes formas de isotermas de adsorção.....46
Figura 11 - Curvas cinéticas. 50
Figura 12 - Fluxograma das atividades experimentais desenvolvidas durante a pesquisa. 54
Figura 13 – Moagem da pele prateada do café. 56
Figura 14 - Grão de café verde (a) submetido ao processo de torrefação para obtenção do grão torrado (b) e película prateada liberada após o processo (c) e moída na granulometria de aproximadamente 2 mm (d).....56
Figura 15 - Forno mufla com painel eletrônico para programação de diferentes rampas e patamares. 57
Figura 16 - Reator pirolítico com suas partes principais (a) e a capacidade máxima de PPC permitida no seu interior (b). 58
Figura 17 - Inserção do reator no interior da mufla (a) devidamente acondicionado (b) para montagem do sistema de resfriamento e seus componentes (c) para início do processo de pirólise. 59
Figura 18 - Gráfico da rampa de aquecimento e patamares programados para a realização da pirólise da PPC. 60

Figura 19 - Planejamento composto central 2^2 rotacionado 45 graus em relação a outro planejamento idêntico (preto) para as duas variáveis codificadas (temperatura e tempo de pirólise). 62
Figura 20 - Soluções de MB em diferentes concentrações (a) para obtenção da curva de calibração por fotômetro (b). 64
Figura 21 - Valores preditivos versus reais para o rendimento do BC. 78
Figura 22 - Valores preditivos versus reais para a capacidade de adsorção do BC. 78
Figura 23 - Gráfico de superfície do rendimento em função da temperatura e do tempo de residência. 80
Figura 24 - Gráfico de superfície da capacidade de adsorção de MB em função da temperatura e do tempo de residência. 81
Figura 25 - Resultado da otimização multiobjetivo visando a maximização do rendimento e da capacidade de adsorção de MB. 85
Figura 26 - Curva espectrofotométrica do azul de metileno. 86
Figura 27 - Efeito do tempo de contato na adsorção de azul de metileno em BC1 (massa do adsorvente =1,0 g; concentração inicial = 200 mg/L; pH natural = 6,35 e T =25 °C). 87
Figura 28 - Eficiência de remoção de MB pelo BC1 em diferentes intervalos de tempo: (a) 24 h; (b) 48 h; (c) 96 h; (d) 120 h e; (e) 168 h. 87
Figura 29 - Determinação do tempo de equilíbrio do processo para uma concentração inicial de MB de 200 mg/L. 88
Figura 30 - Comparação dos modelos cinéticos de adsorção não lineares com a cinética experimental para o azul de metileno em BC1 (massa do adsorvente =1,0 g; concentração inicial = 200 mg/L; pH natural = 6,35 e T = 25 °C). 89
Figura 31 - Isotermas de adsorção não lineares para o azul de metileno em BC1 (massa do adsorvente = 0,2 g; volume da solução = 100 mL; pH natural = 6,35 e Temperatura = 25 °C). 91
Figura 32 - Curvas de TG/DTG para a amostra de PPC sob atmosfera de nitrogênio. 98
Figura 33 - Espectro de FTIR da pele prata de café. 100
Figura 34 - Difratograma de raios-x da pele prata de café. 102
Figura 35 - Espectro Raman da pele prata de café. 103
Figura 36 - Curvas TG/DTG do BC1 sob atmosfera de nitrogênio. 106
Figura 37 - Curvas TG (a) e DTG (b) da PPC e do BC1 sob atmosfera de nitrogênio. 108
Figura 38 - Espectro de FTIR do BC1. 110
Figura 39 - Comparação dos espectros de FTIR da PPC e do BC1. 110

Figura 40 - Difratograma de raios-x do BC1.....112
Figura 41 - Espectro Raman do BC1.....113
Figura 42 - Curva para a determinação do ponto de carga zero para o BC1 (a) e PPC (b)....115
Figura 43 - Taxa de remoção (%) e capacidade de adsorção (mg/g) de Pb^{2+}em solução aquosa para o BC1, PPC e demais BC's. 118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição nutricional e compostos bioativos presentes na pele prata de café (dados expressos em % de matéria seca). 31
Tabela 2 - Rendimento, em percentagem, dos produtos obtidos a partir da pirólise dos três componentes principais da biomassa lignocelulósica. 33
Tabela 3 - Valores das variáveis de pirólise e dos resultados experimentais e preditivos das respostas após a otimização do processo por MSR. 38
Tabela 4 - Tipos de BC's preparados em diferentes condições de pirólise e principais mecanismos de adsorção envolvidos na remoção de diferentes tipos de metais pesados encontrados na literatura. 41
Tabela 5 - Alguns termos e definições sobre adsorção. 43
Tabela 6 - Principais características da fisissorção e quimissorção. 44
Tabela 7 - Relações entre os parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich e as formas de isotermas de adsorção. 47
Tabela 8 - Matriz do planejamento experimental com os ensaios experimentais não aleatorizados. 61
Tabela 9 - Níveis e valores das variáveis codificadas com base em um planejamento composto central 2^2. 62
Tabela 10 - Matriz planejamento com os resultados experimentais. 75
Tabela 11 - Sumário dos coeficientes de determinação dos modelos de regressão de superfície de resposta para o rendimento e capacidade de adsorção. 76
Tabela 12 - Análise de variância (ANOVA) para o modelo quadrático de superfície de resposta para o rendimento do BC. 77
Tabela 13 - Análise de variância (ANOVA) para o modelo quadrático de superfície de resposta para a capacidade de adsorção do BC. 77
Tabela 14 - Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção de MB pelo BC1 (q_e, mg/g; k_1, 1/min; k_2, g/mg.min; α, mg/g.min; β, mg/g). 90
Tabela 15 - Parâmetros das isotermas de adsorção de MB pelo BC1 (Q_{max}, mg/g; K_L, L/mg; R_L, adimensional; K_F, (mg/g)(mg/L)^n; n, adimensional; K_{RP}, L/g, α_{RP}, mg/L; β, adimensional)... 92
Tabela 16 - Comparação da capacidade de adsorção máxima em monocamada de MB pelo BC1 em relação a alguns carvões ativados (CA) reportados na literatura. 93
Tabela 17 - Caracterização físico-química da pele prata de café. 94

Tabela 18 - Estágios de decomposição térmica da PPC, faixas de temperaturas relacionadas à degradação dos principais constituintes da biomassa e temperatura de maior taxa de perda de massa. 99
Tabela 19 - Grupos funcionais de superfície observados nos espectros de infravermelho (FTIR) de biocarvões. 101
Tabela 20 - Análise elementar e alcalinidade do BC1..... 104
Tabela 21 - Eventos de decomposição térmica do BC1, faixas de temperaturas relacionadas à cada evento de perda de massa e temperatura de maior taxa de perda de massa de cada evento. 107
Tabela 22 - Valores obtidos para a taxa de remoção (%) e capacidade de adsorção (mg/g) de Pb^{2+} da PPC e dos BC's preparados em diferentes condições de pirólise..... 117

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de Variância
APP	Área de preservação permanente
ASTM	*American Society for Testing and Materials*
BC	Biocarvão
CCD	*Central Composite Design*
DRX	Difração de raios-X
EngMat	Laboratório de Engenharia de Materiais do Centro Tecnológico de Minas Gerais
FEAM	Fundação Estadual do Meio Ambiente de Minas Gerais
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
IBI	*International Biochar Initiative*
IPEA	Instituto de Pesquisa Econômica e Aplicada
LPP/ITA	Laboratório de Plasmas e Processos do Instituto Tecnológico de Aeronáutica
MB	Corante azul de metileno
MIP-OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por microondas
MSR	Metodologia de superfície de resposta
PCZ	Ponto de carga zero
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
PPC	Pele prata de café seca e moída (~ 2 mm)
TG/DTG	Análise termogravimétrica e termogravimétrica diferencial
TPI	Terra Preta de Índio

LISTA DE SÍMBOLOS

q_e	Quantidade de adsorbato adsorvida no equilíbrio (mg/g)
q_t	Quantidade de adsorbato adsorvida no tempo *t* (mg/g)
C_o	Concentração inicial do adsorbato (mg/L)
C_{eq}	Concentração do adsorbato no equilíbrio (mg/L)
V	Volume da solução (L)
m	Massa do adsorvente (g)
t	Tempo (min)
Q_{max}	Capacidade máxima de adsorção de monocamada de um adsorvente (mg/g)
K_L	Constante de equilíbrio do modelo de Langmuir (L/mg)
R_L	Fator de separação (adimensional)
1/n	Parâmetro do modelo de Freundlich (adimensional)
K_F	Constante do modelo de Freundlich [(mg/g)(mg/L)$^{-1/n}$]
K_{RP}	Constante do modelo de Redlich-Peterson (L/g)
α_{RP}	Constante do modelo de Redlich-Peterson (mg/L)$^{-\beta}$
β_{RP}	Número adimensional do modelo de Redlich-Peterson
K_1	Constante cinética do modelo de pseudo-primeira ordem (1/min)
K_2	Constante cinética do modelo de pseudo-segunda ordem (g/mg.min)
α	Constante da taxa da adsorção do modelo de Elovich (mg/g.min)
β	Constante de dessorção do modelo de Elovich (mg/g)
T_i	Temperatura inicial da mufla (°C)
T_f	Temperatura final da mufla (°C)
H_f	Tempo final após a mufla atingir a temperatura final (min)
H_i	Tempo inicial da mufla (min)
RGBC	Rendimento gravimétrico do biocarvão (g)
P1	Massa inicial da matéria-prima colocada no reator (g)
P2	Massa do biocarvão após a pirólise (g)
Y	Resposta preditiva do modelo
Y_R	Resposta preditiva do modelo de rendimento de biocarvão (%)

Y_Q	Resposta preditiva do modelo de capacidade de adsorção do biocarvão (mg/g)
X_i	Valor real da variável de pirólise
x_i	Valor codificado da variável de pirólise
x_o	Valor real da variável de pirólise no ponto central
Δx_i	Magnitude da variação do valor codificado da variável de pirólise
b_o	Coeficiente constante do modelo preditivo
b_i	Coeficiente linear do modelo preditivo
b_{ij}	Coeficiente de interação do modelo preditivo
b_{jj}	Coeficiente quadrático do modelo preditivo
ε	Erro do modelo preditivo

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO 19

1.1 - Objetivos da pesquisa 20

1.1.1 - Objetivo Geral 20

1.1.2 - Objetivos Específicos 21

2 - REVISÃO DE LITERATURA 22

2.1 - Metais pesados 22

2.1.1 - Migração de metais no solo 22

2.1.2 - Impactos ambientais associados aos setores mineral e agroindustrial 23

2.1.3 - Impactos do chumbo no meio ambiente 25

2.2 – Biocarvão 26

2.2.1 - Biocarvão: Aspectos gerais 26

2.2.2 - Pele prata de café como biomassa para obtenção de biocarvão 28

2.2.3 - Pirólise como meio de obtenção do biocarvão 32

2.2.4 - Importância das condições de pirólise nas propriedades físico-químicas e nos mecanismos de adsorção do biocarvão 33

2.2.5 - Otimização e planejamento das condições experimentais da pirólise 36

2.2.6 - Uso de biocarvão na remediação de metais pesados 38

2.3 – Adsorção 42

2.3.1 - Adsorção como um fenômeno de superfície 42

2.3.2 - Isotermas de adsorção 44

2.3.3 - Cinética de adsorção 49

3 - MATERIAIS E MÉTODOS 53

3.1 - Classificação da pesquisa 53

3.2 - Procedimentos experimentais 53

3.2.1 - Materiais e Soluções 55

3.2.2 - Preparação da pele prateada de café (PPC) 55

3.2.3 - Pirólise da PPC para obtenção do biocarvão 57

3.2.4 - Experimentos de adsorção com azul de metileno (MB) 63

3.2.5 - Experimentos de adsorção de Pb^{2+} 66

3.2.6 - Caracterizações físico-químicas do BC1 e da PPC 67

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO 74

4.1 - Análises dos modelos de regressão e otimização do processo 74

4.1.1 - Equações dos modelos de regressão 74

4.1.2 - Análise de variância (ANOVA) e verificação dos modelos 75

4.1.3 - Efeitos de interação entre as variáveis e as respostas *79*

4.1.4 - Otimização das superfícies de resposta e seleção do BC com melhor desempenho de adsorção e rendimento *84*

4.2 - Estudos de cinética e isotermas de adsorção de MB 85

4.2.1 - Ensaios de adsorção de MB *85*

4.2.2 - Cinética de adsorção *88*

4.2.3 - Isotermas de adsorção *90*

4.3 - Caracterizações físico-químicas da PPC e do BC1 94

4.3.1 - Caracterização da pele prata de café (PPC) *94*

4.3.2 - Caracterizações físico-químicas do BC1 ..... *103*

4.3 - Potencial do BC1 na remoção de Pb^{2+} de meio aquoso 116

4.3.1 - Efeito da temperatura na adsorção de Pb^{2+} pelos BC's de PPC *118*

4.3.2 - Possíveis mecanismos envolvidos na remoção de Pb^{2+} pelo BC1 ..... *121*

5 – CONCLUSÃO 123

6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 125

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 126

APÊNDICES 138

APÊNDICE A - Revisão sistemática referente ao tema: "Otimização do processo de pirólise por metodologia de superfície de resposta para obtenção de biocarvão com propriedades de adsorção". 138

A1 – Protocolo de revisão sistemática elaborado para a busca e seleção dos artigos relacionados ao tema 1. ..... *138*

A2 - Etapas de busca e seleção dos estudos *142*

A3 – Resultado da etapa de seleção *142*

APÊNDICE B - Revisão sistemática referente ao tema: "Potencial do biocarvão de pirólise na adsorção de metais pesados: principais mecanismos e tipos de contaminantes metálicos." 143

B1 – Protocolo de revisão sistemática elaborado para a busca e seleção dos artigos relacionados ao tema 2. ..... *143*

B2 - Etapas de busca e seleção dos artigos *147*

B3 - Resultado da etapa de seleção *148*

APÊNDICE C - Quadro de Referencial Teórico (QRT) dos principais estudos que utilizaram a MSR para investigar a relação entre as variáveis de produção, as propriedades físico-químicas e a capacidade de adsorção do BC. 150

1 - INTRODUÇÃO

O setor mineral destaca-se como umas das atividades industriais que mais impactam o meio ambiente. A migração de metais tóxicos, especialmente os metais tóxicos não essenciais, como o arsênio, o cádmio, o chumbo e o mercúrio no solo, como consequência das operações de lavra e beneficiamento, podem comprometer a qualidade das águas superficiais e subterrâneas. Neste sentido, a contaminação de solo e/ou recursos hídricos pode ter origem nas unidades de disposição de rejeitos ou resíduos sólidos destas operações. Os resíduos/rejeitos destes locais quando expostos à água da chuva, resultam na lixiviação de metais tornando-se uma fonte de contaminação desses ambientes (FERREIRA; VIDAL; RIBEIRO, 2018, SOARES; YOKOYAMA; FREIRE, 2005).

O risco de contaminação por metais tóxicos em áreas próximas às atividades de mineração, como por exemplo, regiões agrícolas e agropecuárias, também é um fator preocupante. A migração de metais para essas regiões do entorno do empreendimento minerário pode comprometer a produção de alimentos, a qualidade das águas superficiais e subterrâneas, colocando em risco à saúde humana e a biota da região (FEAM, 2017).

Da mesma forma, o setor agrícola e suas agroindústrias associadas são responsáveis pela geração de grandes quantidades de resíduos orgânicos. Como exemplo, durante o processo de beneficiamento do grão de café, a geração de resíduos pode chegar a 50% do volume colhido (ROCHA *et al*., 2006). Como consequência do descarte inadequado e sem tratamento, estes materiais podem gerar diversos impactos ambientais negativos, associados, por exemplo, à adição excessiva de matéria orgânica no solo e na água (IPEA, 2012).

Nesse contexto, o uso sustentável dos recursos naturais, a conservação do solo e da água, a redução das emissões de gases de efeito estufa (GEE) e a mitigação dos impactos ambientais requerem a adoção de sistemas de produção mais sustentáveis e de tecnologias mais limpas (PETTER; MADARI, 2012). É justamente nesse sentido que a conversão termoquímica de resíduos agrícolas/agroindustriais em biocarvão (BC), via pirólise, e sua aplicação no gerenciamento ambiental se apresenta como uma alternativa promissora para o enfrentamento destas questões.

A pirólise é considerada uma das poucas tecnologias de baixo custo, fácil aplicação e rápido escalonamento, capaz de produzir energia limpa sob a forma de gás ou óleo, juntamente com o BC (IBI, 2018). É um processo flexível quanto ao uso de diferentes tipos de matérias-primas e condições operacionais (TRIPATHI; SHU; GANESAN, 2016).

O BC tem chamado a atenção mundial devido ao seu uso multifuncional em aplicações agrícolas e ambientais (ANAWAR *et al*., 2015; BEESLEY *et al*., 2011; LEHMANN, 2007). Em função das semelhanças existentes entre as propriedades e estruturas entre BC e carvão ativado, seu uso como adsorvente, apresenta-se, como uma alternativa promissora, podendo desempenhar um papel importante no controle de contaminantes do meio ambiente (BALTRĖNAS; BALTRĖNAITĖ, 2020).

Grandes quantidades de pesquisas laboratoriais e de campo têm sido realizadas com o objetivo de investigar a capacidade de adsorção do BC para diversos tipos de contaminantes orgânicos e inorgânicos, como corantes, metais pesados, antibióticos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, pesticidas, entre outros (TANG *et al*., 2013; TRAN *et al*., 2015).

Algumas destas, têm focado na preparação de carvões ativados física ou quimicamente para serem utilizados na remoção de metais pesados e compostos orgânicos (MOHAN *et al*. 2011). Outras têm buscado modificar os BC's através do uso de soluções ácidas ou alcalinas (ácido nítrico, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio) visando aumentar a quantidade de grupos funcionais de superfície contendo oxigênio e, consequentemente, a sua capacidade de sorção (UCHIMIYA *et al*. 2011).

Contudo, a ativação, via de regra, pode elevar os custos de produção e gerar resíduos secundários desnecessários (NEUSATZ GUILHEN). Assim, o uso de um adsorvente eficaz e de baixo custo no enfrentamento destas questões se torna significativo e necessário.

Diante do exposto, a motivação desta pesquisa se fundamenta na ideia de se estabelecer um elo de sustentabilidade ambiental entre os setores mineral e agrícola/agroindustrial, utilizando a pele prata do café (*coffee silverskin*) como matéria-prima na preparação de biocarvão para a remoção de metais pesados.

Portanto, este trabalho visa o aproveitamento do principal resíduo das indústrias de torrefação de café, a pele prata de café (PPC), como matéria-prima para a obtenção de BC visando sua aplicação na remoção de íons metálicos potencialmente tóxicos de soluções aquosas, em particular o chumbo.

1.1 - Objetivos da pesquisa

1.1.1 - Objetivo Geral

- Produzir BC de PPC em diferentes temperaturas e tempos de residência e avaliar a eficiência na remoção de íon metálico Pb^{2+} em solução aquosa.

1.1.2 - Objetivos Específicos

- Promover a conversão termoquímica da PPC via pirólise, variando de forma planejada, temperatura e tempo de pirólise;

- Investigar os efeitos da temperatura e do tempo de pirólise sobre a capacidade de adsorção e rendimento do BC;

- Estudar a cinética e equilíbrio de adsorção do MB utilizando o BC selecionado no estudo de otimização por metodologia de superfície de resposta (MSR);

- Caracterizar as propriedades físico-químicas do BC e da PPC;

2 - REVISÃO DE LITERATURA

A revisão de literatura visa por meio de estudos anteriores o esclarecimento de problemas relacionados à determinadas áreas de investigação, identificações de contradições e inconsistências, bem como possíveis sugestões para suas resoluções (HOHENDORFF, 2014). A seleção das principais pesquisas acerca de um tema pressupõe a definição de uma estratégia bem definida de busca dos dados (COSTA; ZOLTOWSKI, 2014).

Nesse sentido, a metodologia utilizada em revisões sistemáticas foi aplicada para o levantamento dos principais estudos acerca dos temas mais relevantes para o desenvolvimento desta pesquisa. A definição desses temas pode ser encontrada nos protocolos de revisão sistemática elaborados para o desenvolvimento de todo o processo metodológico (APÊNDICES A e B). Cada protocolo apresenta, informações, definições, e os objetivos a serem alcançados a cada uma das revisões realizadas.

2.1 - Metais pesados

2.1.1 - Migração de metais no solo

A migração de metais no solo como consequência dos resíduos sólidos das atividades de mineração está relacionada com a percolação da água e a drenagem superficial. De modo geral, quando a água entra em contato com estes resíduos solubiliza parte destes materiais, colocando em risco a qualidade das águas superficiais e subterrâneas. A compreensão do comportamento de metais no solo é de suma importância para prever a contaminação nos locais de disposição dos rejeitos de mineração (SOARES; YOKOYAMA; FREIRE, 2005).

Os íons metálicos presentes na fase aquosa do solo representam a fração que pode ser absorvida pelas plantas e outros organismos, transferidos entre as fases do solo ou lixiviados para as camadas mais profundas. Assim, a “solução” do solo é considerada o meio pelo qual os metais interagem com a fração sólida (TACK, 2010).

Os íons metálicos catiônicos, como Ag^{2+}, Cu^{2+}, Cr^{3+} e o Pb^{2+} têm a capacidade de formar complexos de alta estabilidade com minerais que, embora os torne menos disponíveis, é o responsável pela alta toxicidade destes elementos no solo. O maior conteúdo de metais pesados se encontram associados à fração sólida do solo sob diferentes formas e associações físico-químicas, que podem estar ou não disponíveis para troca com a “solução” do solo. Em razão das baixas concentrações de metais dissolvidos na fase líquida, os íons metálicos tendem a ficar

retidos no solo via adsorção. No entanto, dependendo de algumas situações, podem ocorrer reações de precipitação-dissolução que passam a controlar a solubilidade e a disponibilidade destes elementos (TACK, 2010; GUILHERME *et al*., 2005).

Nesse sentido, a adsorção e a precipitação são os principais processos que regulam a solubilidade, a mobilidade e a disponibilidade de metais pesados no solo (GUILHERME *et al*., 2005).

2.1.2 - Impactos ambientais associados aos setores mineral e agroindustrial

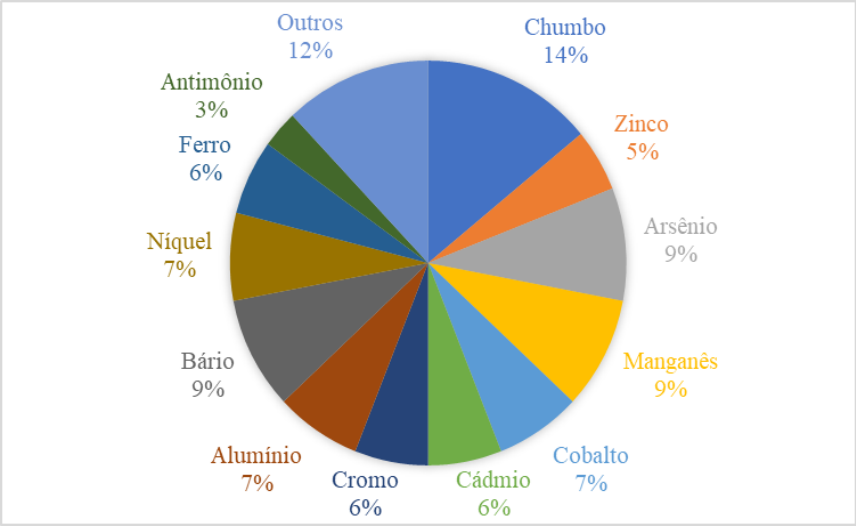
O setor mineral destaca-se como umas das atividades industriais que mais impactam o meio ambiente. As operações de lavra e beneficiamento podem contaminar os solos a partir de diferentes vias, tais como: liberação de íons metálicos (cobre, níquel, chumbo, zinco, mercúrio) originados pelo uso de explosivos; derramamento de óleos, graxas e solventes orgânicos; lodos (precipitados); deposição-estocagem de rejeitos (bacias ou cavas); efluentes líquidos contendo metais e ânions tóxicos; sólidos ultrafinos e coloidais e; resíduos orgânicos (espumantes, coletores, surfactantes e óleos) (FERREIRA; VIDAL; RIBEIRO, 2018).

Segundo o “Cadastro de minas paralisadas e abandonadas no Estado de Minas Gerais” realizado pela Fundação Estadual do Meio Ambiente de Minas Gerais (FEAM), diversos empreendimentos minerários encontram-se abandonados ou paralisados. A perda de solo, carreamento de sólidos, assoreamento de drenagens, deposição de estéril, acúmulo de água da chuva em cavas e intervenções em áreas de preservação permanente (APP) destacam-se como um dos passivos ambientais mais identificados nos locais investigados (FEAM, 2016).

A mesma FEAM (2020), por meio do “Inventário de Áreas Contaminadas do Estado de Minas Gerais”, identificou que apenas 2% das áreas contaminadas e reabilitadas cadastradas, de um total de 678 empreendimentos, correspondiam às atividades minerais, o que demonstra o baixo percentual de empreendimentos minerários que ainda não estão cadastrados. Os compostos orgânicos (principalmente de combustíveis fósseis e seus derivados) foram os tipos de contaminantes mais identificados nas áreas estudadas. Não obstante, os metais foram os contaminantes inorgânicos mais presentes nesses locais, em torno de 28%, resultado da lixiviação de resíduos industriais dispostos inadequadamente (FEAM, 2020).

As águas subterrâneas e os solos representam os meios mais impactados pelos contaminantes metálicos nos locais investigados, sendo o chumbo, o metal presente em maior quantidade em relação ao total de metais encontrados, seguido pelo arsênio, manganês e bário, conforme podemos observar na Figura 1.

Figura 1 - Percentual de contaminantes inorgânicos encontrados nas áreas contaminadas.

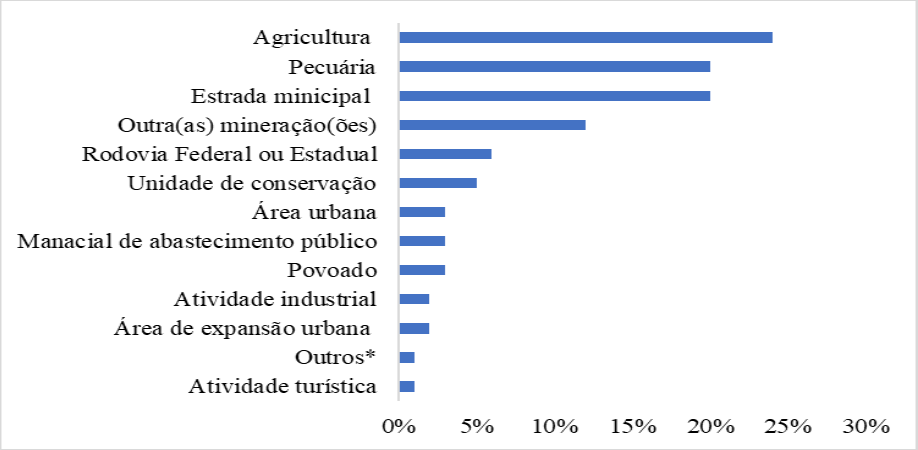


Fonte: Adaptado de FEAM (2020).

Soma-se a isso, a problemática das áreas do entorno (Figura 2), em que a maioria dos empreendimentos minerários cadastrados, cerca de 45%, encontram-se localizados na zona rural e próximos a outras atividades importantes, como a agricultura e agropecuária (FEAM, 2017). Como podemos observar na Figura 2, o risco de contaminação por metais potencialmente tóxicos nas áreas próximas às atividades de mineração é factível, principalmente por chumbo, que foi o metal encontrado em maior quantidade. Diante disso, a migração de metais para essas regiões do entorno pode comprometer a produção de alimentos, a qualidade das águas superficiais e subterrâneas e colocar em risco à saúde humana e a biota da região.

Da mesma forma, o setor agrícola e suas agroindústrias associadas geram diversos impactos negativos decorrentes da geração de seus resíduos. Segundo o relatório realizado pelo Instituto de Pesquisa Econômica e Aplicada (IPEA) e utilizado como referência para a elaboração da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), os impactos causados por essas atividades são inúmeros e estão associados à adição excessiva de matéria orgânica, de metais, bem como de compostos orgânicos no solo e na água. Esses impactos são responsáveis pela geração de gases, saturação do solo e eutrofização dos recursos hídricos. A aplicação de agrotóxicos nas lavouras resulta na agregação de metais nos resíduos, o que contribui para a contaminação dos solos e da água (IPEA, 2012).

Figura 2 - Principais áreas identificadas próximas ao entorno dos empreendimentos minerários cadastrados.



* Refere-se às áreas: escola rural, condomínio, região quilombola, reserva indígena, sítio arqueológico, sítio paleontológico e monumentos históricos.

Fonte: Adaptado de FEAM (2017).

2.1.3 - Impactos do chumbo no meio ambiente

No Brasil, o nível máximo permitido de chumbo na água para consumo humano e padrão de potabilidade é de 0,01 mg/L (BRASIL, 2021). Esse metal é um dos metais tóxicos mais persistentes no ambiente, por meio da cadeia alimentar e da água potável, pode causar efeitos nocivos ao homem, principalmente relacionados à inibição da síntese, ao comprometimento do desenvolvimento neurológico de crianças e ao acúmulo nos ossos e dentes (MARMIROLI; MAESTRI, 2008).

O chumbo se acumula nas camadas mais superficiais do solo devido à sua sorção pela matéria orgânica. Além disso, também pode se associar com hidróxidos de Fe e Mn ou estar concentrado em partículas de carbonato ou fosfato. Sua mobilização no solo costuma ser lenta, no entanto, em solos ácidos pode ocorrer a formação de complexos orgânicos que aumentam a sua solubilidade. Na fase líquida do solo suas concentrações são relativamente baixas, geralmente ocorrem como cátions (Pb^{2+}, $PbCl^{+}$, $PbOH^{+}$) e ânions ($PbCl_3^{-}$, Pb $(CO_3)_2^{2-}$). A dessorção dessas espécies químicas em solução resultam nas suas migrações para as camadas inferiores do solo e pode ocasionar a poluição das águas subterrâneas (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

A precipitação de sais de chumbo (II) e troca iônica com silicatos, óxidos-hidróxidos metálicos e matéria orgânica são considerados os principais mecanismos de retenção nos solos. A influência do pH, da capacidade de troca de cátions e do conteúdo de carbono orgânico do

solo, permitiu algumas conclusões sobre a especiação deste elemento, tais como: a) em solos levemente alcalinos, a retenção de chumbo (II) se dá principalmente com o carbonato, fração orgânica e residual; b) em solos neutros, o maior conteúdo de chumbo pode estar ligado a óxidos de Fe e Mn e matéria orgânica e ; c) em solos ácidos, em torno de 10 a 70% do chumbo total pode estar na sua forma intercambiável, ligado a compostos orgânicos ou inorgânicos (PONIZOVSKY; MIRONENKO, 2001).

A química do chumbo é afetada pela adsorção específica, precipitação de compostos pouco solúveis ou de elevada estabilidade e formação de complexos relativamente estáveis, devido à interação da matéria-orgânica do solo. O conteúdo de carbonato desempenha um papel importante no comportamento deste metal no solo, podendo formar $PbCO_3$ em solos calcários com o aumento do pH. No entanto, em solos não calcários, sua solubilidade é controlada por hidróxidos e fosfatos, como $Pb(OH)_2$, $Pb_3(PO_4)_2$, $Pb_4O(PO_4)_2$ ou $Pb_5(PO_4)_3OH$ que são dependentes do pH. As presenças de Fe, Mn e matéria-orgânica também desempenham papel relevante na adsorção do chumbo no solo, podendo imobilizar o metal por meio de adsorção específica ou por complexação com a matéria-orgânica dissolvida ou ácidos fúlvicos (BRADL, 2004).

Nas águas superficiais e subterrâneas estão presentes na forma de Pb^{2+}, $PbOH^+$, $PbOH_5^+$ e $PbSO_4$. Nesses sistemas, esses compostos tendem a formar precipitados que se depositam nos sedimentos de fundo, sendo, portanto, um sumidouro de longo prazo para o metal. O seu acúmulo natural em sedimentos de rios pode variar de 30 a 40 mg/kg, porém pode chegar a uma variação de 700 a 2.600 mg/kg em rios poluídos. Sua concentração na água potável é uma preocupação, não sendo recomendado o seu consumo em nível superior a 15 µg/L (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE; 2007).

2.2 – Biocarvão

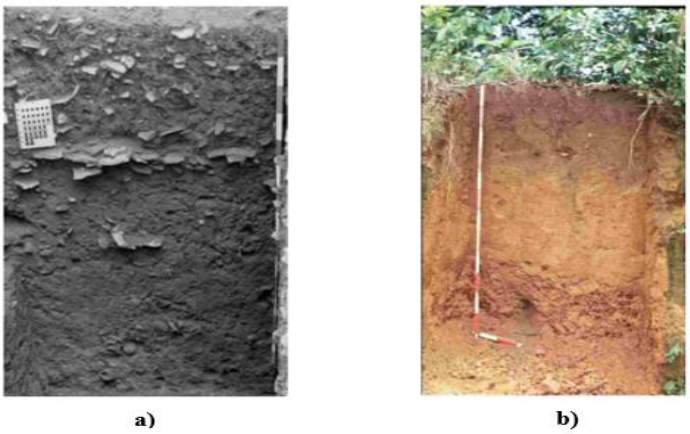
2.2.1 - Biocarvão: Aspectos gerais

Estudos acerca do BC remetem à década de 1870, onde um grupo de pesquisadores observaram manchas escuras nos solos da região amazônica. Esses locais apresentavam alta fertilidade em comparação com os solos adjacentes, geralmente de baixa fertilidade e pobres em nutrientes. Esses solos escuros de elevado conteúdo carbonáceo foram associados às práticas dos antigos povos indígenas, evidenciadas pelos fragmentos de cerâmica, ossos e outros

vestígios encontrados e, por isso, receberam o nome de Terra Preta de Índio (TPI) (REZENDE *et al*., 2011).

Mesmo após centenas de anos o teor de carbono destes solos ainda permanece. Além dessa persistência, a fertilidade do solo e a sustentabilidade dos BC's encontrados nesses locais chamaram a atenção de estudiosos. O motivo da fertilidade e da sustentabilidade deste solo é resultante da combustão incompleta de resíduos. Além disso, a matéria orgânica da TPI, responsável pelo alto teor de carbono e fertilidade deste solo, tem estrutura semelhante à do BC (GLASER *et al*., 2000) A Figura 3 mostra o contraste entre as TPI e os solos adjacentes na região.

Figura 3 - Contraste entre a Terra Preta de Índio (TPI) (a); e solos da região amazônica (b), altamente intemperizados, de baixa capacidade de troca de cátions e de fertilidade.



Fonte: REZENDE *et al*. (2011).

O BC é um material rico em carbono poroso e de baixa densidade (BEESLEY *et al*., 2011), formado por sólidos orgânicos e resíduos carbonáceos gerados a partir da degradação parcial ou incompleta dos principais constituintes da biomassa (KAN; STREZOV; EVANS, 2016). Pode ser obtido por processos termoquímicos da biomassa em um ambiente limitado ou com pouco oxigênio, classificados como pirólise ou gaseificação (IBI, 2018). Uma das principais vantagens da pirólise em relação a outros processos termoquímicos consiste na sua flexibilidade quanto ao tipo de matéria-prima e condições operacionais (TRIPATHI; SHU; GANESAN, 2016).

Esta degradação térmica por pirólise resulta na geração de gases e de uma fase sólida. Parte do gás produzido pode ser condensado em líquido pirolenhoso de elevado peso molecular, conhecido como bio-óleo. Já os compostos de baixo peso molecular, mais voláteis, permanecem

na fase gasosa e recebem o nome de gás de síntese. O material residual (sólido) obtido após o processo é denominado de biocarvão (REBOLLEDO; LÓPEZ; MORENO, 2016; DHYANI; BHASKAR, 2018).

Os rendimentos dos produtos pirolíticos dependem dos parâmetros operacionais como temperatura, taxa de aquecimento, tempo de retenção da biomassa no reator, entre outros e do tipo de matéria-prima (BERNARDINO *et al*., 2018; QAMBRANI *et al*., 2017; CHA *et al*., 2016; DHYANI; BHASKAR, 2018; COLLARD; BLIN, 2014; SHARMA; PAREEK; ZHANG, 2015).

Durante o processo, estruturas aromáticas altamente resistentes são formadas resultante das modificações estruturais carbonáceas do BC (JAFRI *et al*., 2018; QAMBRANI *et al*., 2017). A estrutura e composição do BC sofrem influências diretas das condições do processo de pirólise e do tipo de matéria-prima, conferindo-lhe, certas especificidades e composições químicas diferenciadas. A sua complexa e heterogênea composição e propriedades físico-químicas fornece uma excelente matriz para a remoção de contaminantes da água (LEHMANN; JOSEPH, 2009), conforme podemos observar na Figura 4.

Figura 4 - Representação esquemática de uma partícula de biocarvão.

Fonte: Adaptado de RAJAPAKSHA *et al*. (2016).

2.2.2 - Pele prata de café como biomassa para obtenção de biocarvão

A importância da biomassa como fonte de matéria-prima para a produção de BC é destacada em alguns estudos. O seu uso é considerado a base para um desenvolvimento mais sustentável (YANG *et al*., 2020), produção de biomateriais alternativos para geração de energias mais limpas, baratas e ambientalmente viáveis nos países em desenvolvimento (OMULO *et al*., 2019), obtenção de produtos de valor agregado (MENYA *et al*., 2020) e

produção de adsorventes de baixo custo para o tratamento de água e efluentes (ZAMANI *et al*., 2017).

Nesse sentido, a PPC é um dos resíduos gerados em maiores quantidades durante o beneficiamento do fruto do café (MUSSATTO, 2015). Encontra-se fortemente aderida ao grão e se desprende durante a torra, uma vez que não se expande como o grão durante o aquecimento, sendo o principal resíduo das indústrias de torrefação de café (ALVES *et al*., 2017). A Figura 5 mostra resumidamente o beneficiamento dos frutos do café e a produção da pele prateada.

Figura 5 - Esquematização simplificada da geração da pele prateada durante o processamento de frutos de café.

Fonte: MUSSATTO (2015).

O fruto recém-colhido é composto basicamente por cinco partes: casca, polpa, pergaminho, película prateada e sementes (SILVA *et al*., 2013), conforme a Figura 6. De acordo com Farah e Santos (2015), essas camadas são compostas por:

a) pele (epicarpo ou exocarpo): consiste numa camada monocelular envolvida por uma substância cerosa; quando maduro pode ser vermelho, amarelo ou rosa, dependendo da variedade do café;

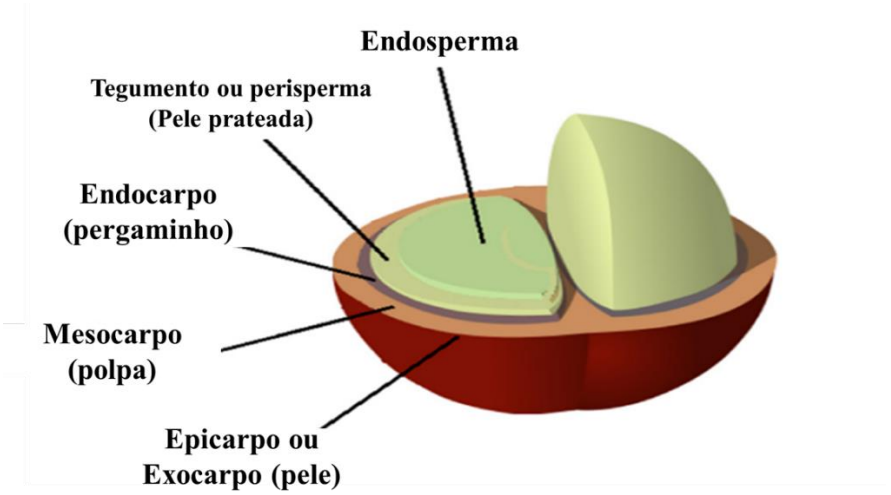
b) polpa (mesocarpo): é composta por uma polpa carnosa, bem como por uma camada viscosa e pectinácea de mucilagem nos frutos maduros;

c) pergaminho (endocarpo): é uma fina cobertura de polissacarídeos;

d) pele prateada (ou joio): consiste num revestimento fino que reveste diretamente a semente;

e) duas sementes com forma elíptica.

Figura 6 - Partes do fruto do café.



Fonte: Adaptado de FARAH; SANTOS (2015).

As sementes têm denominações distintas, como grãos de café, café beneficiado ou "café verde" e são exportadas ou comercializadas diretamente para as indústrias de torrefação (SILVA *et al*., 2013). Simplificadamente, os frutos colhidos, também denominados de café cereja devido à coloração avermelhada, são beneficiados em grãos de café verdes através da remoção de suas camadas mais externas (polpa e casca). O processamento pode ser realizado por meio de dois métodos distintos, a seco ou úmido. Em seguida, o grão de café verde é submetido ao processo de torrefação para melhorar as propriedades organolépticas do café, tais como aroma e sabor, onde é gerada a PPC (MUSSATTO, 2015).

A PPC é um resíduo lignocelulósico rico em minerais, como potássio, cálcio, magnésio, enxofre e fósforo. Além disso, também contêm açúcares e possui algumas propriedades

funcionais interessantes, como capacidade de retenção de água e óleo, atividade e estabilidade de emulsão e potencial antioxidante que possibilita seu reaproveitamento em diferentes processos biotecnológicos (BALLESTEROS *et al*., 2014).

A sua aplicação como ingrediente alimentar, nutricional, de saúde e cosméticos tem sido avaliada devido às suas propriedades nutricionais como fibras, proteínas, macro e micronutrientes e vitaminas, como o ácido ascórbico. Além disso, também contêm alguns compostos fenólicos, como o ácido clorogênico, que possuem propriedades antioxidantes, antidiabéticas e antiobesidade, interessantes (IRIONDO-DEHOND; IRIONDO-DEHOND; CASTILLO, 2020). A Tabela 1 mostra a composição nutricional e os compostos bioativos presentes na PPC.

Tabela 1 - Composição nutricional e compostos bioativos presentes na pele prata de café (dados expressos em % de matéria seca).

Macronutrientes (%)		**Micronutrientes (%)**		**Compostos Bioativos (%)**	
Carboidratos	44	Cinzas	5 – 7	Taninos	0,02
Fibras Totais	62,4	Magnésio	2002	Cafeína	0,40
Lipídeos	2,2	Potássio	4977	Ácido clorogênico	11,5
Proteína	16,2 – 18,6	Sódio	5,32	Melanoidinas	13 - 25
		Cálcio	584		
		Ferro	41,8		
		Vitamina C	110		

Fonte: Adaptado de IRIONDO-DEHOND; IRIONDO-DEHOND; CASTILLO, (2020).

No entanto, essa matéria-prima foi pouco utilizada para a produção de BC. Até o presente momento, apenas um grupo de pesquisadores se dedicou a estudar o aproveitamento da PPC via pirólise, dentro de um conceito de biorrefinaria, a fim de alcançar o desperdício zero nas indústrias de torrefação (Del POZO *et al*., 2021). Esses autores, por sua vez, foram os primeiros a utilizarem a PPC para a obtenção de BC, visando seu uso como adsorvente de poluentes orgânicos (azul de metileno e alaranjado de metila) em meio aquoso, sem submeter ao tratamento de ativação.

2.2.3 - Pirólise como meio de obtenção do biocarvão

A pirólise consiste na decomposição térmica da biomassa (ou outros tipos de matérias-primas) que ocorre na ausência ou presença controlada de oxigênio, de modo a evitar a combustão do material (BALAT *et al*., 2009). O processo resulta na conversão da biomassa em gases não-condensáveis de baixo peso molecular (CO_2, CO, CH_4, C_2H_2, C_2H_4 e C_6H_6), gases condensáveis (bio-óleo ou alcatrão) e carvão sólido (TSAI, 2017).

O BC se diferencia do carvão vegetal e de outros materiais a base de carbono devido à sua aplicação no solo ou no gerenciamento ambiental. No entanto, apresenta estruturas aromáticas semelhantes, formadas durante a pirólise, que são essenciais para sua capacidade de adsorção (LEHMANN & JOSEPH, 2017). Além do carbono, o oxigênio, o hidrogênio e os minerais residuais (cinzas inorgânicas) também integram o BC, que devido às reações de desvolatilização e condensação ocasionadas durante a pirólise, pode apresentar elevados valores de poder calorífico e área de superfície específica (TSAI, 2017).

Os resíduos lignocelulósicos consistem na principal fonte de matéria-prima para a produção de BC. Esses resíduos são constituídos principalmente de celulose, hemiceluloses e lignina que afetam as características do processo e exercem forte influência sobre as distribuições dos produtos (WANG *et al*., 2011).

A celulose e hemiceluloses são as principais fontes de voláteis e consistem nas fontes primárias de gases condensáveis e não-condensáveis, respectivamente. Devido a sua estrutura aromática, a lignina, por sua vez, tem seu processo de degradação mais lento, em uma ampla faixa de temperatura, fato esse que favorece o rendimento do BC (TSAI, 2017). A variabilidade na distribuição dos produtos resultante da pirólise de cada um dos componentes principais da biomassa pode ser visualizada na Tabela 2.

A pirólise da celulose e das hemiceluloses resultam em maior rendimento de bio-óleo e menor rendimento de BC. Por outro lado, a conversão térmica da lignina resulta em maior rendimento (WANG *et al*., 2011).

Os componentes lignocelulósicos apresentam comportamentos térmicos distintos. A Figura 7 mostra as curvas TG/DTG das pirólises das hemiceluloses, celulose e lignina realizadas por Yang *et al*. (2007). As degradações das hemiceluloses ocorreram entre 210 e 315 °C, onde a máxima perda de massa foi observada próximo a 268 °C. Ao final da decomposição, o resíduo sólido remanescente observado em 900 °C, foi em torno de 20%. Por outro lado, a pirólise da celulose ocorreu em temperaturas mais elevadas, entre 315 e 400 °C, com um pico de perda de massa em cerca de 355 °C.

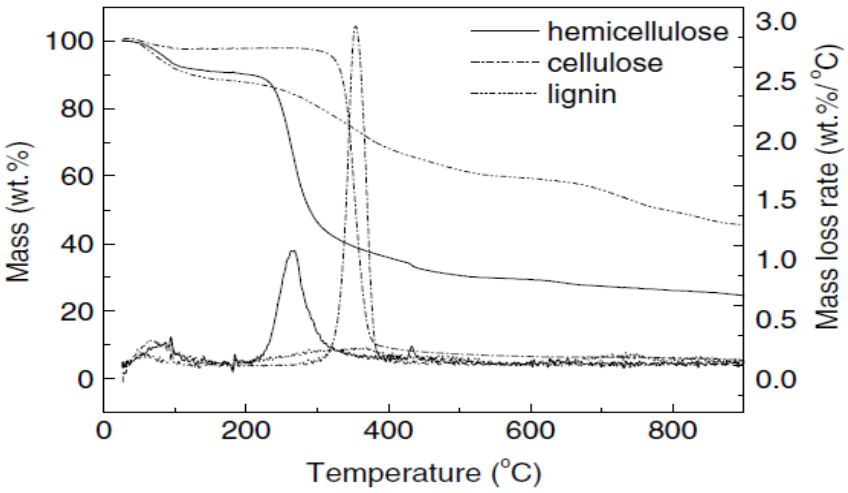
Tabela 2 - Rendimento, em percentagem, dos produtos obtidos a partir da pirólise dos três componentes principais da biomassa lignocelulósica.

Amostras	Bio-óleo	Gás	Carvão
Celulose	81,41	12,15	6,44
Hemicelulose	44,22	36,73	19,05
Lignina	21,77	37,9	40,33

Fonte: Adaptado de WANG *et al*. (2011).

Os autores verificaram que praticamente toda a celulose foi decomposta em até 400 °C, restando um baixo residual sólido próximo a 900 °C. Por fim, nota-se que a decomposição da lignina aconteceu em uma ampla faixa de temperatura, com início próximo a temperatura ambiente até aproximadamente 900 °C, com uma pequena taxa de perda de massa, resultando em maior percentual de resíduo sólido, cerca de 45,7% (YANG *et al*., 2007).

Figura 7 - Curvas da pirólise da hemicelulose, celulose e lignina.



Fonte: YANG *et al*. (2007).

2.2.4 - Importância das condições de pirólise nas propriedades físico-químicas e nos mecanismos de adsorção do biocarvão

As relações entre as propriedades físico-químicas de superfície, as condições de pirólise e os principais mecanismos de adsorção de cobre, cádmio e chumbo pelo BC foram investigadas por Zhou *et al*. (2018) e Zhou *et al*. (2019). Nesses estudos, os BC's foram pirolisados sob

diferentes temperaturas (300 °C a 700 °C) e tempos de residência (2 h, 4 h e 6 h) visando a obtenção de BC's com diferentes propriedades de superfície e estruturas químicas.

Os BC's preparados em baixas temperaturas exibiram carboidratos e/ou celulose em suas composições resultante da incompleta decomposição da biomassa, o que prejudicou a formação dos grupos funcionais de superfície contendo oxigênio. No entanto, os BC's pirolisados a 400 °C apresentaram grandes quantidades de grupos funcionais livres contendo oxigênio na superfície. As altas temperaturas (700 °C) contribuíram para a formação de estruturas mais aromáticas e a presença de carbonatos (ZHOU *et al*., 2018).

A temperatura de pirólise desempenhou papel predominante sobre as propriedades de superfície dos BC's, uma vez que as quantidades de grupos funcionais diminuíram drasticamente com o aumento da temperatura, principalmente os grupos funcionais contendo oxigênio, como hidroxilas e carboxilas, que participam na coordenação de metais pesados (ZHOU *et al*., 2019).

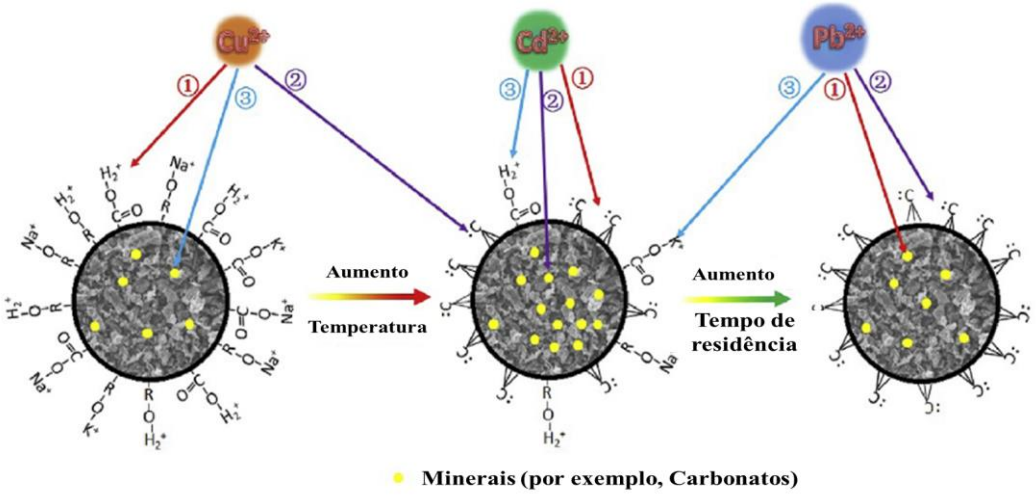
Uma determinada temperatura de pirólise que seja suficiente para remover os grupos funcionais de superfície contendo oxigênio, mas não é suficiente o bastante para resultar na formação de carbono aromático e/ou partículas minerais, pode levar a um desempenho de adsorção insatisfatório. Isso foi observado para os BC's produzidos a 500 °C (ZHOU *et al*., 2019).

Além disso, longos períodos de tempo podem levar à decomposição dos grupos funcionais e carbonatos, no entanto, podem resultar na formação de carbonos aromáticos e influenciar os diferentes mecanismos de adsorção de metais pesados (ZHOU *et al*., 2019). A Figura 8 ilustra os principais mecanismos de adsorção dos três íons metálicos e as relações com as condições de pirólise em sistema de metal único.

Os resultados obtidos mostraram a seletividade dos íons metálicos por determinados grupos químicos de superfície. A complexação de superfície foi o principal mecanismo responsável pela adsorção de cobre (Cu^{2+}) devido à sua afinidade com os grupos funcionais de superfície contendo oxigênio, como hidroxilas e carboxilas (ZHOU *et al*., 2018).

A precipitação com minerais mostrou ser o mecanismo de adsorção primário para o chumbo devido à sua preferência em formar precipitados com carbonatos. O cádmio apresentou maiores afinidades com os grupos funcionais contendo oxigênio em relação ao chumbo, e, maiores reações de precipitação comparado ao cobre, embora a interação cátion-π tenha sido o mecanismo principal (ZHOU *et al*., 2018).

Figura 8 - Influência das condições de pirólise sobre os mecanismos de adsorção de cobre, cádmio e chumbo.



Fonte: Adaptado de ZHOU *et al*. (2018).

Os mesmos mecanismos predominantes foram observados para um ambiente de competição contendo os três íons metálicos. Esses resultados mostraram que a seletividade de adsorção para um determinado íon metálico pode ser ajustada através das condições de pirólise. Os BC's preparados sob baixa temperatura e curto tempo; alta temperatura e curto tempo, e, alta temperatura e longo período apresentaram capacidades de adsorção superiores para cobre, chumbo e cádmio, respectivamente, devido a formação de maiores quantidades de grupos funcionais contendo oxigênio, minerais e carbono aromático (ZHOU *et al*., 2019).

A relação entre as propriedades físico-químicas, afetadas pelas condições de pirólise, e os mecanismos de adsorção, que governam a seletividade dos íons de metais pesados, também foi relatada por vários pesquisadores. Um estudo realizado com BC's de cascas de amendoim, preparados sob diferentes temperaturas de pirólise (300 °C, 350 °C, 400 °C, 500 °C e 600 °C) para sorção de Pb^{2+}, mostraram que, mesmo com o aumento da temperatura, a precipitação continuou sendo o mecanismo predominante, seguido pela interação Pb^{2+}-π (WANG *et al*., 2015).

A sorção seletiva de metais pesados como Pb, Cd, Cu e Zn por BC's produzidos a partir de diferentes condições de pirólise e tipos de matérias-primas foi investigada por Van Poucke *et al*. (2019). O BC de esterco de vaca, produzido a 550 °C por 10 min, apresentou capacidade de sorção superior para todos os metais em comparação com os obtidos de grama e de madeira de pinho. A capacidade superior de sorção do BC de esterco foi atribuída ao pH mais elevado

e maiores concentrações de fosfatos e carbonatos. Esses ânions podem formar precipitados metálicos que contribuem para a alta capacidade de sorção que, por sua vez, são controlados pela temperatura de pirólise (VAN POUCKE *et al*., 2019).

Os autores também observaram que o BC de esterco apresentou afinidade específica com o chumbo e o cobre em um sistema multicontaminado. Também observaram que após a remoção total desses íons da solução começou a ocorrer a adsorção de cádmio e zinco, indicando a possibilidade de remoção seletiva de metais pesados em águas contaminadas através do ajuste da dosagem de adsorvente e das condições de pirólise (VAN POUCKE *et al*., 2019).

A capacidade de remoção de Pb^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} e Cr^{6+} por BC's derivados de lodo de digestão anaeróbia foi investigada para cada metal separadamente. Os resultados revelaram que o BC produzido a 600 °C foi o adsorvente mais eficiente para todos os metais pesados, especialmente para o chumbo. A precipitação e a troca iônica foram os mecanismos dominantes para a remoção de chumbo devido à sua associação com PO_4^{3-} e CO_3^{2-} e às reações de troca entre Ca^{2+} e Mg^{2+}. Outros mecanismos também foram observados, como interação eletrostática e complexação de superfície com grupos funcionais carboxílicos e hidroxílicos (HO *et al*., 2017).

2.2.5 - Otimização e planejamento das condições experimentais da pirólise

Não obstante, subsiste até este momento, um conhecimento ainda limitado acerca do uso de determinados tipos de matérias-primas (INTANI *et al*., 2018; SIDDIQUI *et al*., 2019; SULAIMAN *et al*., 2018) bem como dos efeitos das variáveis de produção sobre as propriedades físico-químicas do BC (YAVARI; MALAKAHMAD; SAPARI, 2016). Nessa perspectiva, a relação entre as variáveis de síntese e o ajuste das características desejadas do BC podem ser investigadas e, suas condições de preparação, otimizadas, aplicando-se a metodologia de superfície de resposta (MSR).

A MSR tem sido umas das principais ferramentas utilizadas na otimização das condições experimentais de vários processos, porém a sua aplicação na produção de BC ainda é pouco encontrada na literatura (ZAMANI *et al*., 2017). Pode ser utilizada na otimização de uma determinada resposta quando esta é influenciada por diversas variáveis independentes (YAVARI; MALAKAHMAD; SAPARI, 2016). Além disso, também possibilita investigar como os efeitos de interação entre as variáveis interferem na resposta desejada, permitindo a

obtenção de informações significativas sobre o processo experimental, até então, negligenciadas (MENYA *et al*., 2020).

Estudos recentes têm investigado os efeitos de interação entre as variáveis de pirólise sobre as propriedades de sorção do BC. O conhecimento sobre essas interações é de fundamental importância para melhorar o desempenho de adsorção do BC, já que diferentes condições de preparação são necessárias para diferentes tipos de contaminantes (ZHOU *et al*., 2019; ZHOU *et al*., 2020).

Segundo a literatura, a MSR tem sido aplicada na otimização das condições de preparação do BC visando o ajuste das suas propriedades físico-químicas, bem como para melhorar seu desempenho como adsorvente. Os planejamentos experimentais empregados e as variáveis otimizadas nesses estudos podem ser visualizados no APÊNDICE C. No entanto, dentre estes, apenas três aplicaram esta ferramenta para investigar a influência das condições de pirólise sobre a capacidade de adsorção de metais pesados, como o cádmio (ZHOU *et al*., 2019), chumbo (ZHOU *et al*., 2020) e zinco (ZAMANI *et al*., 2017).

Neste caso, os fatores do processo de pirólise mais investigados foram a temperatura, a taxa de aquecimento e o tempo de residência. A MSR demonstrou que a temperatura foi o parâmetro de pirólise que exerceu maior efeito sobre as propriedades físico-químicas dos BC’s que determinam seu potencial como adsorvente de metais pesados. Os efeitos da taxa de aquecimento e do tempo de residência também foram significativos, porém tiveram impactos menores sobre a capacidade de adsorção.

As condições ótimas de preparação, encontradas por MSR, podem ser visualizadas na Tabela 3. Podemos observar que, os valores experimentais das capacidades de adsorção de cádmio, chumbo e zinco pelos BC’s otimizados ficaram muito próximos aos valores previstos por MSR.

Isso nos permite inferir que a MSR pode ser utilizada na otimização das variáveis de pirólise visando a produção de BC. Além disso, as condições investigadas nos estudos podem ser utilizadas como parâmetros iniciais de otimização para obter BC’s com melhores performances de adsorção, levando em consideração o tipo de matéria-prima e as características específicas de cada tipo de contaminante.

Tabela 3 - Valores das variáveis de pirólise e dos resultados experimentais e preditivos das respostas após a otimização do processo por MSR.

Tipo de Biomassa	**Variáveis otimizadas e valores**			**Respostas**			**Ref.**
	Temp. (°C)	Tx. aquecim. (°C/min)	Tempo resid. (h)	Maximizar	Resultado Experimental	Resultado Previsto	
Eichhornia crassipes *(aguapé)*	393	15,56	2,42	capacidade de adsorção de cádmio (mg/g)	20,175	21,168	ZHOU *et al*. (2019).
Eichhornia crassipes *(aguapé)*	433	19,96	2,65	capacidade de adsorção de chumbo (mg/g)	24,94	24,95	ZHOU *et al*. (2020).
Cachos de frutos de dendezeiros	615	8,00	2,13	capacidade de adsorção de zinco (mg/g)	15,18	14,98	ZAMINI *et al.* (2017).

Fonte: O autor (2022).

2.2.6 - Uso de biocarvão na remediação de metais pesados

O BC tem chamado a atenção mundial devido ao seu uso multifuncional em aplicações agrícolas e ambientais (ANAWAR *et al*., 2015; BEESLEY *et al*., 2011; LEHMANN, 2007). Esse material, quando aplicado ao solo, estabelece um novo equilíbrio entre os processos de adsorção e dessorção que ocorrem entre as fases sólida e líquida, influenciando na concentração dos poluentes inorgânicos entre essas fases. Além disso, esse efeito pode ser prolongado devido a sua maior resistência à degradação (BEESLEY *et al*., 2015).

O potencial de sorção do BC está relacionado com suas propriedades físico-químicas como área superficial, microporosidade, carga de superfície e funcionalidade química. Sabe-se, que estes fatores são determinantes para escolha de sua aplicação, uma vez que interferem nos diferentes mecanismos de interação existentes entre o BC e os contaminantes inorgânicos, como por exemplo, atração e repulsão eletrostática, troca iônica e precipitação (AHMAD *et al*., 2014).

Nesse contexto, a redução das concentrações de metais pesados presentes nos solos e recursos hídricos requer estratégias de remediação mais eficientes, que sejam de baixo custo e mais sustentáveis (SIZMUR *et al*., 2017). É justamente nesse sentido que o BC vem sendo considerado um substituto economicamente viável ao carvão ativado na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos do meio ambiente (LIU *et al*., 2012).

Os mecanismos de adsorção determinam a remoção eficiente dos metais pesados pelos BC's e são discutidos em diversos estudos (HO *et al*., 2017; ZHOU *et al*., 2018; GAO *et al*., 2019). De um modo geral, os principais mecanismos incluem: i) complexação com grupos funcionais de superfície; ii) precipitação; iii) troca de cátions e; iv) atração eletrostática.

A complexação de metais pesados com grupos funcionais (por exemplo, COOH, OH e R-OH) tem sido reportada como importante mecanismo de adsorção. Esses grupos funcionais contendo oxigênio podem participar da coordenação com metais devido à complexação de superfície com os grupos funcionais carboxilas (-COOH) e/ou hidroxilas (-OH). A interação de complexação dos grupos funcionais de superfície e os íons de metais pesados pode ser descrita, conforme as equações 1, 2 e 3 (WANG *et al*., 2015).

$$Biocarvão_{O-}^{O-} + M^{2+} \rightarrow Biocarvão_{O}^{O}M \qquad \text{Eq. [1]}$$

$$Biocarvão_{COO-}^{COO-} + M^{2+} \rightarrow Biocarvão_{COO}^{COO}M \qquad \text{Eq. [2]}$$

$$Biocarvão - C = C + M^{2+} \rightarrow Biocarvão - C = C{:}\ M^{2+} \qquad \text{Eq. [3]}$$

onde, M^{2+} representa os cátions metálicos.

O carbono aromático (como por exemplo, C=C e C=O) presente nas superfícies dos BC's funcionam como doadores de elétrons que interagem com os cátions metálicos que, devido às suas deficiências eletrônicas, agem como aceitadores de elétrons (DENG *et al*., 2019).

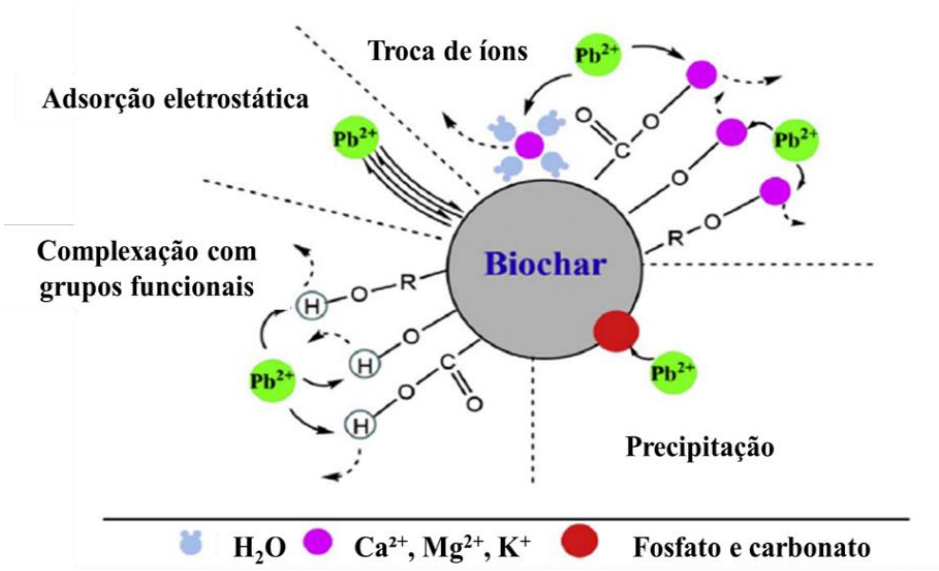
A troca de cátions também tem papel importante durante a adsorção. A alta mobilidade e atividade dos metais alcalinos e alcalinos terrosos, como K^{+}, Ca^{2+}, Na^{+} e Mg^{2+} em solução, permitem que sejam facilmente substituídos por íons de metais pesados (WANG *et al*., 2017). A ionização ou dissociação dos grupos de superfície, como os grupos carboxilas e fenólicos, podem levar à formação de cargas negativas na superfície dos BC's. Esses íons podem ficar retidos no BC por atrações eletrostáticas com os sítios de carga negativa, por complexação com os grupos funcionais, como hidroxila e carboxila, e, por precipitação com carbonatos e fosfatos,

por exemplo. Os cátions monovalentes são atraídos pelas cargas negativas das superfícies do BC e ficam retidos por atração eletrostática. Esses cátions não são capazes de coordenar com os grupos funcionais ácidos na superfície ou de formar precipitados. Por outro lado, o Ca^{2+} e o Mg^{2+} são retidos nos BC's por precipitação formando, por exemplo, $Ca/MgCO_3$ e por complexação com grupos funcionais contendo oxigênio (DENG *et al.*, 2019).

O mecanismo de precipitação envolve a formação de precipitados de metais pesados com minerais do BC. Geralmente os metais pesados podem precipitar com fosfatos (PO_4^{3-}), carbonatos (CO_3^{2-}), silicatos (SiO_4^{2-}) e hidroxilas (OH^-) (DENG *et al*., 2019). A Figura 9 ilustra os principais mecanismos de remoção de metais pesados pelo BC.

Embora a adsorção de metais pesados pelos BC's pode ser do tipo físico e/ou químico, muitos estudos relataram a adsorção química como o principal mecanismo (HO *et al*., 2017; ZHU *et al*., 2020). A prevalência por determinado tipo de adsorção vai depender, principalmente, da afinidade das propriedades de superfície do BC com o tipo de íon metálico, bem como das condições de pirólise (ZHOU *et al*., 2018), conforme podemos observar na Tabela 4.

Figura 9 - Ilustração dos principais mecanismos de remoção de metais pesados pelo biocarvão.



Fonte: Adaptado de HO *et al*. (2017).

Tabela 4 - Tipos de BC's preparados em diferentes condições de pirólise e principais mecanismos de adsorção envolvidos na remoção de diferentes tipos de metais pesados encontrados na literatura.

Tipo de BC	Condições de pirólise	Metais pesados	Mecanismos de adsorção	Referências
Lodo de digestão anaeróbia	- Temperatura: 600 °C. - Tempo de residência: 1h30min. - Taxa de aquecimento: 15 °C/min. - Fluxo de nitrogênio.	Pb^{2+}	1. Precipitação com minerais. 2. Troca de íons metálicos. 3. Complexação com grupos funcionais de superfície. 4. Interação eletrostática.	(HO *et al.*, 2017).
Caule de tabaco	- Temperatura: 700 °C. - Tempo de residência: 2 h. - Taxa de aquecimento: 10 °C/min. - Fluxo de nitrogênio.	Pb^{2+}	1. Precipitação com minerais. 2. Interação cátions-π. 3. Complexação com grupos funcionais de superfície.	(ZHOU *et al.*, 2018).
Caule de tabaco	- Temperatura: 700 °C. - Tempo de residência: 2 a 4h. - Taxa de aquecimento: 10 °C/min. - Fluxo de nitrogênio.	Cu^{2+}	1. Complexação com grupos funcionais de superfície. 2. Interação cátions-π. 3. Precipitação com minerais.	(ZHOU *et al.*, 2018).
Palha de arroz	- Temperatura: 700 °C. - Tempo de residência: 4h. - Taxa de aquecimento: não informada. - Fluxo de nitrogênio.	Cd^{2+}	1. Precipitação com minerais. 2. Troca de cátions. 3. Complexação com grupos funcionais de superfície. 4.Coordenação com elétrons-π.	(GAO *et al.*, 2019).
Lodo de esgoto	- Temperatura: 500 °C. - Tempo de residência: 4h. - Taxa de aquecimento: não informada. - Fluxo de nitrogênio.	Cd^{2+}	1. Precipitação com minerais. 2.Toca de cátions. 3. Complexação com grupos funcionais de superfície. 4. Coordenação com elétrons-π.	(GAO *et al.*, 2019).

Tabela 4 - Continuação.

Tipo de BC	Condições de pirólise	Metais pesados	Mecanismos de adsorção	Referências
Esterco de galinha	- Temperatura: 700 °C. - Tempo de residência: 4h. - Taxa de aquecimento: não informada. - Fluxo de nitrogênio.	Cd^{2+}	1. Precipitação com minerais. 2. Complexação com grupos funcionais de superfície. 3. Troca de cátions.	(HUANG *et al*., 2018).
Vermicomposto com e sem modificação com $KMnO_4$.	- Temperatura: 500 °C. - Tempo de residência: 2h. - Taxa de aquecimento: 15 °C/min. - Fluxo de nitrogênio.	Cd^{2+}	1. Precipitação com minerais. 2. Complexação com grupos funcionais de superfície. 3. Troca de cátions. 4. Coordenação cátions-π.	(ZHANG *et al*., 2020).

Fonte: O autor (2022).

2.3 – Adsorção

2.3.1 - Adsorção como um fenômeno de superfície

Os efeitos adversos promovidos por metais pesados nos ecossistemas aquáticos têm levado à busca por métodos alternativos de tratamentos, dentre os quais, podemos citar: troca iônica, osmose reversa, nanofiltração, coagulação-floculação, eletrocoagulação e adsorção. Esses métodos apresentam benefícios e limitações particulares, como é o caso da adsorção, cuja limitação está associada à falta de um adsorvente universal com capacidade de adsorção variável para diferentes tipos de materiais (GUSAIN *et al*., 2021).

O processo de adsorção permite avaliar a capacidade de um sólido em acumular na sua superfície determinadas substâncias de soluções aquosas ou gasosas (TIEN, 2019). Os materiais que possuem essa capacidade são denominados de adsorventes e as espécies que são aderidas à superfície são referidas como adsorbatos (DUBEY *et al*., 2021).

De um modo geral, a adsorção é um fenômeno de superfície, em que o aumento da concentração do adsorbato da solução próximo à superfície do adsorvente é resultante da natureza da energia de superfície. Geralmente, as superfícies dos adsorventes são energicamente heterogêneas (ou seja, apresentam sítios ativos com energias distintas) que

interagem com as espécies próximas à superfície do adsorvente (WORCH, 2012a). Alguns termos e definições sobre adsorção são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Alguns termos e definições sobre adsorção.

Termo	Definição
Adsorção	Enriquecimento de um ou mais componentes nas proximidades de uma interface.
Adsorbato	Substância no estado adsorvido.
Adsorvente	Material sólido no qual ocorre a adsorção.
Quimissorção	Adsorção envolvendo adsorção química.
Fisissorção	Adsorção sem ligação química.
Capacidade da monocamada	Quantidade adsorvida quimicamente necessária para ocupar todos os locais da superfície ou quantidade adsorvida necessária para cobrir a superfície.

Fonte: ROUQUEROL *et al*. (2014).

A força responsável pela adesão ou fixação do adsorbato na superfície do adsorvente determina a natureza da adsorção, ou seja, adsorção física ou química (DUBEY *et al*., 2021). As diferenças entre as características da adsorção física (fisissorção) e química (quimissorção) podem ser visualizadas na Tabela 6.

A viabilidade econômica de um processo de separação por adsorção é dependente da seletividade e da capacidade de adsorção do adsorvente. Nesse sentido, os sistemas de quimissorção são geralmente utilizados apenas para a remoção de traços de impurezas, uma vez que apresentam alta seletividade e baixa capacidade. Por outro lado, os processos de separação em massa por adsorção, quase sempre dependem da adsorção física (RUTHVEN, 2008).

Tabela 6 - Principais características da fisissorção e quimissorção.

Adsorção física	Quimissorção
- Baixo calor de adsorção;	- Alto calor de adsorção;
- 1,0 a 1,5 vezes o calor latente de evaporação;	- > 1,5 vezes o calor latente de evaporação;
- Não específico;	- Altamente específico;
- Monocamada ou multicamada;	- Apenas monocamada;
- Nenhuma dissociação de espécies adsorvidas;	- Pode envolver dissociação;
- Apenas significativa em temperaturas relativamente baixas;	- Possível em uma ampla faixa de temperaturas;
- Rápida, não ativada, reversível;	- Ativa, pode ser lenta e irreversível;
- Sem transferência de elétrons, embora pode ocorrer a polarização do adsorbato.	- Transferência de elétrons levando à formação de ligação entre o adsorbato e a superfície.

Fonte: RUTHVEN (2008).

2.3.2 - Isotermas de adsorção

Do ponto de vista prático, a teoria de adsorção consiste em três elementos principais: o equilíbrio, a cinética e a dinâmica de adsorção. O equilíbrio de adsorção descreve a dependência da quantidade adsorvida na concentração do adsorbato a uma dada temperatura. A posição de equilíbrio de um dado sistema depende das forças das interações adsorbato/adsorvente, sendo influenciada pelas propriedades do adsorbato e do adsorvente, bem como das propriedades da solução aquosa, tais como temperatura, valor de pH e ocorrência de competição de adsorbatos (WORCH, 2012b).

Embora a adsorção de soluto único seja, na prática, uma exceção, aspectos gerais sobre o processo podem ser melhores explicados. Sendo assim, a relação de equilíbrio pode ser descrita em sua forma geral, conforme a equação 4 (WORCH, 2012b).

$$Q_{eq} = f(c_{eq}, T) \qquad \text{Eq. [4]}$$

Onde,

Q_{eq} é a quantidade adsorvida no estado de equilíbrio;

C_{eq} é a concentração de adsorbato no estado de equilíbrio e;

T é a temperatura.

No entanto, para fins práticos, é comum considerar a temperatura como sendo constante e a relação de equilíbrio é expressa na forma de isoterma de adsorção (WORCH, 2012b), como mostra a equação 5.

$$Q_{eq} = f(c_{eq}) \quad T = constante \qquad \text{Eq. [5]}$$

Simplificadamente, quando um adsorbato é colocado em contanto com um adsorvente, os íons ou moléculas da solução aquosa tendem a se acumularem na superfície do adsorvente até que a concentração do soluto na fase líquida permaneça constante. Neste caso, o sistema alcançou o equilíbrio dinâmico e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_{eq}) pode ser determinada, de acordo com a equação 6 (MELO *et al*., 2014).

$$q_{eq} = \frac{(C_o - C_{eq})V}{m} \qquad \text{Eq. [6]}$$

Onde,

C_o (mg/L) é a concentração inicial do adsorbato;

C_{eq} (mg/L) é a concentração do adsorbato no equilíbrio;

V (L) é o volume da solução;

m (g) é a massa do adsorvente.

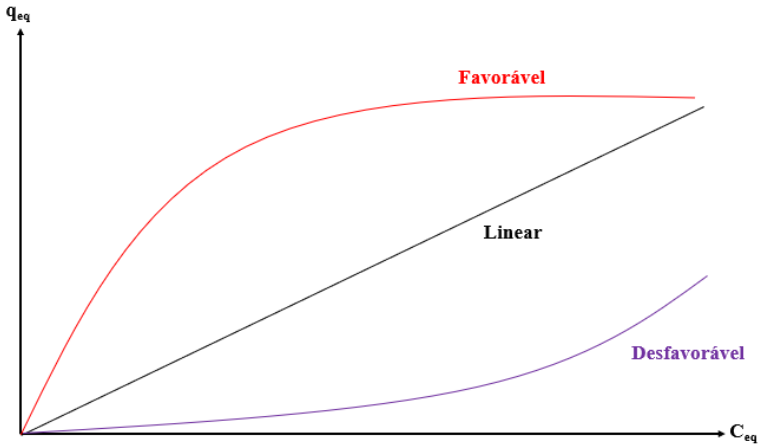
A partir dos dados de equilíbrio de adsorção obtidos experimentalmente, é possível a construção de um gráfico de isoterma de adsorção. Os gráficos de q_{eq} *versus* C_{eq} obtidos podem fornecer informações relevantes sobre o processo de adsorção (MELO *et al*., 2014). A Figura 10 mostra as diferentes formas de isotermas.

A isoterma linear indica que a massa de adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida. Por outro lado, a isoterma favorável informa que a massa do adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida. Por fim, a isoterma desfavorável revela que a massa de adsorbato retida por unidade de massa do

adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida (MELO *et al*., 2014).

Muitos modelos foram propostos, com dois ou mais parâmetros, para ajustar os dados experimentais de isotermas de adsorção. Dentre os modelos mais comumente utilizados, destacam-se as equações de Langmuir e Freundlich, uma vez que é possível prever a capacidade máxima de adsorção (modelo de Langmuir), bem como descrever o comportamento dos dados experimentais com o uso de apenas dois parâmetros (GUSAIN *et al*., 2021; MELO *et al*., 2014), seguido pelos modelos de Dubinin-Radushkevich e Redlich-Peterson (TRAN *et al*., 2017).

Figura 10 - Diferentes formas de isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de MELO *et al*. (2020).

2.3.2.1 - Modelo de Langmuir

A equação teórica de Langmuir (LANGMUIR, 1918) foi originalmente aplicada a adsorção de gases em uma superfície sólida. Esse modelo foi desenvolvido utilizando as seguintes suposições: (1) adsorção em monocamada (uma vez que o adsorbato ocupa um sítio ativo, nenhuma adsorção adicional pode ocorrer naquele local) e reversível; (2) número fixo de sítios ativos acessíveis e disponíveis na superfície do adsorvente e todos possuem a mesma energia; (3) energia constante entre a interface líquido-sólido e não existência de interação entre as espécies de adsorbato (SINGH; VERMA, 2019; TRAN *et al*., 2017). A forma não-linear da equação de Langmuir é descrita da seguinte forma:

$$q_e = \frac{K_L Q_{max} C_e}{1 + K_L C_e} \qquad Eq.\ [7]$$

onde, C_e (mg/L) é a concentração de adsorbato em equilíbrio na fase líquida; q_e (mg/g) é a quantidade de adsorbato adsorvida na superfície do adsorvente; Q_{max} (mg/g) é a capacidade máxima de adsorção de monocamada saturada de um adsorvente e; K_L (L/mg) é a constante de equilíbrio de Langmuir, relacionada à afinidade entre o adsorbato e o adsorvente.

Um bom adsorvente deve apresentar uma elevada capacidade de adsorção teórica (Q_{max}) e uma inclinação de isoterma de adsorção inicial íngreme, ou seja, um alto valor de K_L. Além disso, caso os dados experimentais estejam descritos adequadamente pelo modelo de Langmuir, é essencial o cálculo do fator de separação ou parâmetro de equilíbrio (TRAN *et al*., 2017).

2.3.2.1.1 - Fator de separação ou parâmetro de equilíbrio (R_L)

As características essenciais do modelo de Langmuir pode ser expressa em termos de uma constante adimensional, denominada fator de separação (R_L) definido da seguinte forma (HALL *et al*., 1966):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \qquad Eq.[8]$$

onde, R_L é a constante do fator de separação (adimensional) do sistema de adsorção sólido/líquido; K_L (L/mg) é a constante de equilíbrio de Langmuir e; C_o (mg/L) é a concentração inicial de adsorbato. Por meio do valor do fator de separação (R_L) e do expoente de Freundlich (n) é possível prever a forma da isoterma (WORCH, 2012b), conforme a Tabela 7.

O fator de separação não é uma constante de Langmuir e seus valores irão variar conforme as concentrações iniciais de adsorbato, calculados a partir da constante de equilíbrio de Langmuir (K_L) (TRAN *et al*., 2017).

Tabela 7 - Relações entre os parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich e as formas de isotermas de adsorção.

Expoente de Freundlich	Fator de Separação	Formas de isotermas	Observações
$1/n = 0$	$R_L = 0$	Irreversível	Horizontal
$1/n < 1$	$R_L < 1$	Favorável	Côncava

Tabela 7 – Continuação.

Expoente de Freundlich	Fator de Separação	Formas de isotermas	Observações
1/n = 1	R_L = 1	Linear	Linear
1/n > 1	R_L > 1	Desfavorável	Convexa

Fonte: Tran *et al*. (2017).

2.3.2.2 - Modelo de Freundlich

A equação de Freundlich foi uma das primeiras equações empíricas utilizadas para descrever dados de equilíbrio e características de adsorção para uma superfície heterogênea (FREUNDLICH, 1906). A forma não-linear da equação de Freundlich pode ser expressa da seguinte maneira:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \qquad Eq.\ [9]$$

onde, q_e (mg/g) é a quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio; C_e (mg/L) é a concentração de adsorbato no equilíbrio; K_F ((mg/g)/(mg/L)^n) é a constante de Freundlich e; *n* (adimensional) é o parâmetro de intensidade de Freundlich, o qual indica a magnitude da força motriz da adsorção ou a heterogeneidade da superfície.

Conforme a teoria de Freundlich, a forma da isoterma de adsorção é linear quando 1/*n* = 1; favorável quando 1/ *n* < 1 e desfavorável quando 1/*n* > 1 (TRAN *et al*., 2017).

2.3.2.3 - Modelo de Redlich-Peterson

Foi proposto considerando as limitações dos modelos de Langmuir e Freundlich (REDLICH; PETERSON, 1959). Nesse sentido, incorpora as características dos dois modelos, podendo ser aplicado para demonstrar o equilíbrio de adsorção em uma ampla faixa de concentrações de adsorbato, podendo ser aplicado a sistemas homogêneos e heterogêneos (TRAN *et al*., 2017). A equação não-linear do modelo de Redlich-Peterson é descrita da seguinte forma:

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^{\beta}} \qquad Eq.[10]$$

onde, K_{RP} (L/g) e a_{RP} (mg/L)$^{-\beta}$ são as constantes de Redlich-Peterson e β (adimensional) é um expoente cujo valor varia entre 0 e 1.

A equação de Redlich-Peterson se aproxima de uma isoterma linear (equação da lei de Henry) em baixa cobertura de superfície (β = 0), reduz-se à isoterma de Langmuir quando β = 1 e se transforma na isoterma de Freundlich quando K_{RP} e a_{RP} >> 1 e β = 1. Portanto, se o valor de β não estiver entre 0 e 1, o dado não é explicado adequadamente pela equação de Redlich-Person (TRAN *et al*., 2017). Esse modelo tem sido utilizado para prever os dados de equilíbrio envolvidos na biossorção de metais pesados onde, na maioria das situações, o valor de β é próximo de 1, indicando que os dados pode ser explicado adequadamente pelo modelo de Langmuir (MELO *et al*., 2020).

2.3.3 - Cinética de adsorção

Os equilíbrios de adsorção não são obtidos de forma instantânea, uma vez que a transferência de massa da solução para os poros dentro das partículas adsorventes é afetada pela resistência de transferência de massa que determina o tempo necessário para alcançar o equilíbrio (WORCH, 2012c).

Sendo assim, a cinética de adsorção consiste na taxa de remoção do adsorbato na fase fluida em função do tempo, e pode ser conduzida por diferentes processos, tais como (VIDAL *et al*., 2014):

a) transferência de massa externa: consiste na transferência de moléculas da solução para a superfície externa da partícula adsorvente;

b) difusão no poro: é resultante da difusão de moléculas na solução para o interior dos poros e;

c) difusão na superfície: corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro.

A velocidade de adsorção pode ser afetada por diversos fatores como temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorbato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho de poros (VIDAL *et al*., 2014).

Para um estudo de cinética de adsorção, um determinado volume de solução é colocada em contato com a massa adsorvente, onde a variação resultante de concentração é medida em função do tempo. A curva cinética pode ser obtida conforme a equação 11 (WORCH, 2012c).

$$c = f(t) \qquad \text{Eq. [11]}$$

Onde, *c* é a concentração e *t* o tempo.

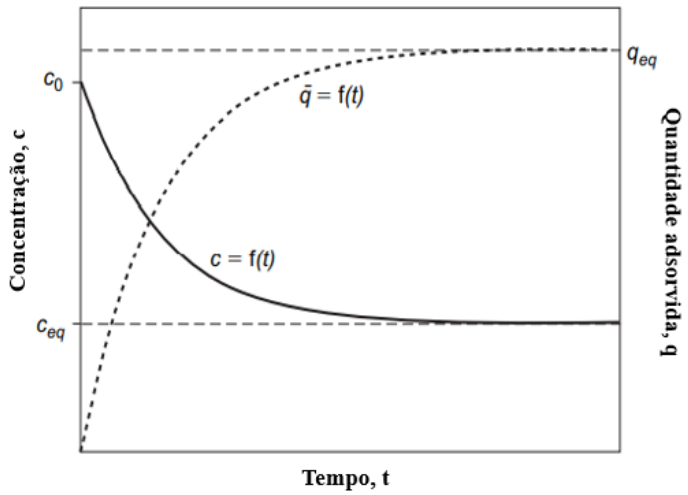
Durante a adsorção a concentração diminui, da concentração inicial (C_o) até a concentração de equilíbrio (C_{eq}). Considerando que, para cada tempo durante a adsorção a equação de equilíbrio se mantém, esta pode ser expressa de acordo com a equação 12 (WORCH, 2012c).

$$q = f(t) \qquad \text{Eq. [12]}$$

Onde, *q* é a concentração média da fase sólida (quantidade adsorvida).

A Figura 11 mostra as possíveis curvas de experimentos de cinéticas obtidas de acordo com as equações 10 e 11, respectivamente. É importante destacar que as curvas cinéticas depende do equilíbrio de adsorção, isto é, os modelos cinéticos apenas podem ser aplicados a partir da obtenção dos parâmetros de equilíbrio necessários (WORCH, 2012c).

Figura 11 - Curvas cinéticas.



Fonte: Adaptado de WORCH (2012c).

Na adsorção de fase aquosa alguns modelos têm sido amplamente utilizados para descrever matematicamente a constate de adsorção, que são: os modelos de reação cinética (ou seja, equações de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem), o modelo de Elovich e o modelo de difusão intrapartícula (TRAN *et al*., 2017).

2.3.3.1 - Modelo Pseudo-primeira ordem

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren (1898), considerado um dos modelos de maior simplicidade, foi proposto para um sistema líquido-sólido a fim de prever a velocidade de adsorção, no qual a velocidade de remoção do adsorbato em função do tempo é proporcional à diferença entre a concentração de saturação e o número de sítios ativos do adsorvente. Neste caso, a adsorção é caracterizada pela ocupação de um sítio ativo do adsorvente (NEUSATZ GUILHEN, 2018). A equação não-linear do modelo de pseudo-primeira ordem é descrita da seguinte forma:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \qquad \text{Eq. [13]}$$

onde, q_e e q_t (mg/g) são as quantidades de adsorbato adsorvido (mg/g) no equilíbrio e no tempo *t*, respectivamente; *t* é o tempo (min) e; k_1 (1/min) é a constante de velocidade da adsorção de pseudo-primeira ordem.

2.3.3.2 - Modelo Pseudo-segunda ordem

O modelo pseudo-segunda ordem foi proposto inicialmente por Blanchard *et al*. (1984) para a remoção de metais pesados da água utilizando zeólitas naturais. Esse modelo caracteriza a adsorção do adsorbato por dois sítios ativos do adsorvente, onde a velocidade de reação é dependente da quantidade adsorvida no equilíbrio e da quantidade de adsorbato adsorvida na superfície do adsorvente (NEUSATZ GUILHEN, 2018). A equação não-linear de pseudo-segunda é descrita da seguinte forma:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \qquad \text{Eq. [14]}$$

onde, q_e e q_t (mg/g) são as quantidades de adsorbato adsorvido no equilíbrio e no tempo t, respectivamente; *t* é o tempo (min) e; *k2* (g/mg.min) é a constante de velocidade da adsorção de pseudo-segunda ordem.

2.3.3.3 - Modelo de Elovich

A equação de Elovich foi inicialmente proposta por Roginsky e Zeldovich (1934) para o estudo de monóxido de carbono em dióxido de manganês e tem sido extensivamente aplicada a dados de quimissorção (MCLINTOCK, 1967). Esse modelo é adequado para sistemas cujas superfícies são heterogêneas e está associado a processos com taxa de adsorção mais lentas (NEUSATZ GUILHEN, 2018). A equação de Elovich pode ser expressa matematicamente da seguinte forma:

$$q_t = \frac{1}{\beta} ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} ln(t) \qquad Eq.[15]$$

onde, q_t é quantidade de adsorbato adsorvido por massa de adsorvente no tempo t; t é o tempo (min); α é a constante da taxa de adsorção inicial (mg/g.min) e; β (mg/g) é a constante de dessorção do experimento.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

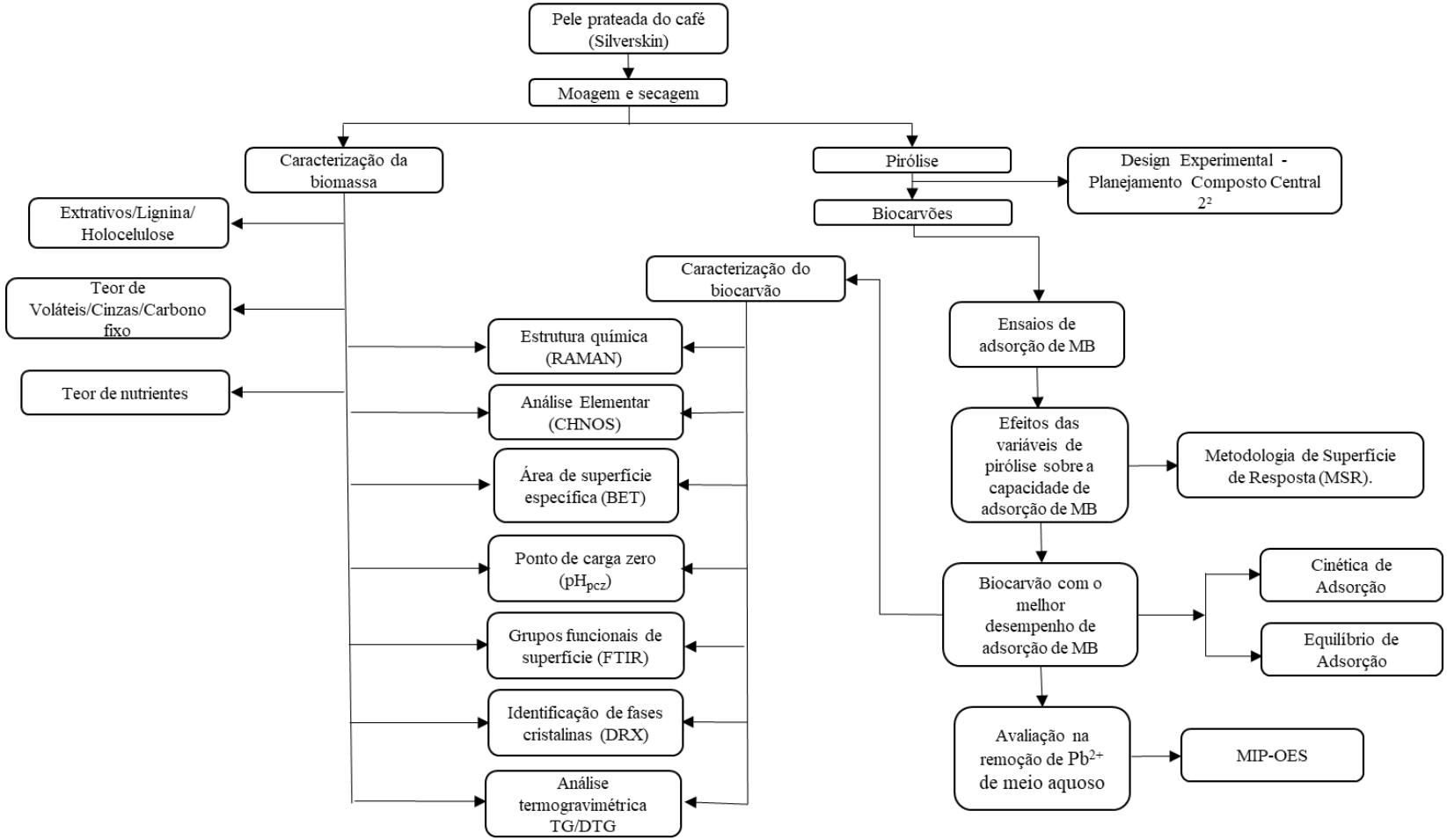
3.1 - Classificação da pesquisa

O presente trabalho utilizou-se do método hipotético-dedutivo para seu desenvolvimento por se tratar de uma pesquisa aplicada, explicativa, de caráter preponderantemente quantitativo e de procedimentos experimentais e bibliográficos. Quanto aos campos da ciência podemos classificá-la em multi e interdisciplinar, pois além da necessidade de conhecimentos em outras áreas (multidisciplinar), a complexidade do problema exige que estas disciplinas estejam interligadas no sentido de corroborar com as hipóteses elencadas.

3.2 - Procedimentos experimentais

Os procedimentos experimentais propostos no trabalho podem ser divididos em cinco etapas básicas: (i) pirólise da PPC sob diferentes temperaturas e tempos de pirólise, com base no planejamento composto central 2^2; (ii) avaliação dos efeitos das variáveis de síntese sobre a capacidade de adsorção do BC na remoção de azul de metileno (MB) e rendimento; (iii) realização dos estudos de cinética e equilíbrio de adsorção de MB pelo BC1; (iv) caracterizações físico-químicas do material a fim de determinar seu potencial uso como adsorvente e; (v) avaliação da capacidade do BC na remoção de Pb^{2+} em meio aquoso. A Figura 12 apresenta o fluxograma das etapas experimentais realizadas ao longo da pesquisa.

Figura 12 - Fluxograma das atividades experimentais desenvolvidas durante a pesquisa.



Fonte: O autor (2022).

3.2.1 - Materiais e Soluções

3.2.1.1 - Materiais

A pele prata de café (PPC) foi fornecida pela empresa Araxaminas Ind. e Com. (Minas Gerais, Brasil). A PPC foi triturada em partículas de, aproximadamente, 2 mm, seca em estufa a 105 °C por 24 h para ser usada como adsorvente nos estudos de remoção de Pb^{2+}. Os BC's foram moídos com o auxílio de almofariz e pistilo de porcelana e utilizado como adsorvente nos estudos de adsorção de MB e Pb^{2+}.

3.2.1.2 - Soluções

As soluções sintéticas de azul de metileno (MB) utilizadas para os ensaios de adsorção dos BC's foram preparadas a partir de uma solução estoque de 1000 mg/L. O corante catiônico hidratado (C.I. 52015) foi adquirido pela Neon Comercial Reagentes Analíticos (São Paulo, Brasil). As soluções padrões utilizadas nos diversos ensaios de adsorção foram obtidas a partir da diluição da solução estoque em água destilada.

As soluções sintéticas de chumbo utilizadas nos ensaios de adsorção foram preparadas a partir de uma solução estoque de chumbo na concentração de 1000 mg/L. O material de referência foi nitrato de chumbo II ($Pb(NO_3)_2$) com grau de pureza de 99% (Vetec Química Fina, Rio de Janeiro, Brasil). As soluções padrões utilizadas nos ensaios de adsorção foram preparadas a partir da diluição da solução estoque em água destilada.

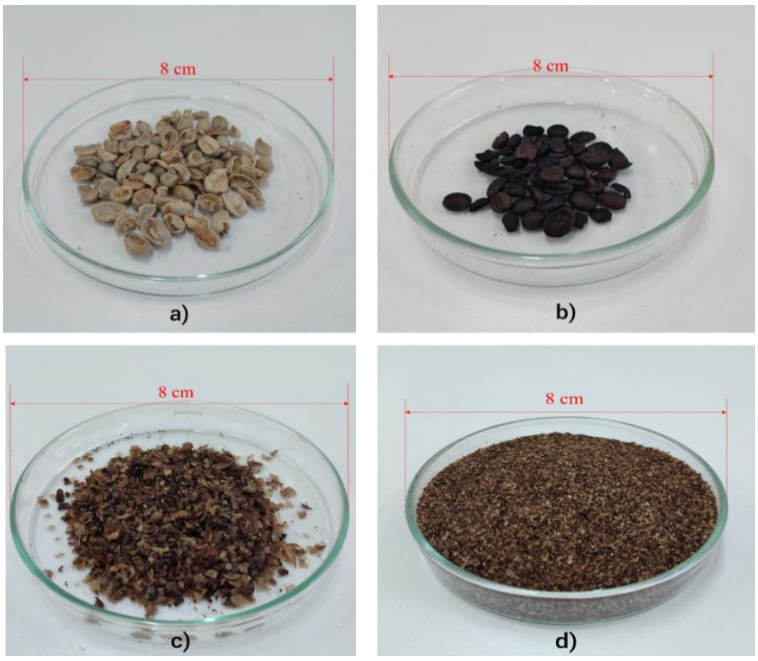
3.2.2 - Preparação da pele prateada de café (PPC)

O material foi moído em moinho de facas do tipo Willey, marca Solab, modelo SL-32 (ver Figura 13), em partículas menores (aprox. 2 mm) para sua homogeneização. Na sequência, a PPC foi seca em estufa a 105 ± 2 °C por 24 h para retirada da umidade antes de ser submetida ao processo de pirólise. A Figura 14 mostra o grão de café verde torrado e a PPC, após a cominuição.

Figura 13 – Moagem da pele prateada do café.

Fonte: O autor (2022).

Figura 14 - Grão de café verde (a) submetido ao processo de torrefação para obtenção do grão torrado (b) e película prateada liberada após o processo (c) e moída na granulometria de aproximadamente 2 mm (d).



Fonte: O autor (2022).

3.2.3 - Pirólise da PPC para obtenção do biocarvão

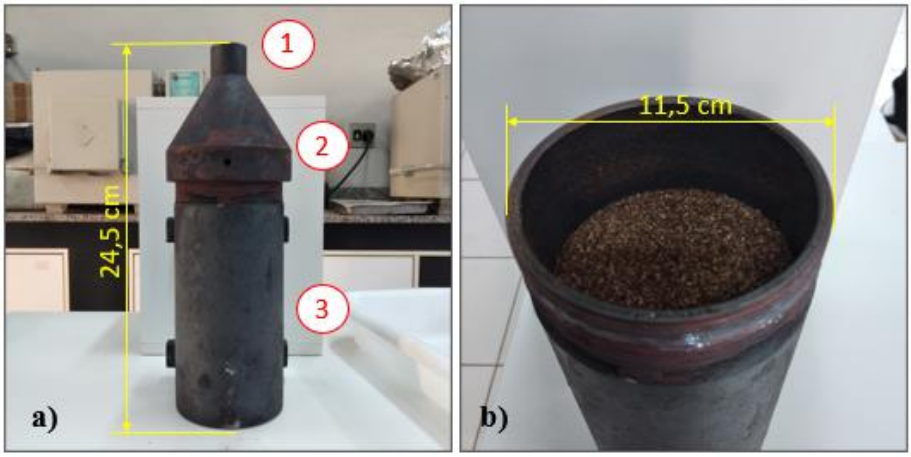
O biocarvão foi preparado no Laboratório de Biomateriais e Energia da Biomassa da Universidade Federal de Lavras/MG em forno elétrico tipo mufla, sob atmosfera reduzida de oxigênio, variando de forma planejada, temperatura e tempo de residência, a uma taxa de aquecimento constante de 10 °C.min^{-1}. A mufla, com painel digital para programação de rampas e patamares, da marca Quimis, modelo Q316624, utilizada durante o processo é apresentada na Figura 15.

Figura 15 - Forno mufla com painel eletrônico para programação de diferentes rampas e patamares.

Fonte: O autor (2022).

Os procedimentos realizados para a pirólise consistiram na pesagem, em balança analítica com precisão de 0,1 g (marca Shimadzu, modelo UX82005), de cerca de 260 g de PPC, seguido de secagem em estufa durante 24 h a 105 °C, para retirada da umidade. A massa de PCC utilizada correspondeu à capacidade máxima do reator para acomodar adequadamente a biomassa na granulometria selecionada. Na sequência, as amostras foram inseridas no interior do reator imediatamente após secagem, e, acondicionada na parte interna da mufla. Posteriormente, foi realizada a montagem do sistema de resfriamento e o acoplamento do condensador à mufla que foi programada, logo em seguida, conforme o planejamento experimental adotado. O início do processo de pirólise se deu com a abertura da água do sistema de resfriamento, acompanhado pela energização da mufla. A Figura 16 mostra o reator e as suas partes principais.

Figura 16 - Reator pirolítico com suas partes principais (a) e a capacidade máxima de PPC permitida no seu interior (b).



(1) Orifício com rosca para acoplamento do condensador e saída dos gases liberados durante a pirólise; (2) Tampa com rosca interna para junção do corpo do reator; (3) corpo do reator onde a biomassa foi acondicionada.

Fonte: O autor (2022).

O sistema de resfriamento foi acoplado na saída da tampa do reator após sua acomodação no interior do forno. O procedimento é apropriado para que os gases condensáveis sejam resfriados, condensados e coletados (bio-óleo ou líquido pirolenhoso). A Figura 17 mostra o reator acondicionado dentro da mufla e o sistema de resfriamento devidamente instalado.

A mufla foi programada conforme os valores de temperatura e tempo de residência estabelecidos no design experimental, que no caso, baseou-se num planejamento composto central 2^2. Para cada ponto experimental, foram calculados os tempos das rampas de aquecimento, considerando uma taxa de aquecimento constante e igual a 10 °C /min. Os cálculos foram realizados de acordo com a equação 16 (NICOLINI, 2013).

$$Taxa\ de\ aquecimento = \frac{(T_f - T_i)}{(H_f - H_i)} \qquad \text{Eq. [16]}$$

Onde:

Taxa de aquecimento: variação da temperatura em função do tempo (°C/min);

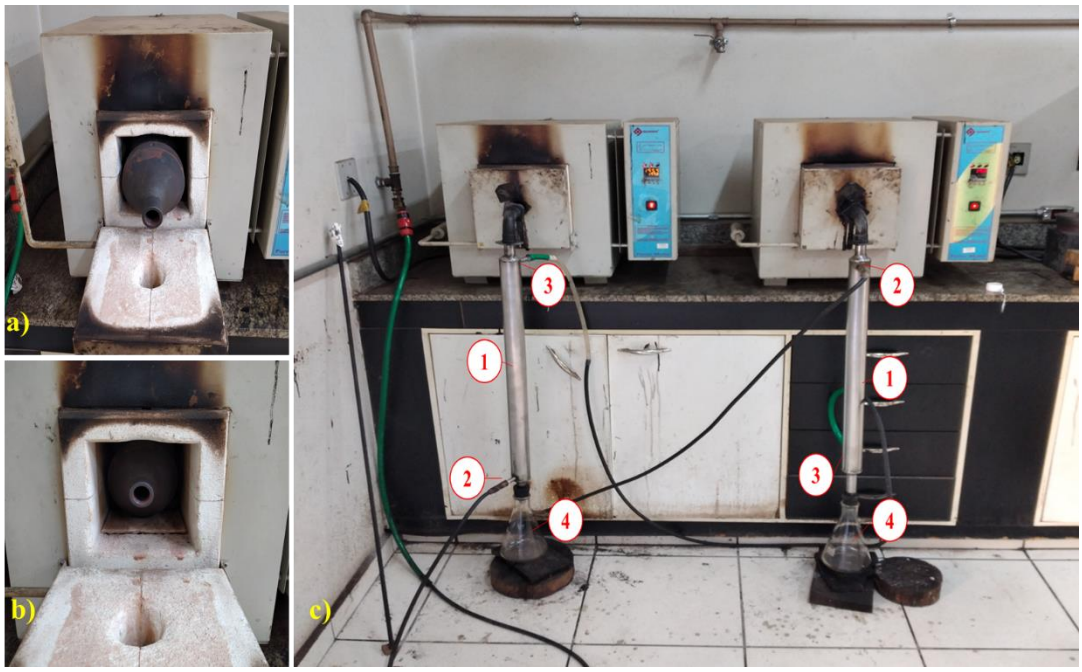
T_i: Temperatura inicial (°C);

T_f: Temperatura final (°C);

H_f: Tempo final, após a mufla atingir a temperatura final (min);

H_i: Tempo inicial (min).

Figura 17 - Inserção do reator no interior da mufla (a) devidamente acondicionado (b) para montagem do sistema de resfriamento e seus componentes (c) para início do processo de pirólise.



(1) Condensador; (2) e (3) Entrada e saída de água no condensador, respectivamente; (4) Coletor de bio-óleo acoplado na saída do condensador.

Fonte: O autor (2022).

Considerando uma taxa de aquecimento constante e igual a 10 °C/min, bem como uma temperatura inicial de 100 °C, a equação 16 foi reescrita da seguinte forma:

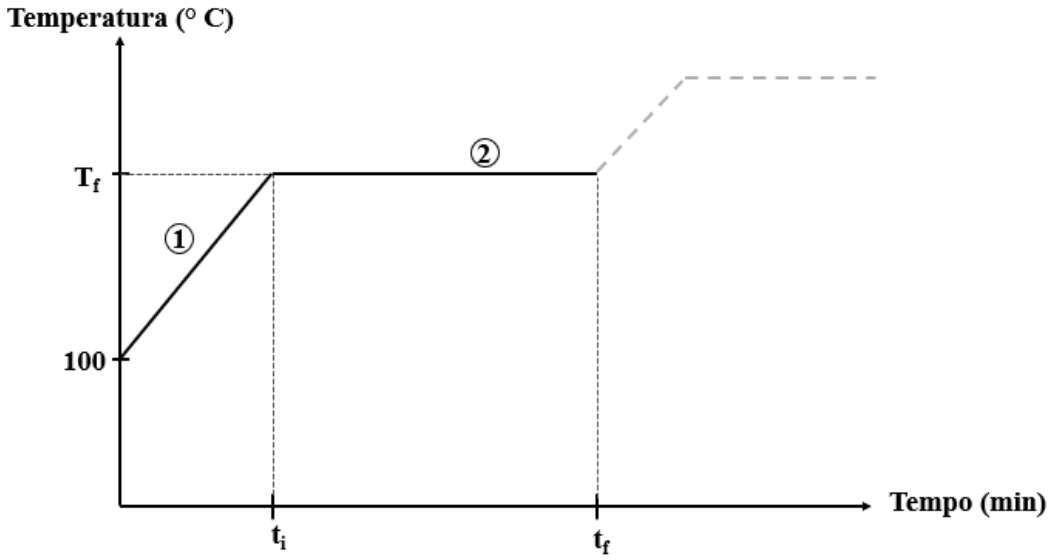
$$Tempo\ da\ rampa\ de\ aquecimento = \frac{(T_f\ -\ 100°\ C)}{10°\ C/min} \qquad \text{Eq. [17]}$$

onde, *Tempo da rampa de aquecimento* (min) é o tempo necessário para atingir a temperatura de trabalho (pirólise), considerando uma determinada taxa de aquecimento; T_f (°C) é a temperatura final da pirólise e; T_i (°C) é a temperatura inicial do processo (ponto de partida).

Tomando-se o valor de temperatura de pirólise como sendo de 550 °C, por exemplo, podemos calcular o tempo de rampa da seguinte forma: tempo de rampa de aquecimento = (550 – 100) / (10) = 45 min. Esse é o tempo necessário para a mufla atingir a temperatura de trabalho de 550 °C. A Figura 18 mostra o gráfico da programação das rampas e patamares da mufla para

realização do processo. Para cada temperatura de trabalho, foram calculados seus respectivos tempos de rampa de aquecimento.

Figura 18 - Gráfico da rampa de aquecimento e patamares programados para a realização da pirólise da PPC.



(1) Tempo de subida da rampa de aquecimento; (2) Tempo de permanência (ou residência) da biomassa dentro do reator na temperatura de pirólise desejada.

Fonte: O autor (2022).

Após o término do processo de pirólise, a mufla foi desligada e o reator deixado esfriar até temperatura ambiente. Em seguida, o sistema de resfriamento foi desmontado, seguido da abertura da mufla, retirada do reator e a coleta do BC. Na sequência, foram realizados os cálculos dos rendimentos gravimétricos dos BC's por diferença de massas nas temperaturas e tempos empregados no processo, conforme a equação 18 (NICOLINI, 2013). Posteriormente, os materiais foram armazenados em potes plásticos devidamente vedados.

$$\mathrm{RGBC} = \left(\frac{\mathrm{P2}}{\mathrm{P1}}\right).100 \qquad \text{Eq. [18]}$$

Onde, RGBC (%) é o rendimento gravimétrico em BC; P1 (g) é a massa inicial da PPC colocada no reator e; P2 (g) é a massa final do BC pós pirolise.

3.2.3.1 - Design experimental e otimização das condições de pirólise

Um planejamento fatorial K^n sugere trabalhar com *n* variáveis independentes examinadas em *K* níveis. Logo, um planejamento 2^2, remete o estudo de duas variáveis independentes, onde cada uma é testada em dois níveis diferentes (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

A pirólise da PPC foi otimizada usando a metodologia de superfície de resposta (MSR), com base no delineamento composto central (DCC) fatorial 2^2 utilizando cinco níveis de variáveis independentes (-α, -1, 0, +1 e +α), conforme ilustrado na Figura 19. O delineamento resultou em 13 experimentos, consistindo de 4 pontos fatoriais, 4 pontos axiais e 5 repetições no ponto central, conforme podemos observar na Tabela 8.

Tabela 8 - Matriz do planejamento experimental com os ensaios experimentais não aleatorizados.

Ensaios	**Valores das variáveis independentes**		**Valores codificados**	
	Temperatura (°C)	Tempo de residência (min)	X_1	X_2
1	400	120	-1,000	-1,000
2	700	120	1,000	-1,000
3	400	240	-1,000	1,000
4	700	240	1,000	1,000
5	338	180	-1,414	0,000
6	762	180	1,414	0,000
7	550	95	0,000	-1,414
8	550	265	0,000	1,414
9	550	180	0,000	0,000
10	550	180	0,000	0,000
11	550	180	0,000	0,000
12	550	180	0,000	0,000
13	550	180	0,000	0,000

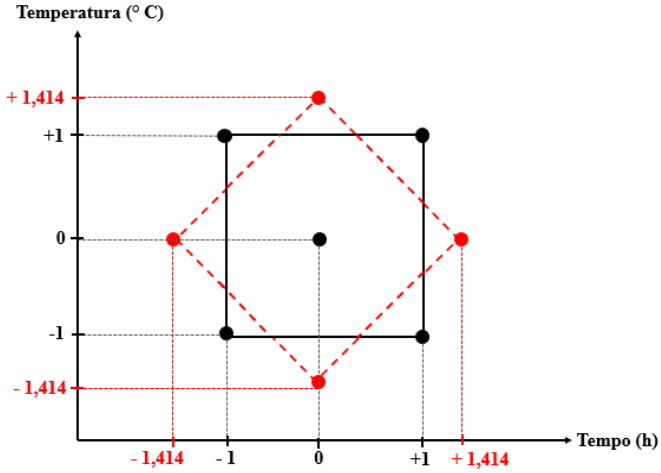
Fonte: O autor (2022).

A relação entre os valores das variáveis independentes reais e codificadas foi descrita pela seguinte equação:

$$X_i = \frac{X_i - X_0}{\Delta X_i} \qquad Eq.[19]$$

onde, X_i e x_i são os valores reais e codificados, respectivamente; x_o é o valor real no ponto central e Δx_i é a magnitude da variação de x_i. A Tabela 9 mostra os valores reais e codificados das variáveis independentes para a realização da pirólise da PPC. Os ensaios foram realizados aleatoriamente a fim de minimizar os erros de tendências sistemáticas nas variáveis.

Figura 19 - Planejamento composto central 2^2 rotacionado 45 graus em relação a outro planejamento idêntico (preto) para as duas variáveis codificadas (temperatura e tempo de pirólise).



Fonte: Adaptado de NETO; SCARMINIO; BRUNS (2001).

Tabela 9 - Níveis e valores das variáveis codificadas com base em um planejamento composto central 2^2.

Varáveis independentes	**Valores dos níveis codificados**				
	- 1,414	**- 1**	**0**	**+ 1**	**+ 1,414**
X_1: Temperatura (°C)	338	400	550	700	762
X_2: Tempo de residência (min)	95	120	180	240	265

Fonte: O autor (2022).

Os dados experimentais obtidos a partir do planejamento adotado foram analisados mediante o uso da Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) e Análise de Variância (ANOVA) usando o software MINITAB versão 18.1 (Minitab Inc., USA). Um modelo matemático polinomial de segunda ordem foi desenvolvido para estimar a capacidade de adsorção e rendimento do BC, conforme a equação a seguir.

$$Y = b_o + \sum_{i=1}^{K} b_i x_i + \sum_{i=1}^{K} b_{ii} x_i^2 + \sum_i \sum_j b_{ij} x_i x_j + \mathcal{E} \qquad Eq.[20]$$

onde, Y é a resposta preditiva pelo modelo; b_o é o coeficiente constante; b_i é o coeficiente linear; b_{ii} é o coeficiente quadrático; b_{ij} é o coeficiente de interação; x_i e x_j são os valores codificados das variáveis independentes do processo de pirólise e $\mathcal{E}$ é o erro.

A validação do modelo foi realizada pela análise de variância (ANOVA) a fim de determinar a significância de cada termo da equação e estimar a qualidade do ajuste. As relações entre as variáveis e as respostas podem ser analisadas pelas curvas de superfície de resposta.

Após a validação do modelo, a seleção do BC com melhor desempenho de adsorção e rendimento foi pautada no otimizador de resposta por meio da MSR. O BC preparado sob as condições de pirólise que mais se aproximou da combinação ótima dos parâmetros, determinada pela MSR, foi selecionado e estudado quanto às suas propriedades de adsorção e caracterizações adicionais.

3.2.4 - Experimentos de adsorção com azul de metileno (MB)

As propriedades de adsorção de todos os BC's preparados foram submetidos a estudos de adsorção em lote para a remoção de MB em solução aquosa. A opção de se iniciar os experimentos com soluções de MB foi pautada nos seguintes aspectos: a) o MB é considerado uma molécula modelo para estudos de novos materiais adsorventes a fim de se conhecer as suas propriedades de adsorção, b) seriam necessárias grandes quantidades de soluções contendo Pb^{2+} para a realização dos ensaios cinéticos e de equilíbrio e; c) a geração de resíduos tóxicos desnecessários de difícil descarte e manipulação.

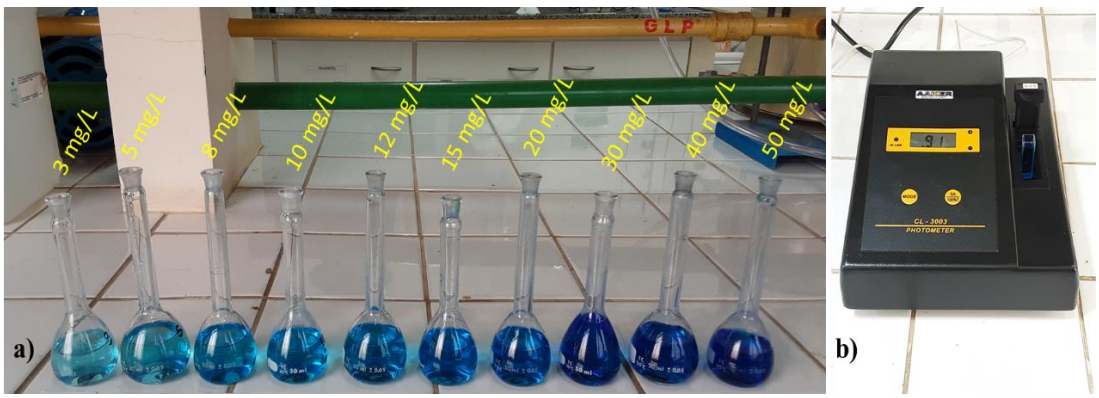
Diante disso, optou-se em se trabalhar com soluções de MB[1] a fim de selecionar o BC com a melhor resposta (capacidade de adsorção e rendimento) para, em seguida, avaliar o seu potencial em remover Pb^{2+} de solução aquosa. Diante disso, embora sejam adsorbatos completamente distintos, por se tratar de um corante catiônico, espera-se, que a adsorção de MB pelo BC apresente tendências semelhantes quanto à remoção de metais pesados catiônicos, como o Pb^{2+}.

3.2.4.1 - Preparação das soluções de MB

As soluções estoque de MB ($C_{16}H_{18}N_3SCl.\ 3H_2O$) foram preparadas através da dissolução de 1,0 g do corante, pesado em balança analítica (precisão de 0,1 mg), em água destilada para obter uma concentração de 1000 mg/L. A partir da solução estoque, soluções padrões com várias concentrações foram obtidas por diluição adicional.

Uma curva analítica de calibração foi obtida por meio de medições de absorbância (fotômetro, marca AAKER, modelo CL3003, no comprimento de onda de 660 nm) de soluções de MB em diferentes concentrações (3, 5, 8, 10, 12, 15, 20, 30, 40 e 50 mg/L) a partir de uma solução padrão de 500 mg/L, por diluição em água destilada em volumes de 50 mL. A Figura 20 mostra as soluções de MB em diferentes concentrações e o fotômetro usado para determinar as medidas de absorbância.

Figura 20 - Soluções de MB em diferentes concentrações (a) para obtenção da curva de calibração por fotômetro (b).



Fonte: O autor (2022).

[1] Embora o MB também seja considerado um contaminante ambiental, o trabalho com soluções de MB é mais fácil e menos impactante ambientalmente, e de mais fácil descarte.

3.2.4.2 - Determinação do BC com melhor desempenho de adsorção e rendimento

O rendimento gravimétrico em BC e a capacidade de remoção de MB dos BC's produzidos em diferentes condições de pirólise foram avaliadas usando a MSR por meio do software Minitab, conforme mencionado anteriormente. Para isso, ensaios de adsorção em lote foram realizados utilizando-se soluções de 100 mL de MB na concentração de 200 mg/L. Suspensões contendo 0,2 g de cada BC foram agitadas por 72 h em agitador magnético microprocessado à temperatura ambiente e pH natural (pH = ~ 6,35). Ao final, uma alíquota de 2,5 mL da suspensão foi coletada, centrifugada e diluída em balão volumétrico de 50 mL para se obter uma concentração de, no máximo, 10 mg/L, adentro da curva de calibração estabelecida no experimento anterior.

Na sequência, as concentrações remanescentes de MB foram determinadas por meio da equação de regressão obtida para a curva padrão a partir das leituras de absorbância de cada uma das amostras. A capacidade de adsorção de MB no tempo utilizado (q_t) foi calculada conforme equação descrita a seguir.

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)V}{m} \qquad Eq.[21]$$

Onde, q_t (mg/g) é a quantidade de MB adsorvida no tempo *t; Co* (mg/L) é a concentração inicial de MB na solução; C_t (mg/L) é a concentração de MB remanescente na solução no tempo *t*; *m* (g) é a massa do adsorvente e; *V* (L) é o volume da solução. O BC selecionado através da MSR foi utilizado para os estudos de cinética e equilíbrio de adsorção de MB em meio aquoso.

3.2.4.3 - Cinética de adsorção

Os ensaios foram realizados em soluções de 200 mg/L de MB, variando-se o tempo de contato de 1 min até o sistema atingir o equilíbrio. Para isso, 100 mL da solução estoque de MB, na concentração de 1.000 mg/L, foram diluídas em Erlenmeyers de 500 mL, adicionando-se água destilada. Posteriormente, foram adicionados à solução, 1,0 g do adsorvente e colocado para agitar em agitador magnético à temperatura ambiente (25 °C) e pH natural (pH = ~ 6,35).

Alíquotas de 2,5 ml foram coletadas em cada intervalo de tempo, centrifugadas a 3500 rpm por 10 min, e, diluídas em balões volumétricos de 50 ml para obtenção de uma

concentração adentro da curva de calibração determinada anteriormente (10 mg/L). Os ensaios foram realizados em triplicata, juntamente com um teste em branco.

Os dados cinéticos foram analisados de acordo com os modelos teóricos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e pelo modelo de Elovich, conforme as equações 13, 14 e 15, respectivamente, descritas na seção 2.4.3.

3.2.4.4 - Isotermas de adsorção

Estudos de isotermas foram realizados variando as concentrações de MB de 10 até 500 mg/L e tempo de agitação de 120 h, este estabelecido no estudo cinético. As soluções com volumes de 100 mL foram preparadas a partir de uma solução estoque de 1.000 mg/L utilizando uma massa fixa de 0,2 g do adsorvente, agitadas à temperatura ambiente (25 °C) e pH natural (pH = ~ 6,35). Após agitação, volumes de 2,5 mL das suspensões foram centrifugados e diluídos em volumes de 50 mL para obtenção de uma solução com concentração de MB remanescente de, no máximo 10 mg/L, valor este, adentro da curva de calibração determinada anteriormente.

A modelagem dos dados experimentais foi realizada por meio das equações dos modelos teóricos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson, conforme as equações 7, 9 e 10, respectivamente, descritas na seção 2.4.2.

3.2.5 - Experimentos de adsorção de Pb^{2+}

Para avaliar o potencial do BC na remoção de Pb^{2+}, experimentos em lote foram realizados utilizando-se 0,2 g do adsorvente e 100 mL de solução de Pb^{2+} na concentração de 50 mg/L, a partir de uma solução estoque de 1.000 mg/L. Esta foi preparada utilizando 0,1599 g de $Pb(NO_3)_2$ dissolvido em água destilada. O valor de pH de todas as soluções foi ajustado (pH = 5,5) com soluções de 0,1 mol/L de NaOH ou 0,1 mol/L de HNO_3. A solução foi agitada sob temperatura de 25 °C e velocidade de 150 rpm (ZHOU *et al*., 2020). Após os experimentos, a solução foi filtrada com papel de filtro (45 µm) e a concentração residual de Pb^{2+}, determinada por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por microondas (MIP-OES). A capacidade de adsorção de chumbo pelo tempo de 24 h foi calculada conforme a equação 20 apresentada na seção 3.2.3.2

3.2.6 - Caracterizações físico-químicas do BC1 e da PPC

Os materiais foram caracterizados quanto às suas áreas de superfícies específicas (BET); ponto de carga zero (potencial de carga zero - pH_{PCZ}); decomposições e estabilidades térmicas (análises termogravimétricas – TGA/DTG); teores de carbono, nitrogênio, hidrogênio, enxofre e oxigênio (análise elementar - CNHS-O); identificações de grupos funcionais ativos como sítios de adsorção (Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR); identificações de fases cristalinas (Difração de raios-X - DRX) e estruturas químicas (Espectroscopia Raman). Além disso, determinações adicionais quanto aos teores de extrativos, lignina, holocelulose, umidade, voláteis, carbono fixo, cinzas e nutrientes da PPC também foram realizados.

3.2.6.1 - Umidade

A umidade foi determinada conforme a Norma ASTM E871 – 82 (ASTM, 2019). A PPC foi seca durante 30 min a 103 ± 1 °C em forno mufla, sendo resfriada posteriormente em dessecador com sílica gel, até temperatura ambiente. O recipiente utilizado para acondicionar a biomassa foi seco durante 30 min a 103 ± 1 °C em forno mufla e resfriado em dessecador com sílica-gel até temperatura ambiente, sendo pesado posteriormente (Wc) em balança com precisão de 0,1 mg (marca Shimadzu, modelo AY220). Uma amostra de 50 g foi adicionada ao recipiente e o peso do conjunto registrado (Wi). A PPC e o recipiente foram secos por 16 h a 103 ± 1 °C e posteriormente resfriados em dessecador à temperatura ambiente com posterior registro de peso. O conjunto retornou à mufla por mais 2 horas, sendo o processo anterior repetido até atingir peso constante (Wf). A umidade do material foi calculada conforme a equação 22.

$$\%Umidade = \frac{(W_i - W_f)}{(W_i - W_c)} x\ 100 \qquad \text{Eq. [22]}$$

Onde:

W_i (g) é o peso inicial;

W_f (g) é o peso final e;

W_c (g) é o peso do recipiente.

3.2.6.2 - Teor de Voláteis

O teor de voláteis da PPC foi determinado conforme a Norma ASTM E872 – 82 (ASTM, 2019). A biomassa foi reduzida em partículas de 1 mm, após moagem e peneiramento. 1 g do material foi inserido em cadinho com tampa e a massa do cadinho (W_c) com a amostra (W_i) foi registrada em balança de precisão de 0,1 mg (marca Shimadzu, modelo AY220). O cadinho com tampa foi colocado em forno mufla a 950 °C ± 20 °C durante 7 min e resfriado em dessecador com sílica-gel até temperatura ambiente. O cadinho lacrado com a amostra foi pesado e seu valor registrado (W_f). O teor de volátil foi calculado conforme a equação 23.

$$\%Voláteis = \frac{(W_i - W_f)}{(W_i - W_c)} x\ 100 \qquad \text{Eq. [23]}$$

Onde:

W_c (g) é a massa do cadinho com tampa;

W_i (g) é a massa da amostra inicial seca;

W_f (g) é a massa final (cadinho c/ tampa + amostra).

3.2.6.3 - Teor de cinzas

As cinzas da PPC foram determinadas seguindo a Norma ASTM E1755 – 01 (ASTM, 2015). O cadinho foi inserido no interior da mufla a 575 ± 25 °C durante 3 h, resfriado posteriormente, em dessecador com sílica-gel até temperatura ambiente. Na sequência, sua massa foi registrada com precisão de 0,1 mg (marca Shimadzu, modelo AY220). Novamente o cadinho foi inserido ao forno sob as mesmas condições durante 1 h, e pesado nas mesmas condições anterior. O processo foi repetido até que atingir massa constante, não variando mais do que 0,3 mg em relação à pesagem anterior (m_{cont}). Após isso, 1,0 g da PPC seca a 105 °C foi pesada e seu valor registrado (m_{od}).

O cadinho com a amostra foi levado ao forno mufla a 575 ± 25 °C, por no mínimo 3 h, ou até que todo o carbono fosse eliminado. O conjunto foi retirado do forno e resfriado em dessecador com sílica-gel, sendo sua massa registrada. Este procedimento de aquecimento foi repetido por períodos de 1 h até atingir massa constante (m_{ash}). O teor de cinzas do material foi determinado segundo a equação 24.

$$\%Cinzas = \frac{(m_{ash} - m_{cont})}{(m_{od} - m_{cont})} x\ 100 \qquad \text{Eq. [24]}$$

Onde:

m_{ash} (g) é a massa cadinho com cinzas;

m_{cont} (g) é a massa cadinho;

m_{od} (g) é a massa inicial do cadinho com amostra seca.

3.2.6.4 - Teor de Carbono Fixo

O teor de carbono fixo da PPC foi quantificado pela diferença de massa e determinado conforme a equação 25 (VEIGA *et al*., 2017).

$$\%Carbono\ fixo = 100 - (\%Materiais\ voláteis + \%Cinzas) \qquad \text{Eq. [25]}$$

3.2.6.5 - Extrativos Totais

O teor de extrativos totais da PPC foi determinado conforme procedimento descrito pela Norma ASTM D1107-96 (ASTM, 2013). Neste caso, 2,0 g da biomassa devidamente seca (W_1), retida entre as peneiras de 40-60 mesh foi submetida à extração (Sohxlet) com 150 mL de um solução etanol-tolueno (1:2, v/v) durante 6 a 8 horas. Após evaporação do solvente, a amostra livre de extrativos foi seca a 105 °C por um período de 12 h. Na sequência, a amostra livre de extrativos (W_2) foi pesada (balança com precisão de 0,1 mg, marca Shimadzu, modelo AY220) e calculada por diferença de massa, conforme a equação 26.

$$\%Extrativos\ Totais = (W_1 - W_2)\ x\ 100 \qquad \text{Eq. [26]}$$

Onde:

W_2 (g) é a massa da amostra sem extrativos;

W_1 (g) é a massa da amostra seca;

3.2.6.6 - Teor de Lignina Total

O teor de lignina insolúvel (LI) da PPC foi quantificado de acordo a Norma ASTM D1106-96 (ASTM, 2013). 1,0 g da biomassa sem extrativos foi colocada em béquer contendo 15 mL de ácido sulfúrico 72% (mantido frio entre 12 e 15 °C) sob agitação constante, durante um período mínimo de 60 segundos, sendo mantida em banho de água por 2 h a 20 °C. Na sequência, a mistura foi transferida para um béquer de 1000 mL e adicionado 560 mL de água destilada. A mistura foi aquecida até a fervura durante 4 h e adicionada água fervente para manter o volume constante. Após fervura, a mistura permaneceu em repouso até a sedimentação da lignina para posterior filtragem. O resíduo foi lavado com 500 mL de água quente e seco em estufa a 105 °C durante 12 h. A lignina insolúvel foi determinada pela diferença de massas.

O conteúdo de lignina solúvel (LS) foi quantificado por espectrofotometria, conforme equação descrita por Goldschimid (1971), onde o teor de lignina total é dado pela soma da lignina solúvel e insolúvel, de acordo com a equação 27.

$$\%LS = [(4{,}538\ x\ Absorbância\ (215nm)\ -\ Absorbância\ (280nm)]\ x\ 100 \qquad \text{Eq. [27]}$$

3.2.6.7 - Teor de Holocelulose

O teor de holocelulose (hemiceluloses + celulose) foi determinado pela diferença em relação aos outros constituintes químicos e minerais (cinzas) da PPC, de acordo com a equação 28 (VEIGA *et al*., 2017).

$$\%Holocelulose = 100\ -\ (\%Extrativos + \%Lignina\ Total + \%Cinzas) \qquad \text{Eq. [28]}$$

3.2.6.8 - Teor de Nutrientes

A determinação de fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg), enxofre (S), cobre (Cu), Ferro (Fe), manganês (Mn), zinco (Zn), níquel (Ni), alumínio (Al) e sódio (Na) da PPC foi realizada por meio da metodologia de digestão nítrico-perclórica proposta por Malavolta, Vitti e Oliveira (1997), utilizando a técnica de espectrofotometria de absorção atômica.

3.2.6.9 - Determinação do ponto de carga zero (PCZ)

A metodologia empregada para a determinação do ponto de carga zero é conhecida como "experimento dos 11 pontos". O procedimento consistiu em misturar 50 mg do adsorvente em 50 mL de solução aquosa em 11 diferentes condições iniciais de pH (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11 e 12) e, após 24 h de equilíbrio, seu valor foi novamente medido. A partir de então, plotou-se o gráfico de pH final versus pH inicial. O valor do PCZ corresponde à faixa onde o pH final se mantém constante, independentemente do pH inicial, ou seja, a superfície comporta-se como um tampão (REGALBUTO; ROBLES, 2004).

3.2.6.10 - Determinação do pH

A determinação dos pHs foi realizada a partir de suspensões de 100 mL preparadas em água destilada (1% m/m) contendo 1,0 g de adsorvente. As suspensões foram aquecidas até 90°C sob agitação contínua, durante 20 min e depois arrefecidas até temperatura ambiente. Posteriormente, o pHmetro foi calibrado utilizando soluções tampões de 4, 7 e 10 e os valores de pH correspondente a cada ponto experimental foram medidos (AHMEDNA *et al*., 1997).

3.2.6.11 - Análises Termogravimétricas (TG/DTG)

O comportamento e a estabilidade térmica da PPC e dos BCs foram investigados por TGA empregando-se um analisador Shimadzu-DTG 60 H, sob atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10 °C.min^{-1}. A análise da PPC foi realizada utilizando-se, aproximadamente 4 mg, sob uma faixa de temperatura de 25 a 800 °C e fluxo de 60 mL.min^{-1}. As amostras dos BCs de, em torno de 10 mg, foram submetidas a uma faixa de temperatura de 25 °C a 900 °C e fluxo de 50 mL.min^{-1}.

3.2.6.12 - Análise Elementar

Análises elementares da PPC e dos BCs foram realizadas para determinar a quantidade de carbono, nitrogênio, hidrogênio, enxofre e oxigênio. Para isso, amostras de aproximadamente 2 mg (granulometria entre 200 – 260 mesh) foram colocadas em cápsulas de estanho e incineradas a 1.200 °C usando um analisador universal (Elementar, modelo Vario Micro Cub).

3.2.6.13 - Espectroscopia de Espalhamento Raman

Os espectros Raman foram realizados em equipamento da Horiba modelo Evolution, com comprimento de onda de excitação no visível (532 nm), a fim de verificar a estrutura química da PPC e do BC.

3.2.6.14 - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os principais grupos funcionais foram determinados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os espectros de FTIR foram obtidos utilizando um equipamento Perkin Elmer Frontier no modo ATR, com 32 acumulações, usando pastilhas de KBr. As medidas foram registradas numa faixa de comprimento de onda de 4.000 a 500 cm^{-1}.

3.2.6.15 - Difração de raios-X (DRX)

Para a identificação da estrutura cristalina dos materiais foi utilizada a difratometria de raios-X, com tubo de cobre, numa configuração $\theta/2\theta$, em equipamento da marca Panalytical, modelo Empyrean. Os parâmetros de análise foram passo de 0,02º, 2θ variando de 10º a 100º, e tempo de interação de 10 segundos.

3.2.6.16 - Determinação da área de superfície específica (BET)

As áreas de superfície específica (BET) do BC1 e da PPC foram obtidas a partir de isotermas de N_2 à 77 K, utilizando o equipamento Quantachrome NovaWin (NOVA instruments, versão 11.03) do Laboratório de Engenharia de Materiais (EngMat) junto ao CEFET/MG. Amostras de, aproximadamente 200 mg, foram desgaseificadas durante 2 h a 105 °C. Em seguida, N_2 foi empregado como adsorbato a uma pressão relativa de 0,025 a 0,30. O cálculo da área de superfície específica foi realizado utilizando o modelo de Brunauer-Emmette-Teller (BET).

3.2.5.17 - Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por microondas

A concentração de chumbo remanescente na solução foi quantificada por espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido por microondas (MIP-OES) da Agilent, modelo 4100

MP-AES, empregando nitrogênio proveniente do ar atmosférico como gás suporte para o sistema. As condições operacionais do equipamento foram: comprimento de onda de 405,78 nm; pressão do nebulizador de 200 kPa; posição de visualização 0 mm; curva analítica entre 1,0 a 10,0 mg/L; nebulizador – pneumático concêntrico; câmara de nebulização – ciclônica de passo único; velocidade da bomba de 15 rpm; tempo de leitura de 5,0 s; fluxo de nitrogênio de 22,5 L/min; fluxo da amostra de 6,0 mL/min; tempo de captação de 7,0 s e tempo de estabilização de 7,0 s.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Análises dos modelos de regressão e otimização do processo

4.1.1 - Equações dos modelos de regressão

A matriz completa do planejamento experimental com os resultados obtidos da capacidade de adsorção de MB e rendimento do BC são mostrados na Tabela 10. Uma equação de regressão polinomial foi desenvolvida com base no DCC (Delineamento Composto Central) a fim de analisar as variáveis de pirólise, suas interações e a identificação dos termos significativos. Os ensaios 9, 10, 11, 12 e 13 são os pontos centrais utilizados para determinar o erro experimental. Os níveis codificados -1,41, -1, 0, +1 e +1,41 representam os níveis baixos, médios e altos de cada variável, respectivamente.

De acordo com os resultados experimentais, o rendimento do BC variou de 29,80 a 51,17%, enquanto a capacidade de adsorção de MB ficou entre 23,85 e 96,42 (mg/g). As equações dos modelos de regressão quadráticos para o rendimento (Y_R) e para a capacidade de adsorção (Y_Q), em termos de variáveis codificadas, estão apresentadas nas equações 29 e 30, respectivamente.

$$Y_R = 34,492 - 6,538\ X_1 - 0,252\ X_2 + 2,887\ X_1^2 - 0,329\ X_2^2 + 0,100\ X_1X_2 \qquad \text{Eq. [29]}$$

$$Y_Q = 33,56 - 24,81\ X_1 - 4,51\ X_2 + 20,01\ X_1^2 + 4,54\ X_2^2 - 4,73\ X_1X_2 \qquad \text{Eq. [30]}$$

Nas equações acima, X_1, X_2 são os termos lineares; X_1X_2 são os termos interativos e; X_1^2 e X_2^2 são os termos quadráticos. O sinal positivo que antecede cada coeficiente significa efeito sinérgico das variáveis para as respostas, enquanto que, para o sinal negativo, esse efeito é antagônico.

Como podemos observar na equação 29, os efeitos principais das variáveis X_1 e X_2 exercem influências negativas sobre o rendimento. Assim, quando esses fatores se deslocam dos seus respectivos níveis mais baixos (-) para seus níveis mais altos (+), tem-se, em média, uma diminuição no rendimento. Por outro lado, o mesmo não acontece para os efeitos de interação X_1X_2, uma vez que, quando ambos aumentam simultaneamente, tem-se em média, um aumento no rendimento. Isso também pode ser verificado na equação 30, porém os efeitos de interação X_1X_2 exercem influência negativa sobre a capacidade de adsorção do BC,

reduzindo, em média seu valor, quando deslocam-se, simultaneamente, dos seus níveis inferiores para os superiores.

Tabela 10 - Matriz planejamento com os resultados experimentais.

Código	**Níveis codificados**		**Condições de preparação**		**Respostas**	
			Temperatura de pirólise (X_1)/°C	Tempo de residência (X_2)/min	Rendimento (%)	Capacidade de adsorção de MB (mg/g)
BC1	-1	-1	400	120	42,95	93,64
BC2	1	-1	700	120	31,71	40,01
BC3	-1	1	400	240	41,75	96,42
BC4	1	1	700	240	30,91	23,85
BC5	-1,41	0	338	180	51,17	93,78
BC6	1,41	0	762	180	29,80	42,65
BC7	0	-1,41	550	95	34,06	45,32
BC8	0	1,41	550	265	34,05	29,24
BC9	0	0	550	180	35,26	29,19
BC10	0	0	550	180	34,23	29,25
BC11	0	0	550	180	33,43	34,61
BC12	0	0	550	180	35,09	31,96
BC13	0	0	550	180	34,45	42,78

Fonte: O autor (2022).

4.1.2 - Análise de variância (ANOVA) e verificação dos modelos

Os modelos de regressão quadráticos foram utilizados para analisar a variância dos resultados experimentais e identificar as variáveis que exercem efeito significativo sobre as respostas utilizando o software Minitab versão 18.1. Os valores dos coeficientes de determinação R quadrado (R^2) e R quadrado ajustado ($R^2_{(aj.)}$) foram utilizados para avaliar a qualidade dos modelos empíricos e podem ser visualizados na Tabela 11. O Valor-P foi empregado para verificar a associação entre os termos e as respostas, comparando-o com o nível

de significância adotado, igual a 5%. Se o Valor-P ≤ 0,05 a relação entre a variável resposta e o termo é estatisticamente significativa.

Tabela 11 - Sumário dos coeficientes de determinação dos modelos de regressão de superfície de resposta para o rendimento e capacidade de adsorção.

Modelos	**Coeficientes de determinação**	
	R^2	**$R^2_{(aj.)}$**
Rendimento	97,28	95,33
Capacidade de adsorção	91,62	85,64

Fonte: O autor (2022).

Os valores de R^2 para as equações (29) e (30) corresponderam a 0,9728 e 0,9162, indicando que os modelos foram capazes de explicar 97,28% e 91,62% da variância total no rendimento e na capacidade de adsorção, respectivamente. Ambos os valores podem ser considerados relativamente altos (R^2 próximo de 1) e sugerem uma concordância satisfatória entre os modelos e os dados experimentais (ZAMANI *et al*., 2017; YAVARI *et al*., 2017; ZHOU *et al*., 2019; ZHOU *et al*., 2020).

Os valores de $R^2_{(aj.)}$ de 0,9533 e 0,8564 para (29) e (30), respectivamente, indicam um bom tamanho amostral e capacidade do modelo. A adequação dos modelos também foi verificada pela análise de variância (ANOVA). Os resultados da ANOVA dos modelos quadráticos para o rendimento e para a capacidade de adsorção são apresentados na Tabela 12 e 13, respectivamente.

Da Tabela 12, o valor-F igual a 50,00 com valor-P menor que 0,05 indicam as significâncias dos modelos. Além disso, podemos verificar que X_1 e X_1^2 foram os termos significativos (Valor-P < 0,05), enquanto que X_2, X_2^2 e X_1X_2 representam os termos não significativos (Valor-P > 0,05). A temperatura de pirólise (X_1) foi a variável que exerceu maior efeito sobre o rendimento do BC, uma vez que apresentou Valor-F de 211,6 muito superior ao do tempo de residência que foi de 0,31. Isso também ocorreu para os efeitos de segunda ordem, X_1^2 e X_2^2, que apresentaram valores de F de 35,87 e 0,46, respectivamente (ZAMANI *et al*., 2017; ZHOU *et al*., 2019; ZHOU *et al*., 2020).

A partir da Tabela 13, podemos observar que o modelo quadrático de superfície de resposta para a capacidade de adsorção do BC também foi significativo, apresentando Valor-F

de 15,31 com Valor-P < 0,05. Além disso, X_1 e X_1^2 foram os termos significativos do modelo, enquanto X_2, X_2^2 e X_1X_2 foram os termos não significativos. De maneira semelhante ao modelo quadrático para o rendimento, o efeito linear da temperatura exerceu maior efeito sobre a capacidade de adsorção do BC, seguido pelo seu efeito de segunda ordem (X_1^2).

Tabela 12 - Análise de variância (ANOVA) para o modelo quadrático de superfície de resposta para o rendimento do BC.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	5	403,959	80,792	50,00	0,000
X_1	1	341,934	341,934	211,60	0,000
X_2	1	0,507	0,507	0,31	0,593
X_1^2	1	57,961	57,961	35,87	0,001
X_2^2	1	0,751	0,751	0,46	0,517
X_1X_2	1	0,040	0,040	0,02	0,879
Erro	7	11,312	1,616		
Falta de ajuste	3	9,166	3,055	5,70	0,063
Erro puro	4	2,146	0,536	-	-

Fonte: O autor (2022).

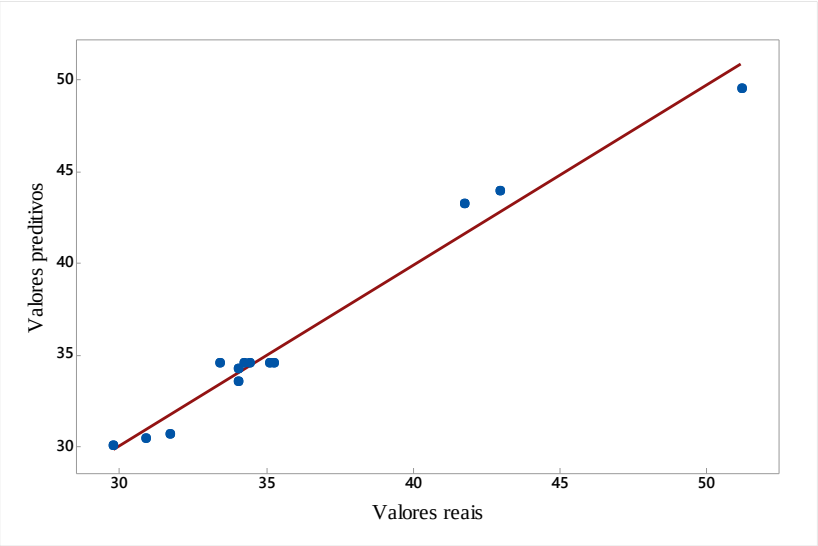
Tabela 13 - Análise de variância (ANOVA) para o modelo quadrático de superfície de resposta para a capacidade de adsorção do BC.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	5	7990,85	1598,17	15,31	0,001
X_1	1	4925,77	4925,77	47,18	0,000
X_2	1	163,03	163,03	1,56	0,252
X_1^2	1	2785,98	2785,98	26,69	0,001
X_2^2	1	143,52	143,52	1,37	0,279
X_1X_2	1	89,65	89,65	0,86	0,385
Erro	7	730,81	104,40	-	-
Falta de ajuste	3	604,49	201,50	6,38	0,053
Erro puro	4	126,32	31,58	-	-

Fonte: O autor (2022).

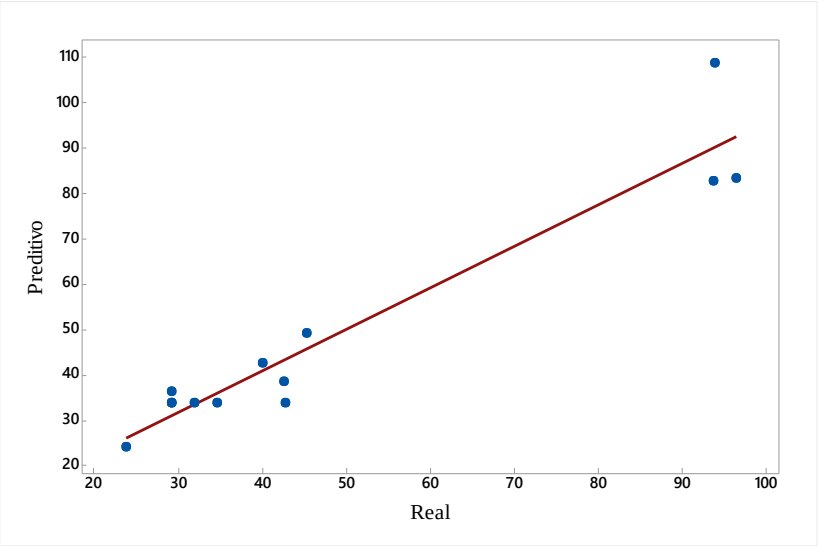
A validação da adequação dos dados experimentais aos modelos quadráticos para o rendimento e capacidade de adsorção do BC pode ser observada nas Figuras 21 e 22, respectivamente. Os dados reais foram obtidos experimentalmente e as respostas preditivas foram fornecidas pela MSR. Como podemos observar, os valores preditivos ficaram bem próximos aos experimentais, indicando que os modelos desenvolvidos ajustaram com sucesso as relações entre as variáveis e as respostas.

Figura 21 - Valores preditivos versus reais para o rendimento do BC.



Fonte: O autor (2022).

Figura 22 - Valores preditivos versus reais para a capacidade de adsorção do BC.



Fonte: O autor (2022).

4.1.3 - Efeitos de interação entre as variáveis e as respostas

4.1.3.1 - Rendimento do BC

A pirólise da PPC sob diferentes condições de temperatura e tempo de residência resultou nos rendimentos apresentados na Tabela10. As tendências de rendimento dos BC's de PPC estão de acordo com a degradação térmica comum de biomassas lignocelulósicas que apresentam uma redução no rendimento com o aumento da temperatura, enquanto que as frações de gases condensáveis e não condensáveis aumentam.

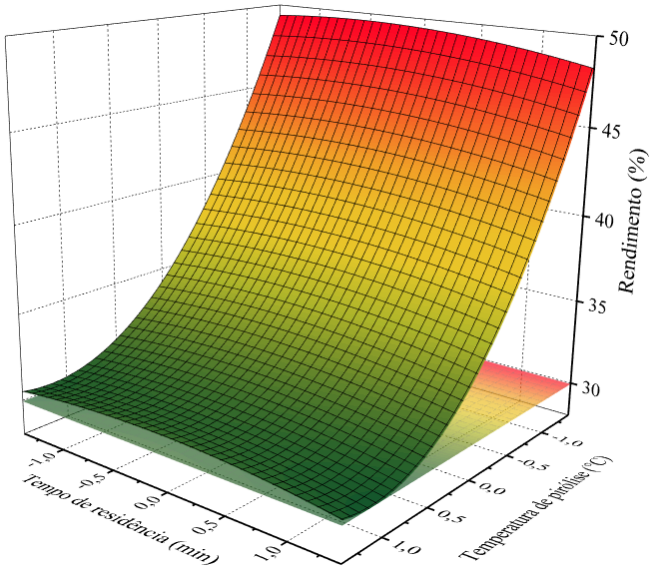
A Figura 23 apresenta a superfície de resposta em três dimensões para demonstrar a influência das condições de pirólise sobre o rendimento dos BC's. Como podemos observar, quando a temperatura e o tempo de residência aumentam simultaneamente, ou seja, passam dos seus níveis mais baixos (-) para os mais altos (+) o rendimento diminui significativamente. Como podemos observar a partir da Tabela 10, o rendimento do BC sofreu uma redução considerável de 51,17% para 29,80% com o aumento da temperatura de 338 °C para 762 °C

No entanto, isso não foi verificado para o tempo de residência, quando este aumentou de 95 min para 265 min, ficando em torno de 34 %. Portanto, a temperatura foi a variável que teve maior impacto sobre o rendimento do BC, enquanto, para o tempo de residência, essa influência não foi significativa, o que está em concordância com os resultados da ANOVA. Os maiores valores para o rendimento aparecem em torno de 338 °C (-1,41) e 130 min (-0,5), conforme podemos observar na Figura 23.

Resultados similares foram observados em outros trabalhos que estudaram a influência dos parâmetros de pirólise sobre o rendimento do BC. Um estudo realizado por Siddiqui *et al*. (2019) identificou que o maior rendimento do BC de casca de romã foi obtido a 300 °C, tendo uma redução de 54,9% para 34,89% quando a temperatura aumentou de 300 para 400 °C, respectivamente. Os autores verificaram ainda que o menor rendimento do BC de 27,7% foi obtido a 600 °C.

Segundo os autores esse fato se deve à decomposição térmica da celulose e hemiceluloses em temperaturas mais elevadas que tendem a reduzir o rendimento do BC. Em relação ao tempo de residência, os autores observaram que houve uma redução de 51,86% para 49,74% com o aumento de 20 para 60 min. A elevada degradação térmica da biomassa foi atribuída à maior remoção de compostos orgânicos voláteis. A temperatura foi a variável dominante responsável pela maior variação no rendimento do BC obtido, seguido pelo tempo de residência e granulometria da biomassa (SIDDIQUI *et al*., 2019).

Figura 23 - Gráfico de superfície do rendimento em função da temperatura e do tempo de residência.



Fonte: O autor (2022).

Zamani *et al*. (2017) investigaram a influência dos parâmetros de pirólise (temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência) sobre o rendimento do BC de cachos de frutos de dendezeiro e observaram que a temperatura teve a maior influência sobre o rendimento, seguido pela taxa de aquecimento e tempo de residência, onde todas as variáveis exerceram efeito negativo sobre a resposta. Além disso, o efeito de interação entre as variáveis não foi significativo. Segundo os autores, a redução no rendimento do BC com o aumento da temperatura foi resultante da degradação de compostos mais voláteis, decomposição primária da matéria-prima original e possível decomposição secundária do material carbonáceo.

A pirólise da casca de arroz também apresentou tendências similares ao efeito da temperatura. Menya *et al*. (2020) verificaram que o efeito de interação entre a temperatura e o tempo de aquecimento tiveram a maior influência sobre o rendimento do BC. Sob as mesmas condições de tempo e taxa de aquecimento, o rendimento do BC diminuiu com o aumento da temperatura de pirólise. Esse fato foi atribuído à quantidade de voláteis liberados durante a decomposição primária da biomassa e decomposição secundária do BC.

A partir das discussões acima e dos resultados obtidos nesse estudo, pode-se concluir que os maiores rendimentos para o BC de PPC podem ser obtidos em temperaturas de pirólise relativamente baixas e curtos tempos de residência, embora este não tenha exercido efeito significativo. Uma possível justificativa para isso, pode ser atribuída à maior liberação de voláteis durante os primeiros 120 min do processo, relacionados à degradação das

hemiceluloses e celulose que ocorrem em baixas temperaturas (< 400 °C), conforme observado por Menya *et al*. (2020), não influenciando de maneira significativa no rendimento do BC após esse período de tempo.

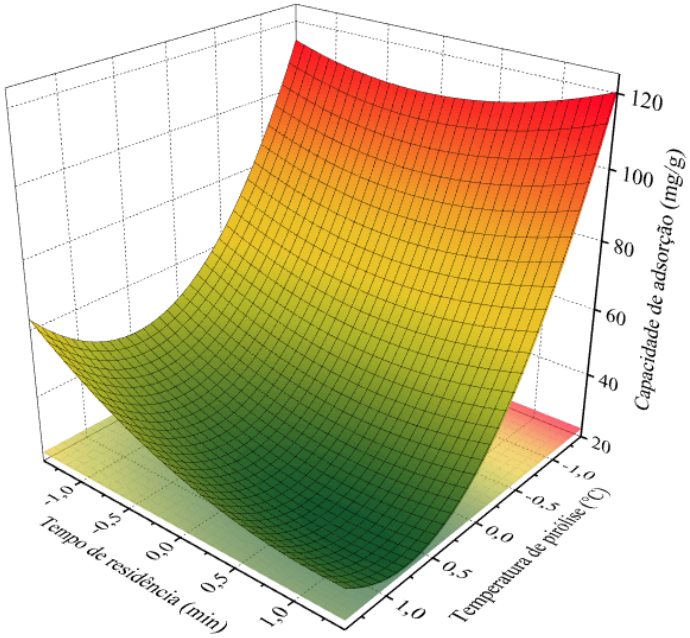
Os principais constituintes da PPC, como a celulose, hemiceluloses e lignina se decompõem em diferentes faixas de temperatura liberando gases e compostos voláteis e influenciando no rendimento dos produtos da pirólise, tais como gases condensáveis (bio-óleo), não condensáveis (gás de síntese) e resíduo sólido carbonáceo (biocarvão).

Segundo Yang *et al*. (2007) os compostos orgânicos (como por exemplo, C=O, C-O-C, etc.) são liberados em temperaturas inferiores a 450°C, resultado do craqueamento das hemiceluloses e celulose. Além disso, o aumento do tempo de contato entre a biomassa e os voláteis no interior do reator pode levar a reações de pirólise secundárias e, consequentemente, interferir no rendimento do BC.

4.1.3.2 - Efeitos dos parâmetros de pirólise na capacidade de adsorção de MB

A Figura 24 ilustra a superfície de resposta em três dimensões para demonstrar a influência das variáveis de pirólise sobre a capacidade de adsorção de MB pelos BCs.

Figura 24 - Gráfico de superfície da capacidade de adsorção de MB em função da temperatura e do tempo de residência.



Fonte: O autor (2022).

Através da figura podemos notar que, à medida que a temperatura e o tempo de residência aumentam simultaneamente, temos uma redução na capacidade de adsorção de MB. Por outro lado, quando fixamos a temperatura no seu menor nível (-1,41) e variamos o tempo de residência do seu menor valor (-1) para o seu maior (+1), a capacidade de adsorção não sofreu uma variação, o que está em concordância com os resultados da ANOVA, já que o tempo de residência não teve efeito significativo sobre o processo. A temperatura de pirólise foi a variável que teve maior impacto sobre a capacidade de adsorção dos BC's, podendo alcançar seu maior valor em torno de 338 °C (-1,41) e 265 min (1,41), conforme observado na Figura 24.

É importante destacar que o comportamento de adsorção do BC para diferentes contaminantes (orgânicos ou inorgânicos) são distintos e correlacionados tanto com as propriedades do BC (incluindo, grupos funcionais de superfície, área de superfície específica, estrutura de poros e componentes minerais) quanto com as propriedades dos contaminantes (TAN, *et al*., 2015).

Nesse sentido, muitos estudos têm investigado o potencial de adsorção do BC para diferentes tipos de contaminantes. No entanto, até o presente momento, um único estudo utilizou a PPC para a produção de BC visando sua aplicação como adsorvente de MB em solução aquosa e, portanto, de suma importância para esse trabalho a fim de comparação.

Nesse estudo, Del Pozo *et al*. (2021) encontraram que a maior taxa de remoção de MB (cerca de 98%) foi obtida pelo BC produzido a 400 °C, mesmo com uma área de superfície extremamente baixa (<4 m^2/g). A afinidade do BC com o MB foi atribuída às suas características químicas de superfície relacionadas principalmente com os grupos funcionais de superfície e estruturas aromáticas. Eles observaram que as estruturas aromáticas formadas no BC preparado em altas temperaturas (400 °C e 500 °C) podem interagir por meio de dispersão π-π com os anéis aromáticos do MB, contribuindo assim, para a sua remoção.

Além disso, os grupos funcionais de superfície desempenharam um importante papel no processo de adsorção, especialmente por meio de interações eletrostáticas, interação doador-aceptor de elétrons e mecanismos de ligação de hidrogênio. Os carboxilatos ($-COO^-$) podem interagir eletrostaticamente com a carga positiva do nitrogênio do MB; os oxigênios do grupo carbonila (C=O) podem atuar como doadores de elétrons para o anel aromático da molécula de MB, que atua como aceptor de elétrons e os grupos hidroxilas podem formar ligações de hidrogênio com o nitrogênio do MB (Del POZO *et al*., 2021).

Em soluções neutras ou alcalinas de pH, os grupos carboxila (-COOH) e hidroxila (-OH) presentes na superfície do BC sofrem desprotonação e se tornam carregados negativamente. Isso resulta em fortes interações eletrostáticas entre esses grupos e os cátions de MB na solução,

levando a uma remoção do corante. Além disso, os grupos funcionais contendo oxigênio também podem formar ligações de hidrogênio com o MB. À medida que esses grupos são removidos da superfície com o aumento da temperatura, a superfície do BC se torna mais hidrofóbica, o que pode afetar a adsorção de moléculas polares como o MB (ZHU *et al*., 2018).

Os componentes minerais do BC também podem desempenhar um importante papel no processo de adsorção que, por sua vez, também são afetados pela temperatura de pirólise. Com o aumento da temperatura, os componentes minerais presentes na matéria-prima original são concentrados na superfície do BC e podem contribuir para a adsorção por meio de interações eletrostáticas e troca de cátions (ZHU *et al*., 2018).

Os minerais como, por exemplo, fosfato, carbonato e grupos silano, carregados negativamente, tornam a superfície do BC mais negativa em solução alcalina, levando a uma forte interação entre a molécula de MB e o adsorvente. Além disso, a troca de cátions está relacionada principalmente com os sais alcalinos, como K^+, Na^+, Ca^{2+} e Mg^{2+}. No entanto, à medida que a temperatura de pirólise se eleva ainda mais, esses sais inorgânicos podem formar cristais, reduzindo os seus teores em solução e, consequentemente, as interações eletrostáticas e de troca de cátions (ZHU *et al*., 2018).

No presente estudo, as maiores capacidades de adsorção de MB foram obtidas para os BC's preparados em baixas temperaturas (≤ 400 °C), com valores de 93,64 mg/g, 96,42 mg/g e 93,78 mg/g, correspondentes ao BC1 (400 °C e 120 min), BC3 (400 °C e 240 min) e BC5 (338 °C e 180 min), respectivamente (ver Tabela 10). Por outro lado, os menores valores foram encontrados para os BC's preparados em altas temperaturas (≥ 550 °C). A baixa capacidade de adsorção desses BC's pode ser atribuída à redução dos grupos funcionais de superfície, principalmente os grupos hidroxila e carboxila, possível cristalização de sais inorgânicos e uma baixa área de superfície específica, conforme discutido anteriormente.

Isso porque, à medida que a temperatura de pirólise é elevada de 400 para 550 °C pode ter ocorrido uma redução expressiva dos grupos funcionais oxigenados da superfície dos BC's e, à medida que a temperatura se elevou ainda mais, de 550° para 700 °C e, posteriormente, para 768 °C, o desaparecimento desses grupos na superfície é plausível, refletindo em baixas capacidades de adsorção. Por outro lado, é provável que estruturas aromáticas tenham sido formadas em temperaturas mais elevadas, o que contribuiu para a remoção de MB, sendo, portanto, um dos mecanismos responsáveis pela capacidade de adsorção desses BC's (ver Tabela 10).

Nesse sentido, a principal contribuição na adsorção de MB pelo BC de PPC produzido a 400 °C pode ser resultante das interações eletrostáticas, envolvendo os grupos funcionais de

superfície e componentes minerais da superfície do BC, bem como interação de dispersão π-π, conforme observado por Del Pozo *et al*. (2021). Além disso, a troca de cátions com sais alcalinos também pode desempenhar um papel importante no processo de adsorção, conforme discutido por Zhu *et al*. (2018).

Sendo assim, é factível afirmar que a temperatura de pirólise foi a variável que exerceu a maior influência sobre a capacidade de adsorção de MB, uma vez que é a principal responsável pela heterogeneidade química de superfície do BC, influenciando na quantidade de grupos funcionais oxigenados, estruturas aromáticas e componentes minerais.

4.1.4 - Otimização das superfícies de resposta e seleção do BC com melhor desempenho de adsorção e rendimento

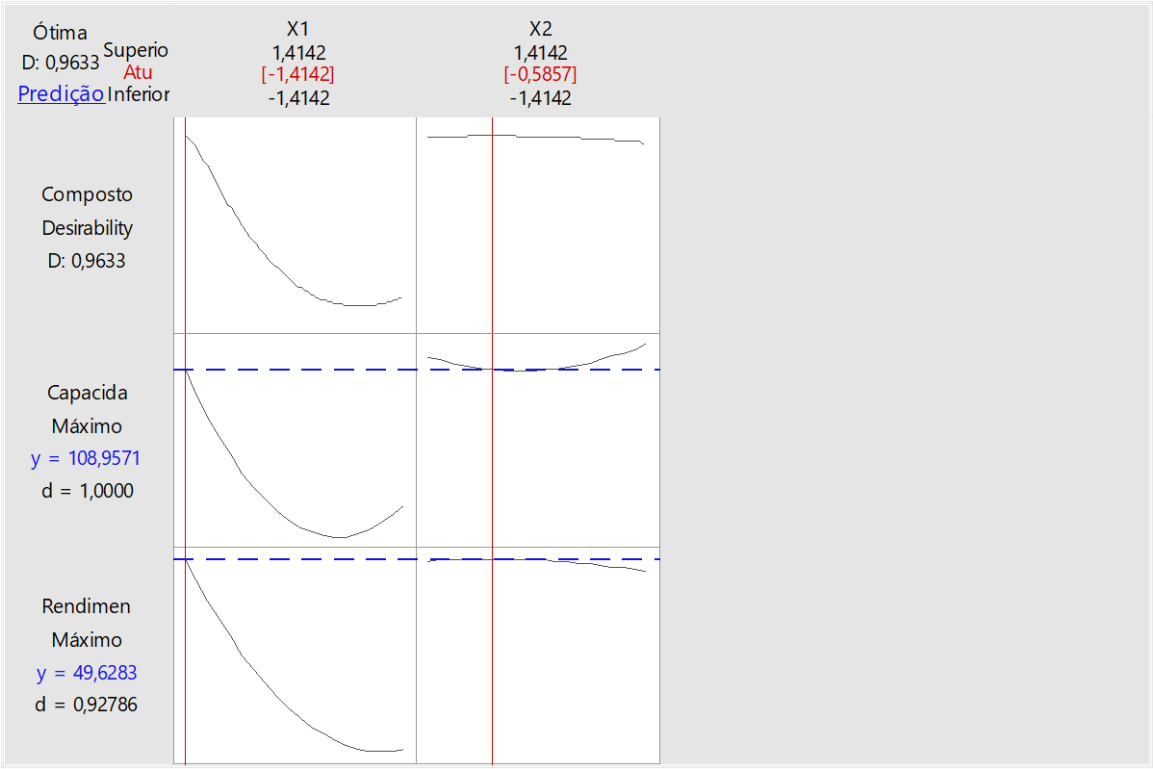
Alto rendimento em BC, concomitantemente com uma satisfatória capacidade de adsorção de contaminantes, são fatores importantes para a produção de adsorvente que determinam a qualidade do produto (ZAMANI *et al*., 2017). Sendo assim, alto rendimento e elevada capacidade de adsorção são desejáveis para a viabilidade econômica do produto. Portanto, a fim de se obter um maior rendimento, juntamente com uma maior capacidade de adsorção de MB, uma otimização multiobjetivo foi empregada visando a maximização de ambas as respostas utilizando o otimizador de respostas do software Minitab versão 18.1. A Figura 25 mostra o resultado da melhor combinação para a temperatura (x_1) e tempo de residência (x_2) para atender aos dois objetivos.

Através dos resultados obtidos, a melhor combinação dos parâmetros pirolíticos para obter um rendimento de aproximadamente 49,6% e uma capacidade de adsorção de MB em torno de 108,9 mg/g, em níveis codificados, foram -1,41 (338 °C) e -0,58 (110 min), para a temperatura e tempo de residência, respectivamente.

Logo, como não temos essa combinação dentro do planejamento experimental utilizado, os valores de temperatura e tempo de residência selecionados foram, respectivamente, 400 °C (-1) e 120 min (-1), pois foi a combinação que mais se aproximou da determinada pela MSR.

Nesse sentido, o BC1 (preparado a 400 °C e 2 h) foi selecionado como sendo o BC que apresentou rendimento e capacidade de adsorção satisfatórios. A fim de determinar seu potencial uso como adsorvente, esse material foi caracterizado quanto às suas propriedades de adsorção por meio dos estudos de cinética e isotermas de adsorção.

Figura 25 - Resultado da otimização multiobjetivo visando a maximização do rendimento e da capacidade de adsorção de MB.



Fonte: O autor (2022).

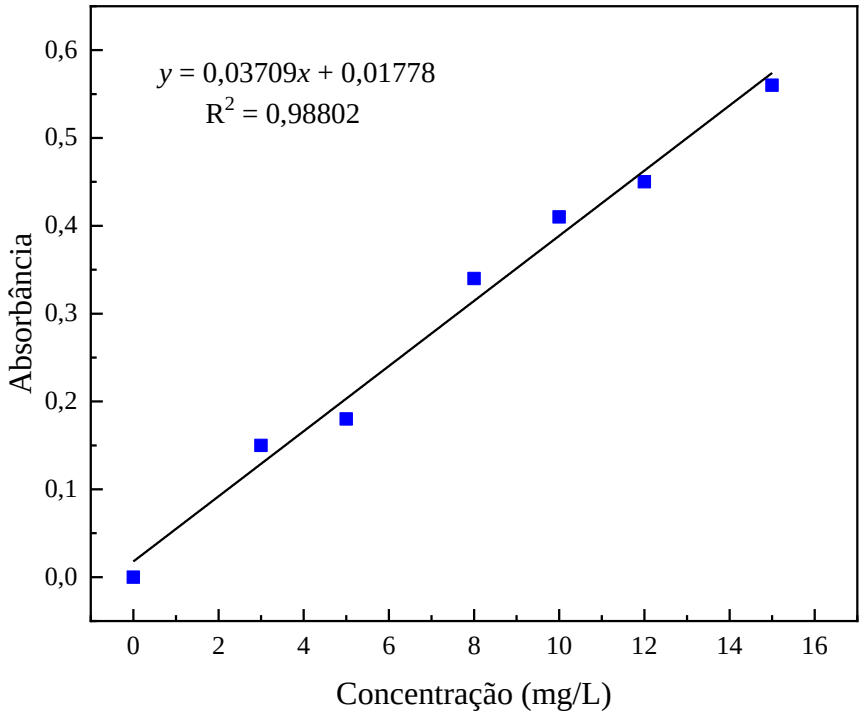
4.2 - Estudos de cinética e isotermas de adsorção de MB

4.2.1 - Ensaios de adsorção de MB

Ensaios de adsorção em batelada foram realizados utilizando como adsorvente o BC1 selecionado no estudo de otimização. Uma curva de absorbância de MB foi construída a fim de determinar a concentração de MB remanescente, bem como a faixa linear na qual prevalece a Lei de Lambert Beer, utilizando um comprimento de onda de 660 nm.

A Figura 1 mostra a curva espectrofotométrica obtida, sendo esta linear na faixa de 3,0 mg/L até 15 mg/L, resultado similar ao obtido por Silva (2018). O coeficiente R^2 igual a 0,988 demonstra uma boa correlação dos dados experimentais. Para o cálculo das concentrações de MB, optou-se por se trabalhar com diluições das soluções remanescentes, de no máximo, 10 mg/L, valor este adentro da faixa linear da curva espectrofotométrica.

Figura 26 - Curva espectrofotométrica do azul de metileno.



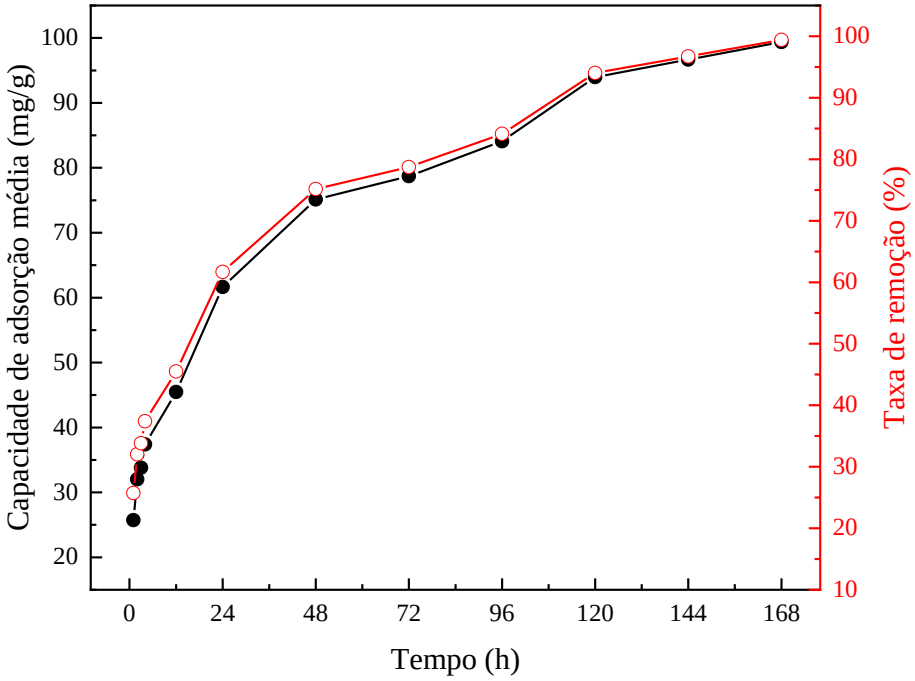
Fonte: O autor (2022).

4.2.1.1 - Determinação do tempo de equilíbrio

A Figura 27 mostra a capacidade de adsorção e a eficiência de remoção de MB de solução aquosa em diferentes intervalos de tempo: de 1 a 5 min em intervalos de 1 min; de 10 a 30 min, em intervalos de 10 min; de 1 a 12 h, em intervalos de 1h; de 24 a 168 h, em intervalos de 24 h. O pH das soluções foram naturais não sendo mantido constante durante os experimentos.

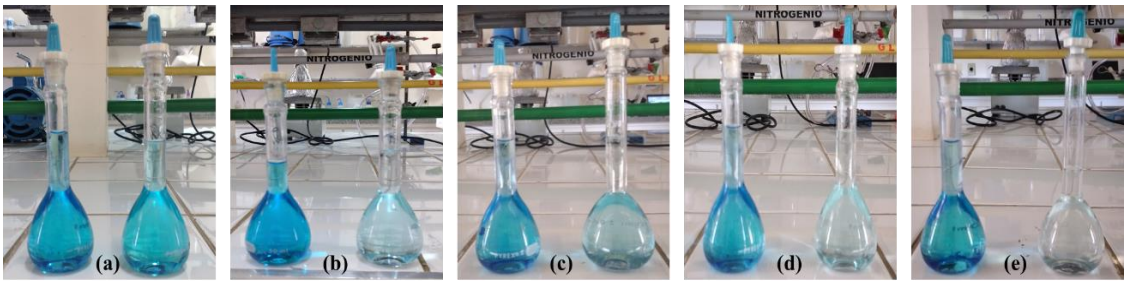
Podemos observar, a partir da Figura 27, que a taxa de remoção de MB foi mais alta durante o período inicial do processo, chegando a uma remoção de 61% em 24 h, o que pode ser atribuída à quantidade de sítios ativos disponíveis na superfície do BC. Após 48 h, a taxa de remoção chegou a 75% e depois não teve um aumento expressivo até 96 h, quando a remoção de MB chegou a 84% e, posteriormente, a 94 % para o tempo de 120 h, atingindo uma taxa de remoção máxima de 99 % após 168 h de agitação. O experimento foi realizado em triplicata afim de determinar o tempo de equilíbrio do processo. A Figura 28 ilustra as soluções remanescentes obtidas nos diferentes intervalos de tempo.

Figura 27 - Efeito do tempo de contato na adsorção de azul de metileno em BC1 (massa do adsorvente =1,0 g; concentração inicial = 200 mg/L; pH natural = 6,35 e T =25 °C).



Fonte: O autor (2022).

Figura 28 - Eficiência de remoção de MB pelo BC1 em diferentes intervalos de tempo: (a) 24 h; (b) 48 h; (c) 96 h; (d) 120 h e; (e) 168 h.



Fonte: O autor (2022).

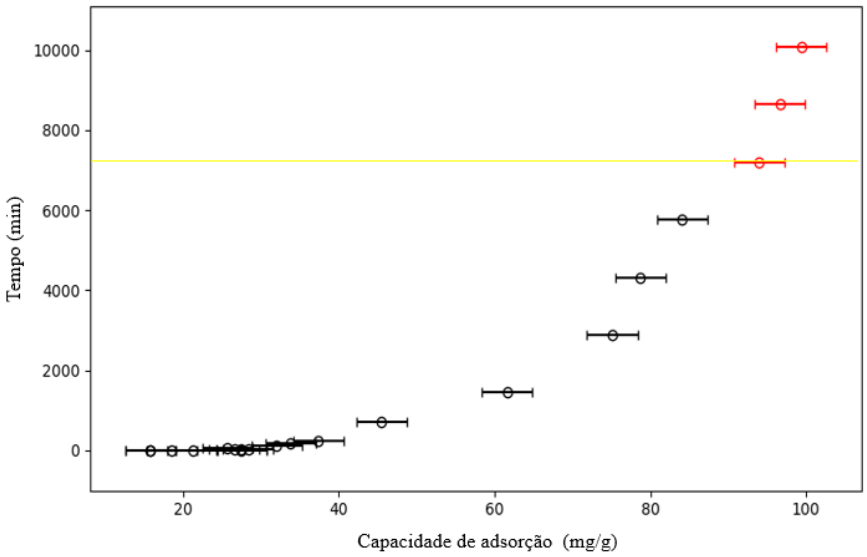
Segundo Tran *et al*. (2017), o processo de adsorção de contaminantes em adsorventes porosos, como o BC, pode demorar mais tempo para atingir o equilíbrio devido aos diferentes mecanismos de adsorção existentes. Portanto, é de fundamental importância determinar o período de tempo no qual o processo se aproxima do equilíbrio verdadeiro, uma vez que a quantidade de contaminantes adsorvido em adsorventes porosos continua a aumentar após 24 h, sendo este, o tempo mais utilizado por diversos estudos de adsorção na literatura (TRAN *et al*., 2017).

A fim de determinar o tempo que mais se aproximou do equilíbrio verdadeiro, um teste de comparação de Fisher entre as médias dos dados cinéticos foi realizado utilizando o software CAVS (Adsorption Evaluation, versão 2.0), conforme mostrado na Figura 29.

Nesse gráfico, todas as medidas das médias em cada intervalo de tempo são comparadas com a medida da última média. Os pontos em vermelho são considerados iguais à última medida da média, ao nível de significância de 95%, o que significa dizer que não houve diferenças estatísticas entre essas médias.

Sendo assim, o tempo de contato acima de 7.200 min não alterou de maneira significativa a capacidade de adsorção de MB, indicando que o equilíbrio aconteceu em 120 h. Portanto, o tempo de equilíbrio de 120 h foi selecionado para ser utilizado nos estudos de isotermas de adsorção.

Figura 29 - Determinação do tempo de equilíbrio do processo para uma concentração inicial de MB de 200 mg/L.



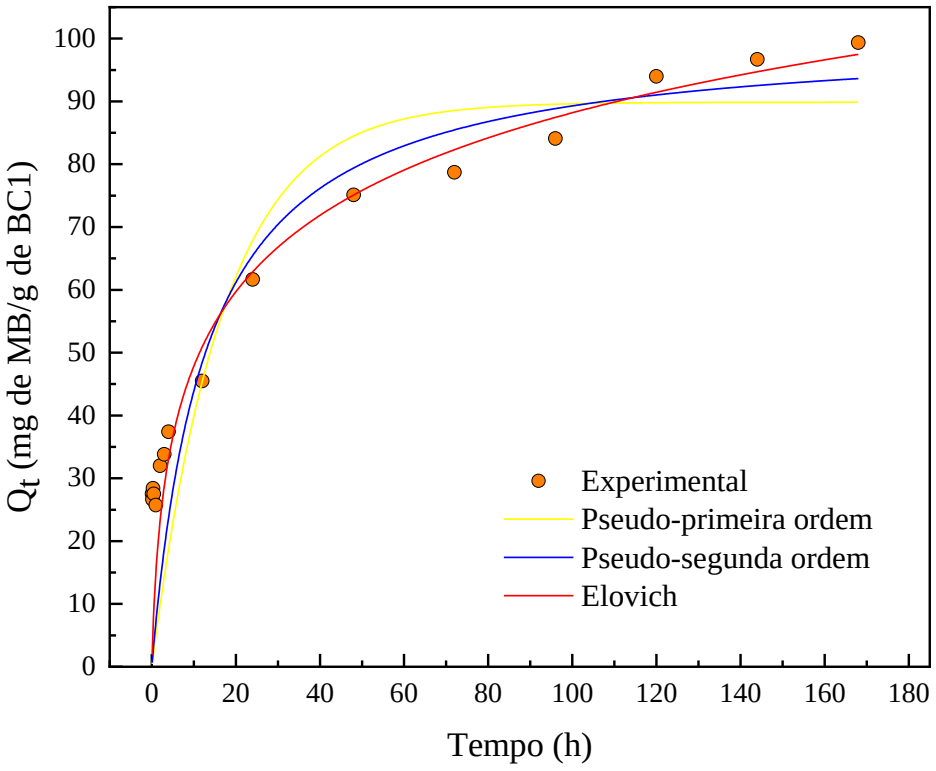
Fonte: O autor (2022).

4.2.2 - Cinética de adsorção

Na adsorção de fase aquosa alguns modelos têm sido amplamente utilizados para descrever matematicamente a constante de adsorção intrínseca do processo. A seleção dos modelos cinéticos dependem da natureza do adsorvente, mecanismo de adsorção e o tipo de sistema (HOSSEINI; CHOONG; HAMID, 2012). Os dados cinéticos podem ser úteis na predição da taxa de adsorção e fornecem informações importantes para o planejamento e modelagem do processo de adsorção (CHENG *et al*., 2013).

Os modelos de reações cinéticas de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem e o modelo de Elovich foram utilizados para modelar os dados experimentais para uma concentração inicial de MB de 200 mg/L. A conformidade entre os dados experimentais e os valores dos modelos preditivos foi expressa em termos do coeficiente de determinação R quadrado ajustado ($R^2_{(aj.)}$) e qui-quadrado (χ^2). Se os dados obtidos pelos modelos forem próximos aos dados experimentais, o valor de $\chi 2$ é próximo de zero, sendo, portanto, mais adequado para confirmar o modelo de melhor ajuste (TRAN *et al*., 2017). Todos os parâmetros cinéticos foram calculados a partir do ajuste dos três modelos não lineares (Figura 30) e são mostrados na Tabela 14.

Figura 30 - Comparação dos modelos cinéticos de adsorção não lineares com a cinética experimental para o azul de metileno em BC1 (massa do adsorvente =1,0 g; concentração inicial = 200 mg/L; pH natural = 6,35 e T = 25 °C).



Fonte: O autor (2022).

Os coeficientes de determinação $R^2_{(aj.)}$ para os três modelos cinéticos foram superiores a 0,9899. Isso nos leva a sugerir que todos os modelos cinéticos forneceram uma boa correlação para a adsorção de MB na concentração de 200 mg/L sobre o BC1. Considerando que os modelos apresentaram altos valores de $R^2_{(aj.)}$, a aplicabilidade do modelo foi baseada no menor

valor de χ^2. Portanto, o modelo de Elovich foi a equação mais adequada para descrever os dados cinéticos de adsorção, seguido pelo modelo de pseudo-segunda ordem e, por último, pelo modelo de pseudo-primeira ordem.

Embora tenha sido inicialmente desenvolvido para a adsorção de gás (monóxido de carbono) em um sólido, o modelo de Elovich tem sido muito empregado a dados de quimissorção em que a superfície do adsorvente é altamente heterogênea, sugerindo que o processo de adsorção de MB pelo BC1 apresentou taxas de adsorção mais lentas e envolveu processos de quimissorção (TRAN *et al*., 2017; NEUSATZ GUILHEN, 2018). Além disso, o modelo de pseudo-segunda ordem sugere que o processo de adsorção pode ser quimissorção envolvendo forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o BC1 e o MB (VARGAS *et al*., 2011).

Esses resultados sugerem que a complexação com os grupos funcionais de superfície do BC1 devem ter dominado a adsorção do MB, uma vez que a troca iônica por interações eletrostáticas é comumente considerada para atingir o equilíbrio em poucos minutos e, portanto, sua contribuição pode ter sido relativamente pequena (LU *et al*., 2012).

Tabela 14 - Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção de MB pelo BC1 (q_e, mg/g; k_1, 1/min; k_2, g/mg.min; α, mg/g.min; β, mg/g).

Modelos	**Parâmetros**		**Estatística**	
Pseudo-primeira ordem	*qe*	k_1	$R^2_{(aj.)}$	χ^2
	89,869 ± 3,003	0,058 ±0,013	0,9899	42,9328
Pseudo-segunda ordem	*qe*	k_2	$R^2_{(aj.)}$	χ^2
	100,864 ± 3,628	7,639 ± 1,915	0,9953	20,0156
Elovich	α	β	$R^2_{(aj.)}$	χ^2
	23,804 ± 5,473	0,055 ± 0,003	0,9987	5,4959

Fonte: O autor (2022).

4.2.3 - Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são importantes pois podem descrever a natureza da cobertura do MB sobre a superfície do BC1 e as suas interações. Os modelos de isotermas de Langmuir,

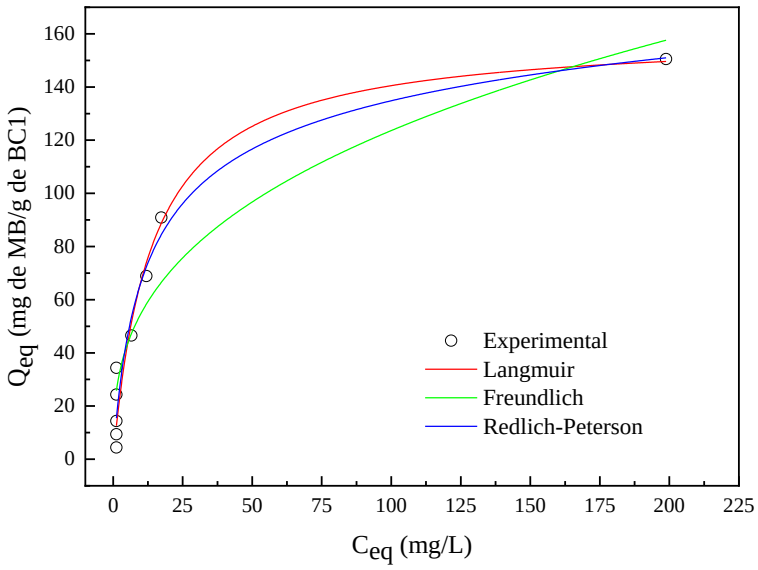
Freundlich e Redlich-Peterson foram utilizados para descrever o processo de equilíbrio. Os dados experimentais de equilíbrio foram comparados aos modelos de isoterma não linear, conforme mostrado na Figura 31. Os parâmetros calculados para as isotermas são mostrados na Tabela 15.

A partir dos resultados, os modelos de Langmuir e Redlich-Peterson foram apropriados aos dados experimentais, uma vez que seus valores de $R^2_{(aj.)}$ foram superiores a 0,9. Uma vez que, tanto o modelo de Langmuir quanto o de Redlich-Peterson apresentaram valores de $R^2_{(aj.)}$ acima de 0,9, a aplicabilidade dos modelos foi baseada no menor valor de χ^2. Sendo assim, a equação de Langmuir indicou o melhor ajuste dos dados experimentais, seguido pelos modelos de Redlich-Peterson e Freundlich, respectivamente.

A isoterma de Langmuir assume que a adsorção ocorre em monocamada sobre uma superfície homogênea com sítios ativos disponíveis possuindo a mesma energia e que não existe interação entre as moléculas de adsorbato (SINGH; VERMA, 2019; TRAN *et al*., 2017).

De modo geral, adsorventes eficientes apresentam altos valores de Q_{max} e K_L. O valor de K_L corresponde à afinidade entre os sítios ativos na superfície do adsorvente e o adsorbato (MELO *et al*., 2020). A constante de Langmuir, Q_{max}, representa a saturação da monocamada em equilíbrio quando a superfície do adsorvente é completamente coberta pela molécula do corante (CHENG *et al*., 2013).

Figura 31 - Isotermas de adsorção não lineares para o azul de metileno em BC1 (massa do adsorvente = 0,2 g; volume da solução = 100 mL; pH natural = 6,35 e Temperatura = 25 °C).



Fonte: O autor (2022).

Tabela 15 - Parâmetros das isotermas de adsorção de MB pelo BC1 (Q_{max}, mg/g; K_L, L/mg; R_L, adimensional; K_F, (mg/g)(mg/L)^n; n, adimensional; K_{RP}, L/g, α_{RP}, mg/L; β, adimensional).

Modelos	**Parâmetros**				**Estatística**	
Langmuir	Q_{max}	K_L		R_L	$R^2_{(aj.)}$	χ^2
	160,083 ± 12,346	0,072 ± 0,015		0,58 – 0,03	0,9527	106,714
Freundlich	K_F	n		-	$R^2_{(aj.)}$	χ^2
	24,268 ± 4,998	2,828 ± 0,373			0,8931	241,075
Redlich-Peterson	K_{RP}	α_{RP}	β	-	$R^2_{(aj.)}$	χ^2
	15,691 ± 6,947	0,173 ± 0,177	0,894 ± 0,115		0,9486	115,933

Fonte: O autor (2022).

Nesse estudo, os valores de Q_{max} e K_L foram 160,08 e 7,2x10^{-2}, respectivamente. As características essenciais da equação de Langmuir pode ser expressa pelo fator de separação R_L, a fim de verificar se a adsorção no sistema estudado é linear (R_L = 1), favorável (0 < R_L < 1), desfavorável (R_L > 1) ou irreversível (R_L = 0). Na variação de concentração estudada (10 – 500 mg/L), os valores de R_L entre 0,58 e 0,03 indicam uma adsorção favorável. A diminuição dos valores de R_L com o aumento da concentração de MB indicam que a adsorção foi mais favorável em baixas concentrações (HOSSEINI; CHOONG; HAMID, 2012).

A isoterma de Redlich-Peterson foi desenvolvida para melhorar o ajuste entre as isotermas de Langmuir e Freundlich, no qual o valor do parâmetro β, indica qual isoterma é preferível para o sistema, Langmuir (β =1) ou Freundlich (quando K_{RP} e a_{RP} >> 1 e β = 1). O valor de β = 0,894 indica que os dados são explicados adequadamente pelo modelo, uma vez que se encontra entre 0 e 1 (TRAN *et al*., 2017).

Além disso, o valor de β próximo de 1 indica que os dados podem ser explicados adequadamente pela equação de Langmuir (MELO *et al*., 2020). A Tabela 16 mostra uma comparação da capacidade máxima de adsorção de MB em monocamada de alguns carvões ativados relatados na literatura.

Tabela 16 - Comparação da capacidade de adsorção máxima em monocamada de MB pelo BC1 em relação a alguns carvões ativados (CA) reportados na literatura.

Adsorventes	**$Q_{máx}$ (mg/g)**	**Referências**
CA de espiga de milho	333,0	(MEDHAT *et al*., 2021)
CA de resíduos de soja	255,1	(LI *et al*., 2018)
Carvão ativado comercial	232,6	(BRUM *et al*., 2008)
CA de madeira de *Calicotome villosa*	169,8	(IBRAHIM *et al*., 2021)
BC de pele prata de café	160,0	**Presente estudo**
CA de Coriandrum sativum	94,9	(de SOUZA *et al*., 2022)
CA de casca de arroz	27,8	(REDDY *et al*., 2015)
CA de casca de amendoim	15,4	(ACEMIOĜLU, 2019)

Fonte: Adaptado de De Souza *et al*. (2022).

Nesse estudo, o BC1 preparado a 400 °C e tempo de residência de 2 h, apresentou uma capacidade de adsorção de MB moderada, de 160,08 mg/g, quando comparada com alguns carvões ativados, como por exemplo, o carvão ativado de resíduos de espiga de milho (333,0 mg/g) (MEDHAT *et al*., 2021) e o carvão ativado comercial (232,6 mg/g) (BRUM *et al*., 2008).

No entanto, vale ressaltar que o BC1 não passou por nenhum tratamento de ativação e sua capacidade de adsorção foi próxima à do carvão ativado preparado a partir da madeira de *Calicotome villosa* (169,8 mg/g) (IBRAHIM *et al*., 2021) e muito superior à dos carvões ativados obtidos a partir dos resíduos de casca de arroz (27,8 mg/g) (REDDY *et al*., 2015) e cascas de amendoim (15,4 mg/g) (ACEMIOĜLU, 2019).

Nesse sentido, o BC1 obtido a partir da pirólise de PPC, pode ser uma alternativa sustentável e mais acessível ao carvão ativado para a adsorção de compostos catiônicos em solução aquosa. Uma vez que o MB se trata de um corante catiônico, espera-se que sua adsorção apresente tendência semelhante à remoção de metais pesados catiônicos, como o Pb^{2+}, pelo BC1.

4.3 - Caracterizações físico-químicas da PPC e do BC1

4.3.1 - Caracterização da pele prata de café (PPC)

4.3.1.1 - Caracterizações físico-químicas

A PPC é o único resíduo das indústrias de torrefação de café e foi utilizado como matéria-prima para a produção de BC por pirólise lenta. Uma análise físico-química foi realizada com o objetivo de melhor entender a sua estrutura e composição química, principalmente as transformações que ocorrem durante o tratamento térmico. Os resultados foram sumarizados e podem ser visualizados na Tabela 17.

Tabela 17 - Caracterização físico-química da pele prata de café.

Análises	**Pele prata de café (PPC)**
Umidade (%)	8,40
Análise Imediata (base seca)	
Materiais voláteis (%)	74,67
Carbono fixo (%) *	15,78
Cinzas (%)	9,55
Composição química (base seca)	
Extrativos (%)	17,12
Lignina total (%)	34,97
Holocelulose (%)*	38,36
Composição elementar	
C (%)	55,83
H (%)	6,37
N (%)	4,81
S (%)	0,07
O (%) *	32,91
H/C	0,11
O/C	0,59
(O+N)/C	0,68

Tabela 17 - Continuação.

Análises	Pele prata de café (PPC)
Composição nutricional	
P (g/kg)	1,3
K (g/kg)	23,0
Ca (g/kg)	8,3
Mg (g/kg)	4,1
S (g/kg)	2,5
Mn (mg/kg)	71,5
Zn (mg/kg)	16,3
B (mg/kg)	33,4
Cu (mg/kg)	49,0
Fe (mg/kg)	1598,1

* Carbono fixo, holocelulose e teor de oxigênio foram calculados por diferença.

Fonte: O autor (2022).

Os resultados da composição química indicam que a PPC é composta principalmente por hemiceluloses e celulose que, quando somadas, correspondem a 38,36%. A lignina também está presente em grande quantidade (34,97%), seguida pelo teor de extrativos (17,12%). Esses resultados são semelhantes aos reportados por Ballesteros *et al*. (2014), que encontraram quantidades significativas de celulose e hemiceluloses (40,45%) e de lignina (28,58%) na PPC.

A PPC apresentou um alto teor de holocelulose e, de acordo com Wang *et al*. (2011), a celulose e hemiceluloses produzem cerca de 6,44 % e 19,05% de BC. Portanto, para um maior rendimento de BC é desejável que a biomassa apresente um alto teor de lignina que, devido à sua estabilidade térmica, é responsável por até 40,33 % da produção de BC.

Os componentes lignocelulósicos da biomassa também apresentam uma variedade de grupos funcionais contendo oxigênio, como reportado no trabalho realizado por Yang *et al*. (2007). Os grupos funcionais -OH e C-O foram atribuídos principalmente à celulose, enquanto que as hemiceluloses apresentaram maiores quantidades de grupos C=O. A lignina, por sua vez, pode ser rica em compostos contendo metoxil -O-CH3, alongamento C-O-C e C=C aromático.

Segundo Ballesteros *et al*. (2014), a lignina é uma macromolécula composta por uma grande variedade de grupos funcionais, tais como hidroxila fenólica, hidroxila alifática, metoxila, carbonila e sulfonatos que variam de acordo com o tipo de matéria-prima. O tipo e a concentração de grupos funcionais persistentes na superfície do BC, após a conversão térmica da biomassa pode desempenhar um importante papel na remoção de metais pesados catiônicos,

como relatado em diversos estudos na literatura (UCHIMIYA *et al*., 2011; DING *et al*., 2014; PATHIRANA *et al*., 2019).

O elevado teor de umidade da PPC, em torno de 8,40%, justifica a sua secagem antes de ser submetida ao processo de pirólise. Além disso, um alto teor de cinzas (cerca de 9,55%) também foi observado. Isso pode ser atribuído à quantidade de compostos inorgânicos presentes na matéria-prima. Como podemos observar na Tabela 17, uma variedade de elementos minerais foram identificados, incluindo potássio, cálcio, magnésio, fósforo, enxofre, ferro, manganês, zinco, cobre e bário.

O potássio foi o elemento mineral presente em maior quantidade na PPC (23,0 g/kg), seguido pelo cálcio (8,3 g/kg), magnésio (4,1 g/kg), enxofre (2,5 g/kg) e fósforo (1,3 g/kg). Resultados semelhantes foram obtidos por Polidoro *et al*. (2018), que relataram o potássio como sendo o elemento mais abundante na PPC (27 mg/g), seguido pelo cálcio (7,0 g/mg) e magnésio (3,0 g/mg). Os autores também analisaram a concentração de minerais nas cinzas da PPC e relataram um aumento considerável desses elementos após a carbonização da biomassa, que corresponderam a 316 g/mg, 85 g/mg e 26 g/mg para o potássio, cálcio e magnésio, respectivamente.

Geralmente a biomassa que apresenta maiores quantidades de lignina e nutrientes em sua composição resulta em BC com maior teor de cinzas, nutrientes e estabilidade térmica (KLOSS *et al*., 2012). A composição química das cinzas é uma característica importante a ser observada durante a conversão térmica da biomassa em BC. Wang *et al*. (2015), relataram que o BC com o maior teor de cinzas, produzido em altas temperaturas, teve uma contribuição mais significativa para o total de Pb^{2+} sorvido.

Isso foi atribuído à presença de alguns ânions ionizados, tais como OH-, CO_3-, PO_4^{3-} e SO_4^{2-} liberados dos minerais presentes na superfície ou poros do BC que podem formar precipitados com Pb^{2+}. Além disso, a troca de cátions entre íons metálicos como Ca^{2+} e Mg^{2+} e o Pb^{2+} também pode desempenhar um importante papel na remoção de metais pesados (WANG *et al*., 2015). Nesse sentido, um alto teor de cinzas na biomassa é desejável para a produção de BC visando seu uso como adsorvente de metais pesados em solução aquosa.

Em relação a análise elementar, a PPC apresentou maior percentual em massa de carbono (55,93%) e oxigênio (32,91%) e menores percentuais de hidrogênio (6,37%) e nitrogênio (4,81). As razões molares dos elementos têm sido utilizadas para estimar a aromaticidade (H/C), a polaridade (O/C) e a funcionalidade do oxigênio (O+N)/C dos BC's (Del POZO *et al*., 2021).

Um estudo realizado por Li e Chen (2018) mostrou que as razões molares O/C e H/C diminuíram com o aumento da temperatura de pirólise, independentemente do tipo de matéria-

prima utilizada. Uma razão molar H/C ≤ 0,3 sugere sistemas de anéis aromáticos altamente condensados, enquanto que uma razão H/C ≥ 0,7 indica estruturas não condensadas. Por outro lado, uma razão molar O/C mais alta indica uma superfície mais polar e hidrofílica, além de estar correlacionada com uma maior capacidade de troca de cátions (WANG; LIU, 2017).

A partir da Tabela 17, podemos observar que a PPC apresentou relações de O/C e de (O+N)/C iguais a 0,59 e 0,68, respectivamente, indicando a presença de grupos funcionais oxigenados e polares e, portanto, uma superfície mais hidrofílica. Por outro lado, a razão molar H/C igual a 0,11 sugere uma estrutura aromática menos condensada. Essas informações são relevantes pois podem estar relacionadas ao comportamento do BC como adsorvente (Del POZO *et al*., 2021).

Assim, maiores razões molares são desejadas para a biomassa visando seu uso como matéria-prima precursora para a produção de BC como adsorvente, uma vez que quando a biomassa é submetida ao processo de pirólise, tende a aumentar o seu conteúdo em carbono e, consequentemente, as razões molares tendem a diminuir, dando origem a um material mais resistente à degradação (VEIGA *et al*., 2017). Isso pode resultar em BC mais aromático e menos polar, o que pode prejudicar o seu potencial como adsorvente.

Os teores de carbono fixo (15,78%) e os altos teores de voláteis (74,67%) observados na PPC estão de acordo com os encontrados por Del Pozo *et al*. (2021), que relataram valores de 16,07 % e 76,41 para o teor de carbono fixo e voláteis, respectivamente. Segundo Veiga *et al*. (2017), o teor de carbono é uma informação importante a respeito da qualidade da biomassa, uma vez que é a porção mais resistente que permanece no BC após a pirólise.

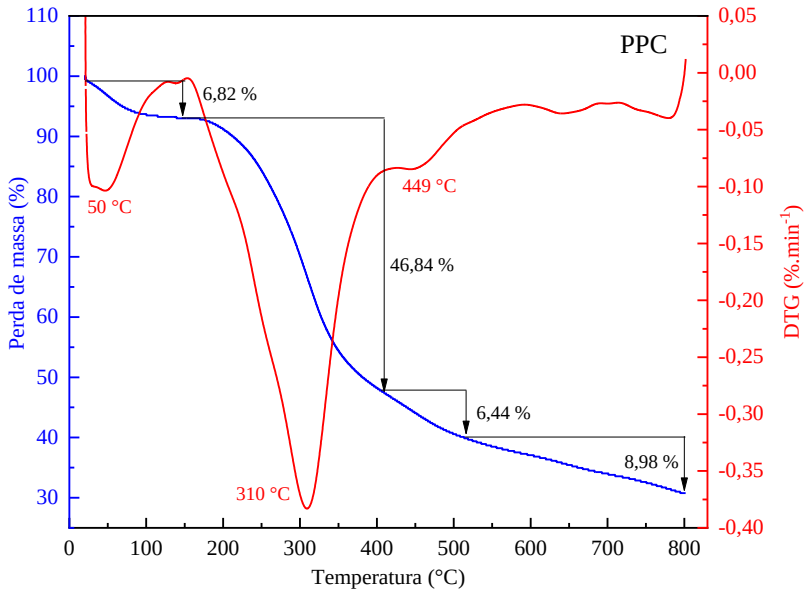
4.3.1.2 - Análise termogravimétrica e termogravimétrica diferencial TG/DTG

A análise de TG/DTG da amostra de PPC foi realizada com o objetivo de estudar o comportamento térmico da biomassa durante o processo de pirólise sob atmosfera de nitrogênio. Os resultados da análise termogravimétrica e sua curva diferencial são mostrados na Figura 32.

O termograma apresentou três eventos principais de perda de massa na faixa de temperatura estudada. O primeiro, correspondente a uma perda de massa de, aproximadamente, 6,82 %, entre 21 e 155 °C, pode ser atribuído à perda de umidade e liberação de alguns compostos voláteis (GÓRSKA *et al*., 2020). A perda máxima de massa nessa região ocorreu em torno de 50 °C.

O segundo evento, embora não apresente dois eventos nítidos de perda de massa na curva de DTG, estes podem estar sobrepostos, e representam a decomposição térmica das hemiceluloses e celulose, que aconteceram entre 155 e 425 °C. Essa região apresentou a maior taxa de perda de massa da amostra, correspondendo a 46,84%, tendo sua máxima em torno de 310 °C. Resultados semelhantes foram reportados por Polidoro *et al*. (2018) em seu estudo de pirólise da PPC. Os autores observaram que as maiores perdas de massa aconteceram em torno de 260 °C e 310 °C, atribuídas à decomposição das hemiceluloses e celulose, respectivamente.

Figura 32 - Curvas de TG/DTG para a amostra de PPC sob atmosfera de nitrogênio.



Fonte: O autor (2022).

O terceiro estágio de perda de massa de, aproximadamente 6,44%, pode ser atribuído à decomposição da lignina, até 520 °C, tendo uma máxima próxima de 450 °C, em razão da sua maior estabilidade térmica. Por fim, a perda de massa de 8,98% observada após 520 °C, pode ser atribuída às reações de decomposição secundária do alcatrão e/ou do sólido carbonáceo (PARK; ATREYA; BAUM, 2010), bem como resultante de uma possível decomposição de carbono inorgânico, principalmente carbonatos (MAŠEK; JOHNSTON, 2017).

A quantidade de massa remanescente a 800 °C, de aproximadamente 31 % da massa original da amostra, pode ser atribuída ao carbono fixo e materiais inorgânicos de alta estabilidade que não foram degradados (POLIDORO *et al*., 2018). A Tabela 18 mostra os principais estágios de perda de massa identificados no estudo da PPC e suas respectivas faixas de temperaturas.

Os diferentes comportamentos de perda de massa observados podem estar relacionados com as estruturas químicas inerentes de cada componente da biomassa lignocelulósica. Considerando os três constituintes principais da biomassa, Yang *et al*. (2007) concluíram que, a hemicelulose é mais facilmente degradada em temperaturas mais baixas em razão da sua estrutura amorfa, com a principal perda de massa ocorrendo entre 220 e 315 °C. A celulose, por outro lado, apresenta uma estrutura mais organizada e sem ramificações sendo mais estável termicamente, e por isso, apresenta maior perda de massa entre 315 e 400 °C. A lignina, por sua vez, apresenta anéis aromáticos com várias ramificações e sua decomposição é mais lenta e ocorre em uma ampla faixa de temperatura, entre 100 e 900 °C, o que resulta num maior teor de resíduo carbonáceo.

Tabela 18 - Estágios de decomposição térmica da PPC, faixas de temperaturas relacionadas à degradação dos principais constituintes da biomassa e temperatura de maior taxa de perda de massa.

Estágios de decomposição	**Faixas de temperatura (°C)**	**$T_{máx}$ (°C)**
Umidade	21 – 155	50
Hemiceluloses e Celulose	155 – 425	310
Lignina	425 – 520	450

Fonte: O autor (2022).

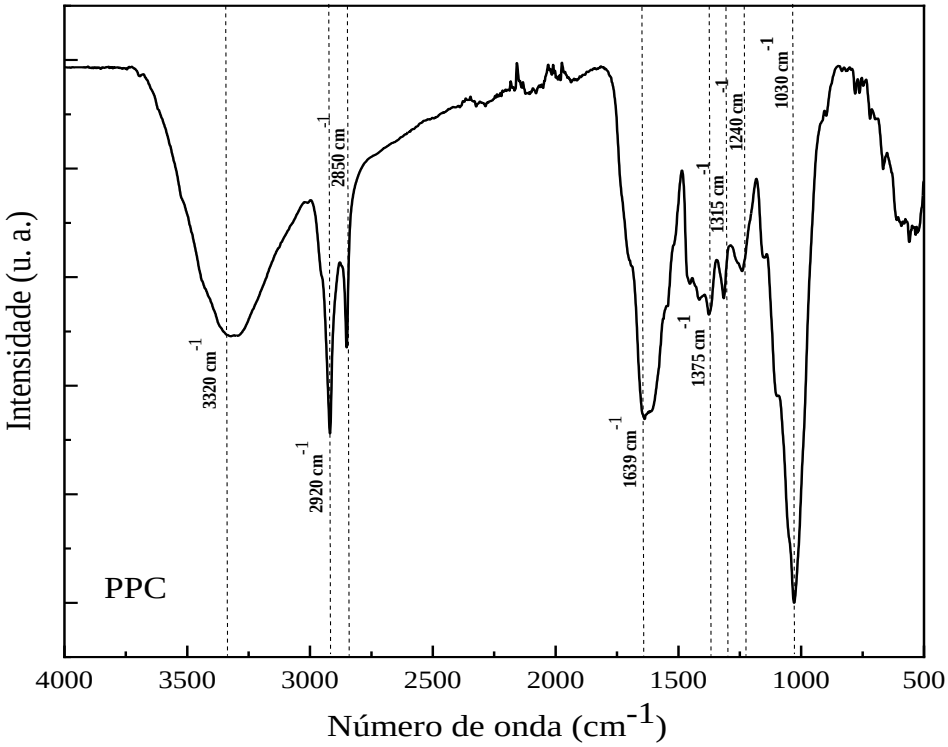
4.3.1.3 - Grupos químicos de superfície

Os espectros de FTIR relacionados aos grupos químicos presentes na PPC podem ser visualizados na Figura 33. A partir da figura, podemos observar a diversidade de grupos funcionais presentes na estrutura da biomassa. Os espectros de FTIR obtidos podem ser divididos em quatro regiões principais, devido à sobreposição de algumas bandas. Essas regiões estão localizadas entre 3670 e 3200 cm^{-1}; 2950 e 2870 cm^{-1}; 1700 e 1500 cm^{-1} e; 1390 e 1020 cm^{-1}.

A banda larga entre 3670 a 3020 cm^{-1} corresponde ao estiramento OH, de grupos O-H de fenóis livres ou não ligados a hidrogênio (comumente aparecem entre 3670 e 3630 cm^{-1}), estiramento -OH de água sorvida ou grupos fenóis ligados a hidrogênio (comumente aparecem entre 3600 e 3200 cm^{-1}). A região entre 2950 e 2840 cm^{-1}, com dois picos nítidos em 2920 e

2850 cm^{-1}, são atribuídos à vibração de estiramento C-H dos grupos alifáticos $-CH_2$ e $-CH_3$, respectivamente.

Figura 33 - Espectro de FTIR da pele prata de café.



Fonte: O autor (2022).

A banda entre 1700 e 1500 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento do grupo C=O de ácidos carboxílicos e cetonas ou estiramento aromático C=C. O pico nítido observado na região 1390 e 1020 (comumente aparece entre 1160 e 1020 cm^{-1}) corresponde a região de carboidratos e resulta da vibração de estiramento de ligações C-O em C-O-H em polissacarídeos. As outras bandas com sinais mais fracos, em 1375 cm^{-1} e 1315 cm^{-1} podem ser atribuídas aos grupos -OH fenólico ou estiramento C-O de ânion carboxilato e a banda em 1240 cm^{-1} ao estiramento de ácido carboxílico C-OH. A Tabela 19 lista os principais grupos funcionais identificados nos espectros de FTIR da biomassa.

Os resultados dos espectros de FTIR da PPC mostraram a presença de alguns compostos típicos de materiais lignocelulósicos com diferentes grupos funcionais contendo oxigênio, tais como -OH (3600 a 3200 cm^{-1}); C=O (1700 – 1500 cm^{-1}); C-OH (1280 – 1200 cm^{-1}) e C-O (1160 – 1020 cm^{-1}). Esses resultados corroboram com os obtidos pela análise elementar que identificou maiores quantidades de carbono (55,93%) e oxigênio (32,91%) na amostra, indicando uma superfície mais hidrofílica e polar.

Tabela 19 - Grupos funcionais de superfície observados nos espectros de infravermelho (FTIR) de biocarvões.

Número de onda (cm^{-1})	Vibrações características (Funcionalidade)	Referências
3600 - 3200 (3320)	Estiramento O-H (água, hidroxila ligada a hidrogênio dos grupos hidroxila de álcoois e fenóis)	(WANG; LIU, 2017; Del POZO *et al*., 2021; SANTOS *et al*., 2015)
2950 - 2920 (2920)	Estiramento assimétrico C-H de grupos metilenos ($-CH_2$)	(WANG; LIU, 2017; BALLESTEROS *et al*., 2014)
2870 - 2840 (2840)	Estiramento simétrico C-H de metil ($-CH_3$)	(WANG; LIU, 2017; BALLESTEROS *et al*., 2014)
1700 - 1500 (1639)	Estiramento aromático C=C e C=O de grupos carboxílicos e cetonas e quinonas conjugados	(WANG *et al*., 2015; ZHAO; TA; WANG, 2017).
1390 - 1310 (1375, 1315)	Estiramento -OH fenólico ou estiramento C-O de ânion carboxilato	(WANG *et al*., 2015)
1280 - 1200 (1240)	Estiramento de ácido carboxílico C-OH e deformação -OH	(JOHNSTON, 2017)
1160 - 1020 (1030)	Estiramento simétrico de ligações C-O em polissacarídeos (celulose, hemiceluloses e lignina)	(JOHNSTON, 2017; BALLESTEROS *et al*., 2014; ZHAO; TA; WANG, 2017)

Fonte: O autor (2022).

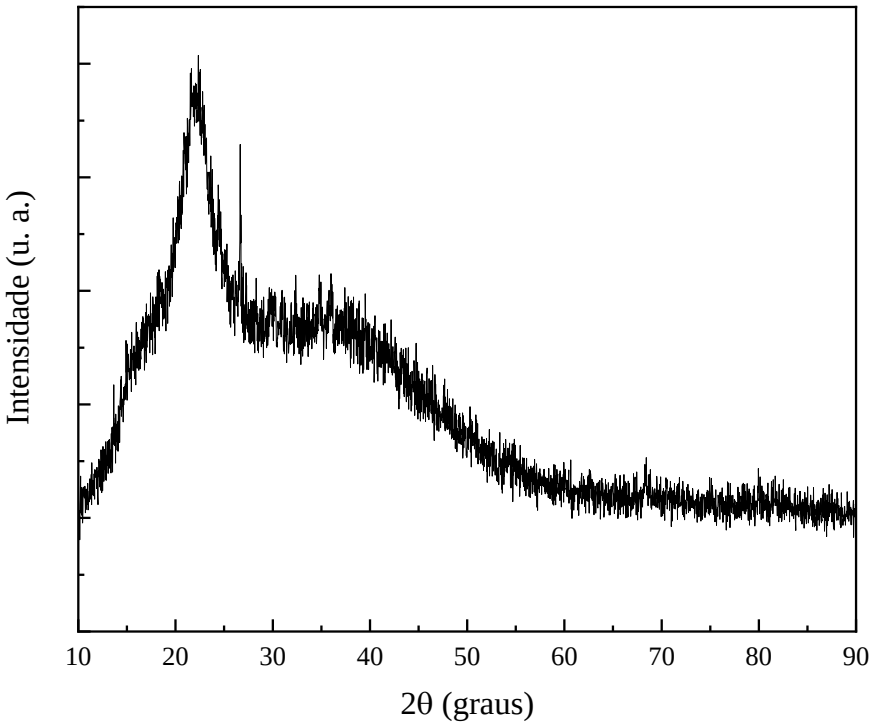
4.3.1.4 - Estrutura cristalina

O difratograma de raios-x da PPC é mostrado na Figura 34. O padrão de difração da amostra mostra um pico largo 2θ em 22°. Geralmente, padrões de DRX de biomassa são caracterizados por um halo amorfo intenso entre 20° e 23° que corresponde à matriz de celulose em razão da sua cristalinidade inerente (SUBRATTI *et al*., 2021).

Ballesteros *et al*. (2014), comparam a cristalinidade da PPC utilizando o espectro da celulose como referência (obtido da base de dados *International Centre for Diffraction Data – ICDD*), indicando a existência de regiões cristalinas na sua estrutura. Por outro lado, as hemiceluloses e outros componentes inorgânicos da PPC exibiram uma estrutura amorfa. Esses resultados estão em conformidade com os obtidos no presente estudo.

Portanto, podemos inferir que a PPC apresenta uma estrutura predominantemente amorfa devido à ausência de picos nítidos no padrão de DRX. No entanto, em alguns estudos fases cristalinas foram identificadas em algumas biomassas, atribuídas principalmente à presença de sílica, oxalato de cálcio hidratado (KWOCZYNSKI; ČMELÍK, 2021) e calcita (AHMAD *et al*., 2022), devido à predominância de compostos inorgânicos presentes nesses materiais. Essas fases ficaram mais evidentes após a pirólise da PPC, conforme mostrado no difratograma de raios-x para o BC1 (ver Figura 40).

Figura 34 - Difratograma de raios-x da pele prata de café.



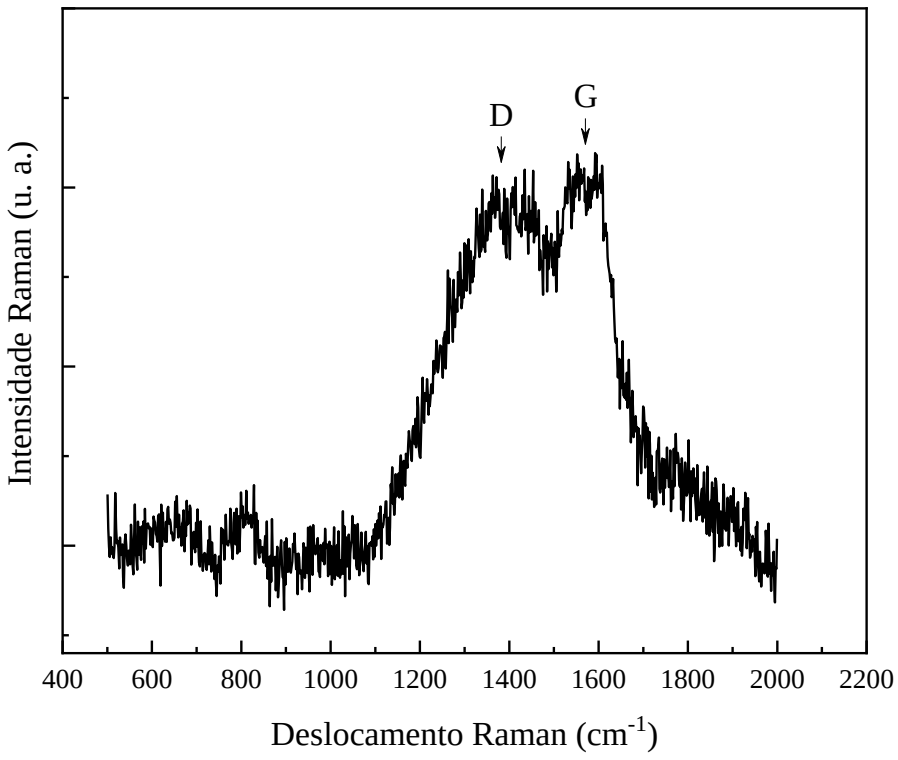
Fonte: O autor (2022).

4.3.1.5 - Espectroscopia Raman

O Espectro de Raman da amostra de PPC é mostrado na Figura 35. Como podemos observar, dois picos de baixa intensidade foram identificadas na amostra. Esses picos são conhecidos como picos D e G e a razão entre as suas intensidades (IG/ID) pode ser utilizada para estimar a presença de defeitos (picos D) ou arranjos semelhantes ao grafeno (pico G) (SUBRATTI, *et al*., 2021). O pico D (observado em torno de 1.400 cm^{-1}) representa as vibrações de estiramento de átomos de carbono sp^3 (carbono não grafítico), enquanto o pico G (em torno de 1600 cm^{-1}) está relacionado às vibrações de estiramento de átomos de carbono sp^2

(carbono grafítico) (XIAO; CHEN, 2017). O resultado do espectro Raman não revelou uma diferença óbvia entre as intensidades dos picos D e G na amostra de PPC, indicando a baixa cristalinidade da matéria-prima, confirmando assim, a sua natureza predominantemente amorfa, em concordância com o resultado de DRX.

Figura 35 - Espectro Raman da pele prata de café.



Fonte: O autor (2022).

4.3.2 - Caracterizações físico-químicas do BC1

O BC1 selecionado nos estudos de otimização por MSR foi analisado química e fisicamente a fim de entender as modificações químicas e estruturais que ocorreram durante o a pirólise da PPC. As principais análises são discutidas nas seções a seguir.

4.3.2.1 - Análise elementar e pH do BC1.

A composição elementar do BC1 é mostrada na Tabela 20. Após a pirólise, o teor de carbono elementar (C%) aumentou de 55,83% para 65,33%, enquanto os teores elementares de oxigênio (O%) e hidrogênio (H%) diminuíram de 32,91% para 25,53% e 6,37% pra 4,22%, respectivamente. Esses resultados estão consistentes com os reportados por Del POZO *et al*.

(2021) que utilizaram a PPC como matéria-prima para a produção de BC. Segundo os autores, o aumento do teor de carbono elementar se deve a uma maior carbonização da biomassa em altas temperaturas.

Tabela 20 - Análise elementar e alcalinidade do BC1.

Amostras	Análises elementares								pH
	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	O (%)	H/C	O/C	(O+N)/C	
PPC	4,81	55,83	6,37	0,07	32,91	0,11	0,59	0,68	5,50
BC1	4,80	65,33	4,22	0,11	25,53	0,06	0,39	0,46	10,631

Fonte: O autor (2022).

Os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio elementares são indicadores do grau de carbonização, hidrofobicidade e polaridade do BC (ZAMA *et al*., 2017). Como esperado, os resultados das razões molares O/C, H/C e (O+N)/C, associadas aos teores de oxigênio e hidrogênio, diminuíram após a conversão térmica da biomassa. A redução desses valores sugerem a remoção de grupos funcionais de superfície polares e a formação de estruturas aromáticas devido ao maior grau de carbonização (WANG *et al*., 2015).

Como mencionado na seção 4.3.1.1, uma razão molar H/C ≥ 0,7 indica estruturas aromáticas não condensadas, enquanto uma razão molar O/C mais alta indica uma superfície mais polar e hidrofílica (WANG; LIU, 2017). Nesse sentido, durante a pirólise, a PPC sofreu reações de desidratação, descarboxilação e descarbonilação (LI; CHEN, 2018; WANG *et al*., 2015) que resultou na diminuição das razões molares H/C, O/C e (O+N)/C de 0,11 para 0,06; de 0,59 para 0,39 e; de 0,68 para 0,46, respectivamente. Esses resultados sugerem uma maior carbonização e perda de grupos funcionais contendo oxigênio e hidrogênio (principalmente, grupos carboxílicos e hidroxilas), indicando que o BC1 apresentou uma superfície mais aromática e menos hidrofílica em comparação com a matéria-prima original, o que pode ser prejudicial para o seu desempenho de adsorção.

Em relação ao pH, a PPC apresentou natureza levemente ácida (pH = 5,50). Isso pode ser atribuído à presença de grupos funcionais de superfície ácidos (CHEN *et al*., 2019), como por exemplo, os grupos -OH e -COOH, identificados nos espectros de FTIR (ver seção 4.3.1.3). Por outro lado, o BC1 apresentou natureza alcalina, evidenciada pelo aumento substancial do pH de 5,50 para 10,63 após a conversão térmica da biomassa a 400 °C. Isso pode ser atribuído

à maior retenção e concentração de metais alcalinos e alcalinos-terrosos na superfície do BC (WANG *et al*., 2015).

De cordo com os resultados da composição nutricional (ver seção 4.3.1.1), os metais presentes em maior quantidade na PPC foram, respectivamente, o potássio (23,0 g/kg), o cálcio (8,3 g/kg) e o magnésio (4,1 g/kg). Segundo Wang e Liu (2017), com a decomposição da celulose e hemiceluloses, os sais alcalinos começam a se separar da matriz orgânica, aumentando o valor de pH do BC até uma determinada temperatura em que todos os sais são liberados e o pH se torna constante.

Assim, a partir dos resultados de TG/DTG da PPC (ver seção 4.3.1.2), uma possível separação dos sais alcalinos da matriz orgânica pode ter iniciado em temperaturas superiores a 310 °C, uma vez que essa foi a temperatura em que houve a maior taxa de perda de massa relacionada à decomposição da celulose e hemiceluloses na PPC, dando início à liberação de sais alcalinos e elevação do pH, justificando o pH básico do BC1.

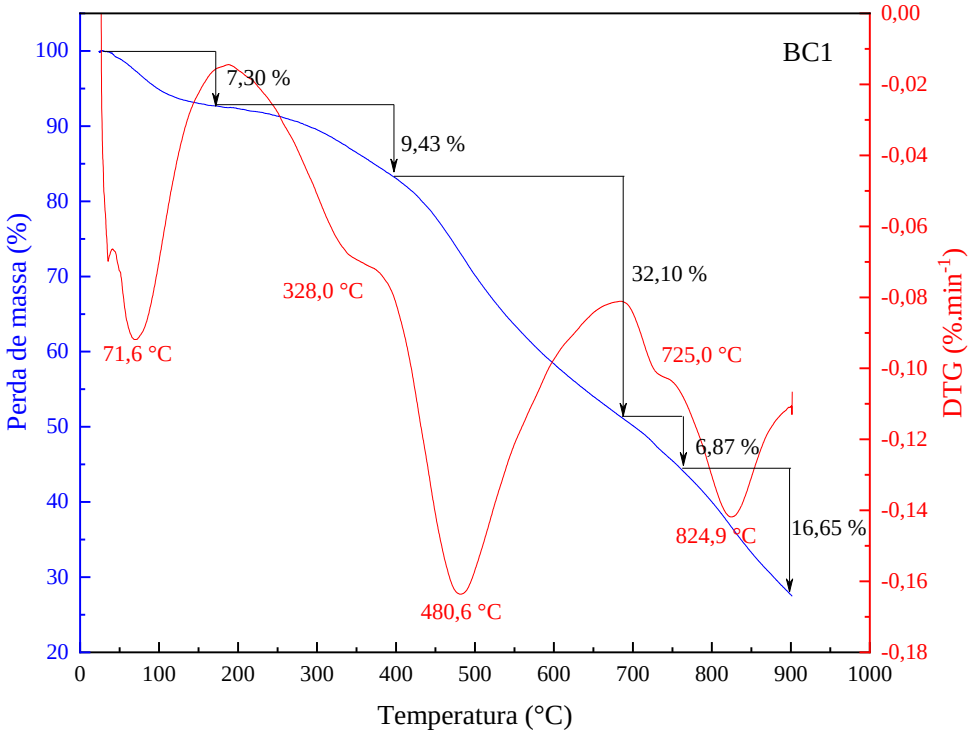
4.3.2.2 - Análise termogravimétrica TG/DTG

As curvas de TG/DTG do BC1 realizadas sob atmosfera de nitrogênio são mostradas na Figura 36. Conforme podemos observar, o BC1 apresentou três eventos principais de degradação térmica, identificadas a partir da curva DTG, com possíveis sobreposições de picos no segundo e terceiro eventos, ao longo da faixa de temperatura estudada.

O primeiro evento de perda de massa estimada em 7,30% foi atribuído à presença de umidade da amostra, que aconteceu na faixa de temperatura entre 27 e 184 °C, tendo uma taxa máxima de perda de massa em torno de 71 °C. O segundo evento apresentou dois picos sobrepostos, o primeiro pico, que ocorreu entre 184 e 390 °C, com uma taxa de perda de massa estimada em 9,43%, tendo sua máxima observada em 328 °C, que pode ser atribuída à decomposição da celulose residual, já que provavelmente parte da celulose não foi degradada durante a pirólise.

A maior taxa perda de massa do segundo evento, estimada em 32,10%, que aconteceu entre 390 e 680 °C, com uma máxima em torno de 480 °C, pode ser atribuída à decomposição térmica da lignina, uma vez que a taxa máxima de perda de massa da lignina para a PPC ocorreu em torno de 450 °C (ver Figura 32 e Tabela 18) e, portanto, parte da lignina ainda estava presente no BC1, deslocando a máxima para 480 °C, aproximadamente.

Figura 36 - Curvas TG/DTG do BC1 sob atmosfera de nitrogênio.



Fonte: O autor (2022).

Curiosamente, o terceiro evento de degradação térmica que ocorreu entre 680 °C e 900 °C, correspondente a uma variação de perda de massa estimada em 6,87% a 725 °C e, posteriormente, 16,65% a 825 °C, pode ser atribuída à decomposição de carbono inorgânico que são degradados em altas temperaturas (MAŠEK; JOHNSTON, 2017).

O carbono inorgânico é um constituinte comum das cinzas dos BCS, presentes, principalmente, na forma de carbonatos (como a calcita ou dolomita) e podem ser originados a partir da decomposição térmica do carbono inorgânico, da presença de impurezas ou presentes na matéria-prima original. O carbono inorgânico, geralmente se decompõe em temperaturas superiores a 600 °C, como por exemplo, a calcita, que se degrada em torno de 600 e 800 °C (PEREIRA *et al*., 2017).

Resultados semelhantes foram observados por Li *et al*. (2018), onde todos os BC's derivados de casca de arroz apresentaram uma perda de massa após 650 °C, atribuídas à decomposição de substâncias minerais nas cinzas, principalmente carbonatos. A Tabela 21 mostra os principais eventos de decomposição térmica do BC1, bem como suas respectivas faixas de temperaturas.

Tabela 21 - Eventos de decomposição térmica do BC1, faixas de temperaturas relacionadas à cada evento de perda de massa e temperatura de maior taxa de perda de massa de cada evento.

Estágios de decomposição	Faixas de temperatura (°C)	$T_{máx}$ (°C)
Umidade	27 – 184	71
Celulose	184 – 390	328
Lignina	390 – 680	480
Carbono inorgânico	680 – 758	725
Carbono inorgânico	758 - 900	825

Fonte: O autor (2022).

Os perfis das curvas de decomposição térmica da PPC e do BC1 podem ser visualizados na Figura 37. Embora as curvas de TG/DTG da biomassa tenham sido realizadas até 800 °C, é possível ter uma boa percepção sobre os diferentes comportamentos de perda de massa e estabilidade térmica das amostras estudadas.

Nesse sentido, comparando as curvas de TG entre as amostras, fica óbvio a maior estabilidade térmica do BC1 após pirólise. Podemos notar que a decomposição térmica do BC1 se deu mais lentamente ao longo de toda a faixa de temperatura estudada, com uma taxa de perda de massa mais acentuada em torno de 480 °C, conforme evidenciada pela curva de DTG.

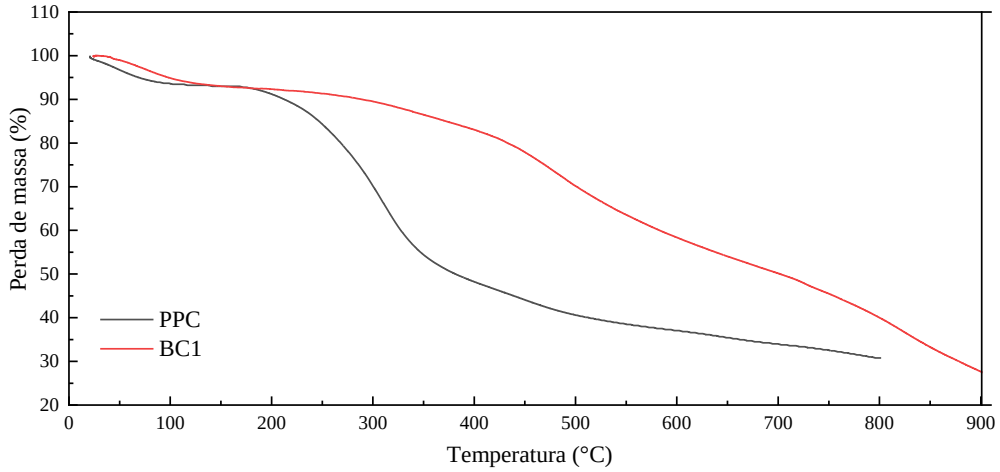
Por outro lado, a degradação térmica da PPC foi mais acentuada e ocorreu mais rapidamente em baixas temperaturas, em torno de 310 °C, resultante da decomposição das hemiceluloses e celulose. Além disso, é possível observar os deslocamentos dos picos referentes ao segundo evento de decomposição térmica e o aparecimento de um terceiro evento térmico mais acentuado nas curvas de DTG do BC1, conforme discutido anteriormente.

O pico mais intenso e largo da curva de DTG da amostra de biomassa praticamente desapareceu na curva de DTG do BC1, como resultado da degradação completa das hemiceluloses. No entanto, um pequeno pico em torno de 330 °C, indica uma degradação parcial da celulose durante a pirólise e que permaneceu no BC1. O mesmo pode ser observado para a lignina, evidenciado pelo pico intenso e largo por volta de 480 °C na curva de DTG do BC1.

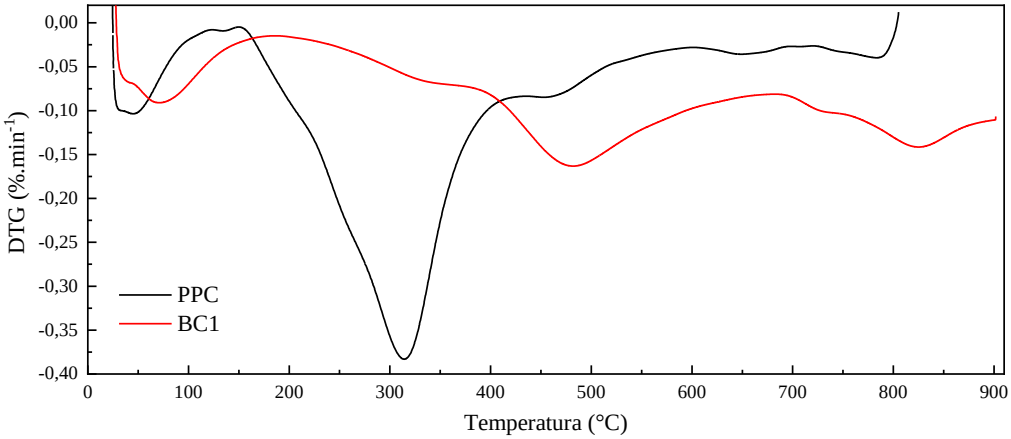
Portanto, o uso de temperaturas de pirólise mais elevadas resultam em BC’s mais resistentes termicamente ou de maior estabilidade térmica. Além disso, dependendo da temperatura de pirólise empregada para a produção de BC, este pode apresentar diferentes

composições químicas e, consequentemente, propriedades distintas que podem ser benéficas ou não para o seu uso como adsorvente.

Figura 37 - Curvas TG (a) e DTG (b) da PPC e do BC1 sob atmosfera de nitrogênio.



(a) Curvas TG da PPC e BC1.



(b) Curvas DTG da PPC e BC1.

Fonte: O autor (2022).

4.3.2.3 - Grupos funcionais de superfície

De modo geral, a estrutura do BC é composta por carbono aromático com diferentes graus de condensação, juntamente com estruturas alifáticas e grupos funcionais de superfície contendo oxigênio. À medida que a temperatura de pirólise aumenta, a proporção geral de estruturas alifáticas para aromáticas diminui (JOHNSTON, 2017).

As análises do espectro de FTIR para o BC1 revelaram tendências semelhantes quanto às transformações estruturais, como podemos observar na Figura 38. A identificação dos

principais grupos funcionais sobre a superfície do BC1 é um indicativo importante para determinar os possíveis mecanismos responsáveis pela remoção de contaminantes (SANTOS *et al*., 2015).

O pico largo em 3600 a 3200 cm^{-1}, correspondente ao estiramento -OH de água sorvida e de grupos hidroxila ligados a hidrogênio de álcoois e fenóis presentes na PPC também foram observados para o BC1. No entanto, a intensidade do pico enfraqueceu substancialmente após a pirólise, como podemos observar na Figura 39. O mesmo aconteceu com os picos em 2920 cm^{-1} e 2850 cm^{-1}, atribuídos ao estiramento C-H alifático, consistente com outros estudos reportados na literatura (ZAMA *et al*., 2017; ZHAO *et al*., 2017; CHEN *et al*., 2019; MAHDI *et al*., 2017). Geralmente, à degradação de grupos hidroxila de grupos alifáticos ocorre entre 120 e 200 °C e um aumento da temperatura de pirólise para 400 °C pode resultar no craqueamento de grupos metoxila, metila e metileno (LI; CHENG, 2018).

Além disso, a intensidade das bandas relacionadas aos grupos carboxilatos C=O (em 1632 cm^{-1}) e, principalmente, a região de carboidratos (em 1032 cm^{-1}), relacionado à vibração de estiramento de ligações C-O em polissacarídeos também diminuíram nos espectros de FTIR do BC1. Esse resultado pode ser atribuído ao processo de despolimerização da celulose, hemicelulose e lignina (ZHAO *et al*., 2017).

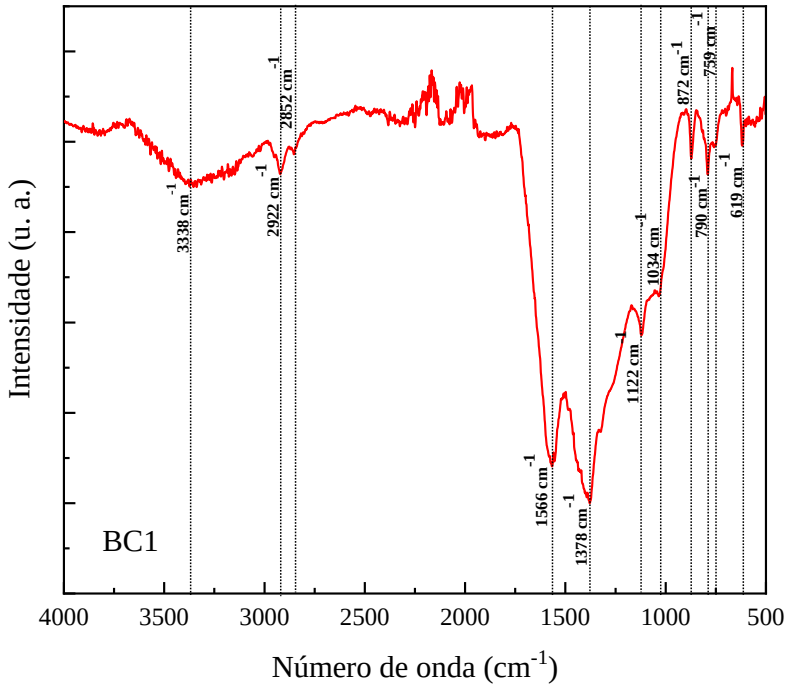
Por outro lado, a intensidade dos picos aromáticos C=C em 1566 cm^{-1} aumentaram substancialmente, indicando que o carbono aromático permaneceu após a pirólise da PPC, sendo mais estável termicamente do que o carbono alifático (Li *et al*., 2018). Isso também foi verificado para a banda entre 1390 e 1310 cm^{-1} atribuída à vibração de estiramento -OH fenólico ou estiramento C-O de ânion carboxilato. Outras tendências semelhantes foram observadas na região abaixo de 1000 cm^{-1}, onde mais bandas aromáticas C-H foram formadas em 872, 790 e 759 cm^{-1}, o que está em concordância com outros estudos (Del POZO *et al*., 2021; MAHDI, *et al*., 2017; WANG *et al*., 2015; WANG; LIU, 2017; DING *et al*., 2016).

Em geral, o espectro obtido para o BC1 exibiu uma forma semelhante ao da PPC (ver Figura 39), no entanto, maiores reduções foram observadas para os grupos funcionais -OH, C-H, C-O e C=O no BC1 devido ao processo de pirólise. Esses resultados estão de acordo com os obtidos pela análise elementar (Tabela 20), em que os grupos funcionais polares foram removidos e estruturas aromáticas foram formadas após a pirólise (valores relativamente baixos de O/C, H/C e (O+N)/C).

No entanto, segundo Johnston *et al*. (2017), as bandas na região abaixo de 1700 cm^{-1} são mais complexas de serem diagnosticáveis, devido à sobreposição de algumas bandas como a

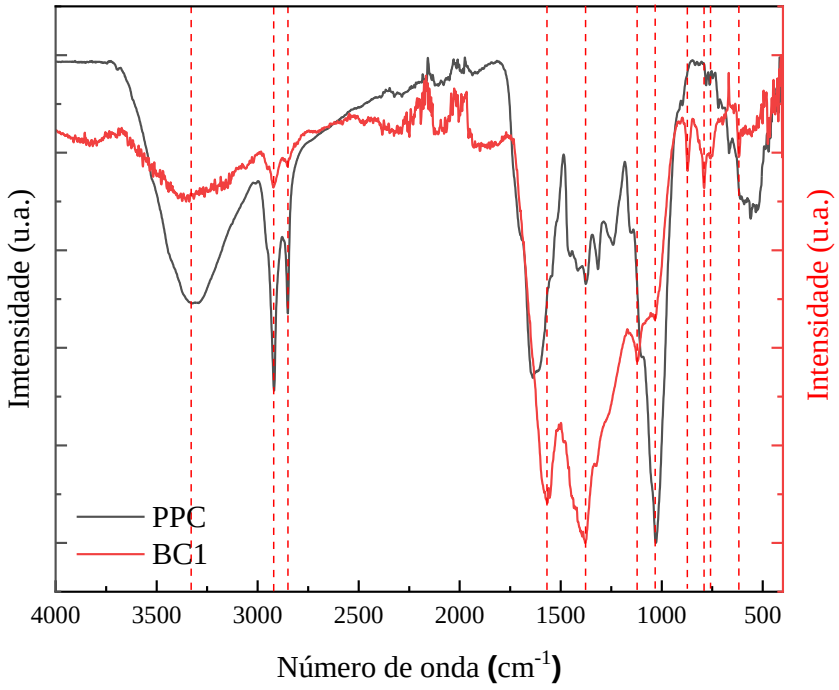
banda de flexão H-O-H de água em 1630 cm^{-1}, -COOH e C=C aromáticas que se sobrepõem em torno de 1750 a 1550 cm^{-1}.

Figura 38 - Espectro de FTIR do BC1.



Fonte: O autor (2022).

Figura 39 - Comparação dos espectros de FTIR da PPC e do BC1.



Fonte: O autor (2022).

Além disso, bandas atribuídas às impurezas também podem ser as características dominantes das bandas na região entre 1500 a 780 cm^{-1} e, portanto, podem ofuscar as características do próprio BC (JOHNSTON *et al*., 2017). Por exemplo, espectros de carbonato são bem conhecidos, com uma forte absorção em 1447 cm^{-1} e características mais nítidas em 877 cm^{-1} e 713 cm^{-1} (JOHNSTON, 2017). Alguns estudos relataram picos característicos de absorção na região entre 1150 e 1000 cm^{-1} correspondente ao estiramento Si-O-Si. Por exemplo, Li *et al*. (2018), identificaram três picos característicos em 1100, 800 e 470 cm^{-1} relacionados à vibração estiramento Si-O-Si em BC's de palha de arroz.

Nesse sentido, a banda na região entre 1500 e 1400 cm^{-1} pode ter a contribuição da sobreposição de uma banda referente ao carbonato, assim como o pico nítido observado em 1122 cm^{-1} pode ser atribuído à absorção de Si-O-Si, indicando as presenças de sílica e carbonato na estrutura química do BC1. Essa hipótese foi confirmada pelos resultados de DRX (ver Figura 40), que identificaram a presença de fases cristalinas relacionadas à sílica e calcita no BC1.

Portanto, uma variedade de grupos funcionais foi verificada na superfície do BC1, principalmente grupos funcionais contendo oxigênio, como grupos carboxílicos, hidroxilas alcoólica e fenólica, bem como a presença de grupos inorgânicos, como o CO_3^{2-} e SiO_4^{2-}, que podem desempenhar um importante papel na capacidade de adsorção do BC1.

4.3.2.4 - Estrutura cristalina

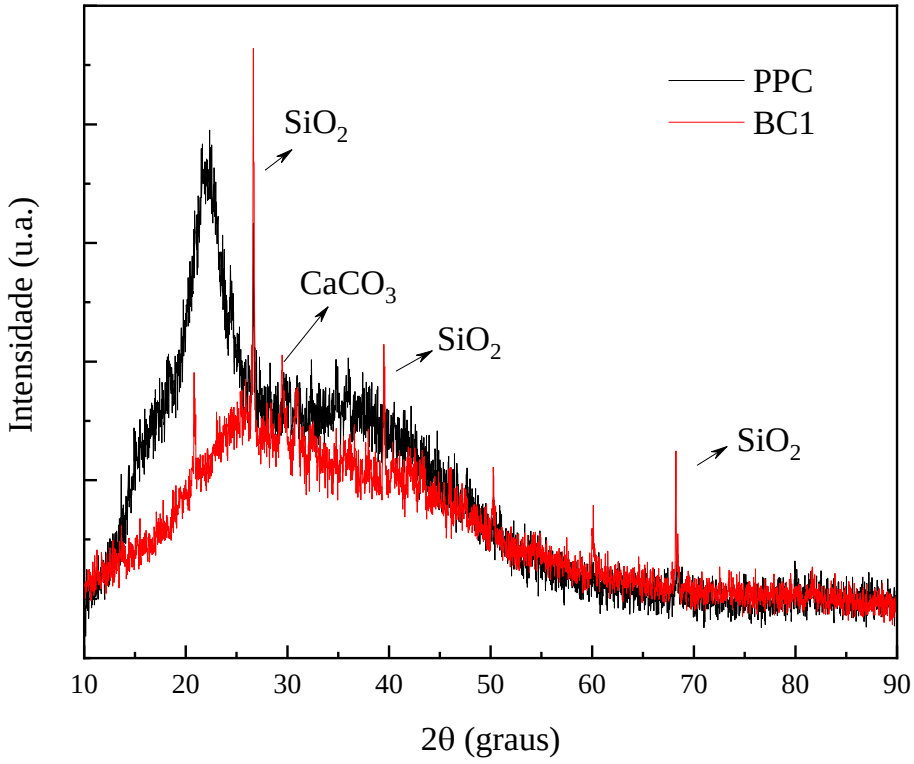
A PPC apresentou grandes quantidades de elementos inorgânicos em sua composição, conforme discutido na seção 4.3.1.1. Esses elementos podem formar compostos cristalinos no BC, sendo as naturezas dependentes da temperatura de pirólise (SINGH; RAVEN, 2017). Nesse sentido, a técnica de DRX foi empregada para determinar as possíveis fases cristalinas do BC1, utilizando a base de dados do International Center for Drifraction Data (ICDD, PDF-2). O difratograma mostrado na Figura 40, refere-se ao do BC1 resultante da pirólise da PPC.

O halo amorfo intenso observado no espectro da PPC entre 20° e 23° devido a cristalinidade inerente da matriz celulósica, diminuiu substancialmente no padrão de difração do BC1, indicando a degradação da celulose após a pirólise. Isso ocorre porque as reações de pirólise formadoras de BC ocorrem preferencialmente em regiões mais cristalinas do que em regiões amorfas da celulose (RAVEENDRAN *et al*., 1995).

Além disso, o pico amplo 2θ em 25° é característico de padrões de DRX de BC's que são bem conhecidos por apresentarem um pico amplo 2θ em 23° atribuído à presença de carbono

amorfo e, muitas vezes, de sílica amorfa (SINGH; RAVEN, 2017). No entanto, curiosamente, o BC1 apresentou reflexões que podem sugerir algum grau de cristalinidade.

Figura 40 - Difratograma de raios-x do BC1.



Fonte: O autor (2022).

A presença de sílica (SiO_2) foi confirmada pelos picos 2θ em 20,88°; 26,65°; 50,26°; 60,04° e 68,23° e de calcita ($CaCO_3$) pelos picos 2θ em 29,47° e 39,47°. Portanto, para além dessas regiões, a natureza geral do BC1 é amorfa, no entanto, algumas fases cristalinas foram identificadas, atribuídas à presença de sílica e calcita.

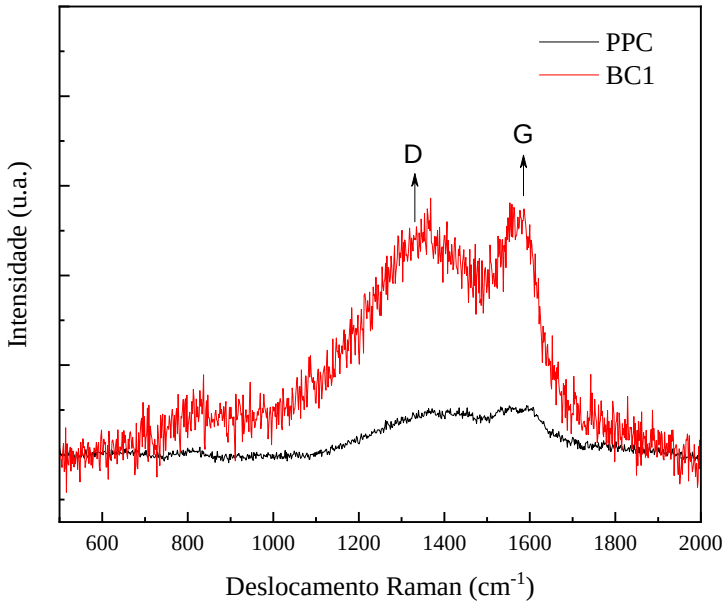
As concentrações de elementos inorgânicos presentes na PPC, geralmente aumentam com a temperatura de pirólise devido à degradação da celulose, hemiceluloses e lignina, o que pode explicar o aparecimento dos picos identificados no espectro do BC1 em comparação com o da PPC.

Resultados semelhantes foram observados para os BC's de resíduos agrícolas (palhas de canola, milho, soja e amendoim), em um estudo realizado por Yan *et al*. (2011). Os autores identificaram a presença de calcita ($CaCO_3$), silvita (KCl) e dolomita ($CaMg(CO_3)_2$) para os BC's de palha de canola, milho e soja, bem como a presença de quartzo (SiO_2) nos BC's de palha de amendoim.

4.3.2.5 - Espectroscopia Raman

O espectro Raman do BC1 é mostrado na Figura 41. Conforme discutido anteriormente para a PPC (ver seção 4.3.1.5), o resultado do espectro Raman para o BC1 não revelou uma diferença óbvia entre a razão das intensidades dos picos D e G, indicando baixa cristalinidade, em concordância com o resultado de DRX. Portanto, o carbono amorfo foi o tipo de carbono predominante no BC1.

Figura 41 - Espectro Raman do BC1.



Fonte: O autor (2022).

4.3.2.6 - Área de superfície específica (BET) por adsorção de N_2

O BC1 apresentou uma área de superfície específica extremamente baixa, correspondente a 3,80 m^2/g, valor este, relativamente superior ao da matéria-prima original, que foi de 0,383 m^2/g. É bem estabelecido que o desenvolvimento de poros no BC é resultante da liberação de voláteis e da taxa de evolução dos gases durante a pirólise. Por outro lado, esses voláteis liberados sofrem reações de condensação, se depositando na superfície do BC e obstruindo seus poros (RAVEENDRAN *et al.*, 1995).

Nesse sentido, uma menor taxa de evolução durante a pirólise tem como consequência um maior tempo de residência dos gases, ou seja, um maior tempo de contato entre os voláteis e o material carbonáceo e, consequentemente, maiores serão as reações de condensação na superfície do BC (RAVEENDRAN *et al.*, 1995).

Isso pode ser uma das explicações para a baixa área de superfície específica observada para o BC1, em que o bloqueio dos poros pode ter sido favorecido em função da temperatura de pirólise e um tempo relativamente maior de voláteis no interior do reator.

Uma outra explicação plausível trata-se da falta de um tratamento de ativação. Em um artigo de revisão, Ahmed *et al*. (2014), reportaram que a área de superfície específica de 101 tipos de BC's, apresentaram um valor médio de 15 m^2/g, variando de 0 a 498 m^2/g. Geralmente, carvões ativados comerciais apresentam áreas de superfície específica que variam entre 400 e 1.500 m^2/g (CHENG *et al*., 2013). Isso demonstra que o processo de ativação é necessário para que se possa obter áreas de superfície específica extremamente elevadas.

4.3.2.7 - Carga de superfície e ponto de carga zero.

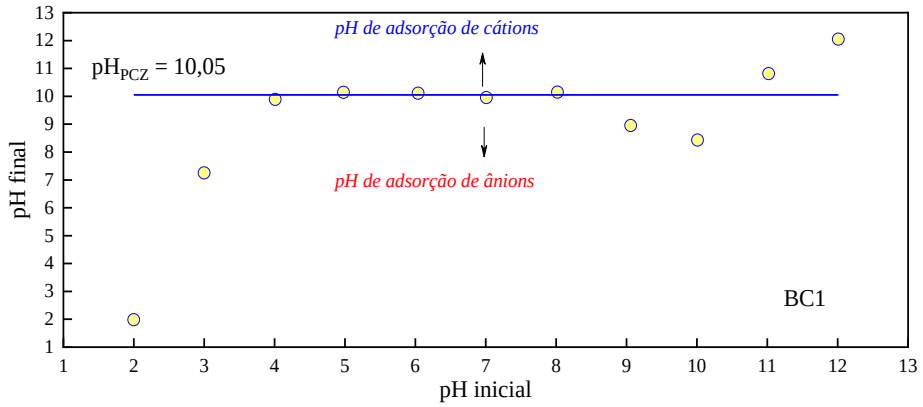
O estado elétrico da superfície de um adsorvente é caracterizado pelo seu ponto de carga zero. O ponto de carga zero (PCZ) consiste no valor de pH em que a densidade da carga superficial do adsorvente é nula (TRAN *et al*., 2017). O PCZ pode ser definido como uma medida da tendência de uma superfície se tornar negativa ou positivamente carregada em função do pH da solução (VIDAL *et al*., 2020).

A Figura 42 mostra a curva utilizada para a determinação do PCZ do BC1 e da PPC, respectivamente. O valor do pH_{PCZ} foi calculado tomando uma média entre os valores nos quais os pHs finais se mantiveram constantes (linha horizontal dos gráficos), independentemente do pH inicial, ou seja, à medida que a superfície do adsorvente se comportou como um tampão.

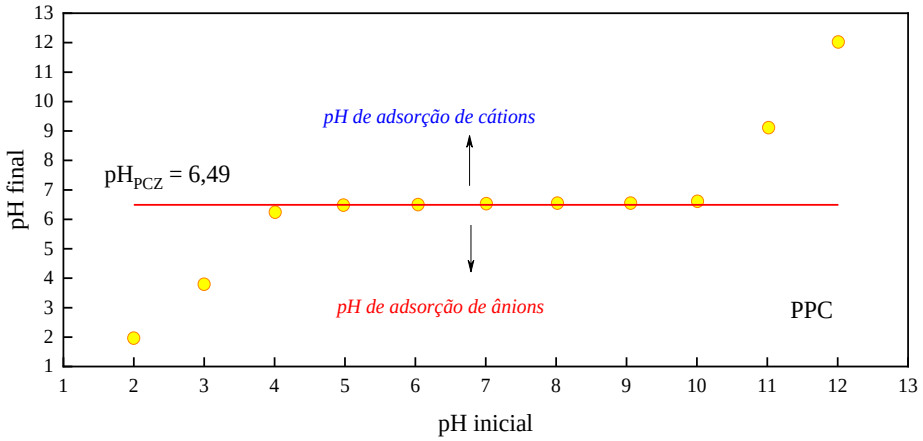
Como podemos observar, o valor de pH_{PCZ} para o BC1 foi em torno de 10,05, muito superior ao encontrado para a PPC, que foi de 6,49. Esses resultados sugerem que a densidade de carga superficial do BC1 é nula para valores de pH em torno de 10,0, se comportando como um tampão. Para um pH acima de 10,0, a superfície do BC1 se torna carregada negativamente e a adsorção de cátions é favorecida. Por outro lado, abaixo desse valor, a adsorção de ânions é favorecida (VIDAL *et al*., 2020). O mesmo raciocínio é válido para a PPC.

Esse resultado pode explicar a taxa de adsorção mais lenta e o maior tempo para o processo atingir o equilíbrio durante a adsorção de MB, conforme estudo de cinética (seção 4.2.2). Uma vez que o pH da solução foi ambiente, de aproximadamente 6,35, uma forte repulsão eletrostática pode ter ocorrido entre a superfície do BC1 e o MB ($pH < pH_{PCZ}$). Isso sugere que uma maior eficiência de adsorção de MB poderia ser alcançada em pH mais elevado, resultando em maior atração eletrostática entre o corante catiônico e a superfície do BC1.

Figura 42 - Curva para a determinação do ponto de carga zero para o BC1 (a) e PPC (b).



(a) Curva para a determinação do PCZ para o BC1.



(b) Curva para a determinação do PCZ para a PPC.

Fonte: O autor (2022).

Por outro lado, a região de tampão evidente na faixa de pH entre 4,0 a 8,0 (Figura 42) pode ser um indicativo da existência de carbonatos e ânions orgânicos na superfície do BC1. Conforme estudo realizado por Yuan *et al*. (2011), que investigaram a influência da temperatura sobre a capacidade tamponada dos BC's derivados de palhas de canola, soja, amendoim e milho, essa região de platô pode ser atribuída, principalmente, à presença de carbonatos (como por exemplo, $CaCO_3$ e $MgCO_3$) e ânions orgânicos (principalmente, $-COO^-$ e $-O^-$), relacionados à quantidade de grupos funcionais de superfície contendo oxigênio.

A partir da Figura 42, podemos observar uma elevação substancial do pH final da solução para valores de pH iniciais extremamente ácidos. Isso pode ser atribuído à quantidade de ânions orgânicos na superfície do BC1. Esses ânions são capazes de neutralizar mais rapidamente a acidez devido às suas rápidas associações (principalmente, $-COO^-$ e $-O^-$) com os íons H^+, enquanto que a reação de carbonatos com H^+ se dá de forma mais lenta (YUAN *et al*., 2011).

Nesse sentido, é plausível supor que o BC1 apresentou cargas negativas em sua superfície capazes de neutralizar a acidez da solução rapidamente para pHs extremamente ácidos, o que indica seu potencial em adsorver ou reter íons catiônicos em solução. De acordo com o diagrama de Pourbaix, a região de maior estabilidade química do íon Pb^{2+} se encontra em valores de pH ácido, abaixo de 5,5, aproximadamente.

Portanto, um pH mais ácido pode favorecer a troca de cátions entre a superfície do BC carregada negativamente e os cátions metálicos Pb^{2+} em solução e, consequentemente, aumentar a capacidade do BC1 em reter o chumbo. Além disso, os carbonatos em solução pode precipitar com Pb^{2+} e também desempenhar um papel importante na imobilização do metal (VAN POUCKE *et al*., 2019**).**

Nesse sentido, considerando um custo relativamente mais baixo e a falta de um processo de ativação específico, o BC1 pode ser utilizado como material alternativo para o tratamento de águas ácidas contaminadas por chumbo ou no tratamento da disposição de rejeitos de mineração que podem levar à formação de drenagem ácida de mina (DAM).

4.3 - Potencial do BC1 na remoção de Pb^{2+} de meio aquoso

Esta seção está focada em estudar o potencial de remoção de cátions metálicos potencialmente tóxicos pelo BC1 utilizando o Pb^{2+} como espécie modelo. A solução contendo Pb^{2+} na concentração inicial de 50 mg/L teve seu pH ajustado para 5,45 ± 0,05 e foi agitada durante 24 h. Esse valor de pH foi tomado com base no diagrama de Pourbaix, conforme mencionado anteriormente. A concentração de chumbo remanescente foi determinada por espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido por microondas (MIP-OES).

Os resultados obtidos para a capacidade de adsorção (Q_t) e taxa de remoção (%) de chumbo pelo BC1 são mostrados na Tabela 22 e ilustrados na Figura 43. Além disso, ensaios de adsorção adicionais também foram realizados para a PPC e demais BC's, a fim de comparação.

A partir da Tabela 22, podemos observar que o BC1 teve uma capacidade de adsorção de 23,20 mg/g e uma taxa de remoção correspondente a 93,0 %. Portanto, esses resultados mostram que o BC1 apresentou um desempenho satisfatório para a remoção de Pb^{2+} de solução aquosa, demonstrando o seu potencial como adsorvente de contaminantes orgânicos e inorgânicos catiônicos, particularmente, o MB e o Pb^{2+}.

Curiosamente, a PPC apresentou resultados muito próximos à do BC1, com uma capacidade de adsorção e taxa de remoção de 23,08 mg/g e 92,4 %, respectivamente. No

entanto, devido à sua baixa recalcitrância (elevada razão H/C), a sua função como adsorvente pode ser prejudicada pela ação de microrganismos presentes na água que podem causar a sua degradação e, portanto, mais estudos são necessários nesse sentido.

Tabela 22 - Valores obtidos para a taxa de remoção (%) e capacidade de adsorção (mg/g) de Pb^{2+} da PPC e dos BC's preparados em diferentes condições de pirólise.

Adsorventes	Temperatura de pirólise (°C)	pH final das soluções	Capacidade de adsorção (mg/g)	Taxa de remoção (%)
PPC	-	6,45	23,08	92,40
BC1	400	9,97	23,20	93,00
BC2	700	9,90	11,34	45,40
BC3	400	10,0	16,96	68,00
BC4	700	9,91	15,73	63,00
BC5	338	9,11	13,07	52,40
BC6	762	9,93	7,28	29,20
BC7	550	9,70	24,11	96,60
BC8	550	9,66	23,39	93,80
BC9	550	9,73	23,19	93,00
BC10	550	9,58	13,77	55,20
BC11	550	9,39	20,95	84,00

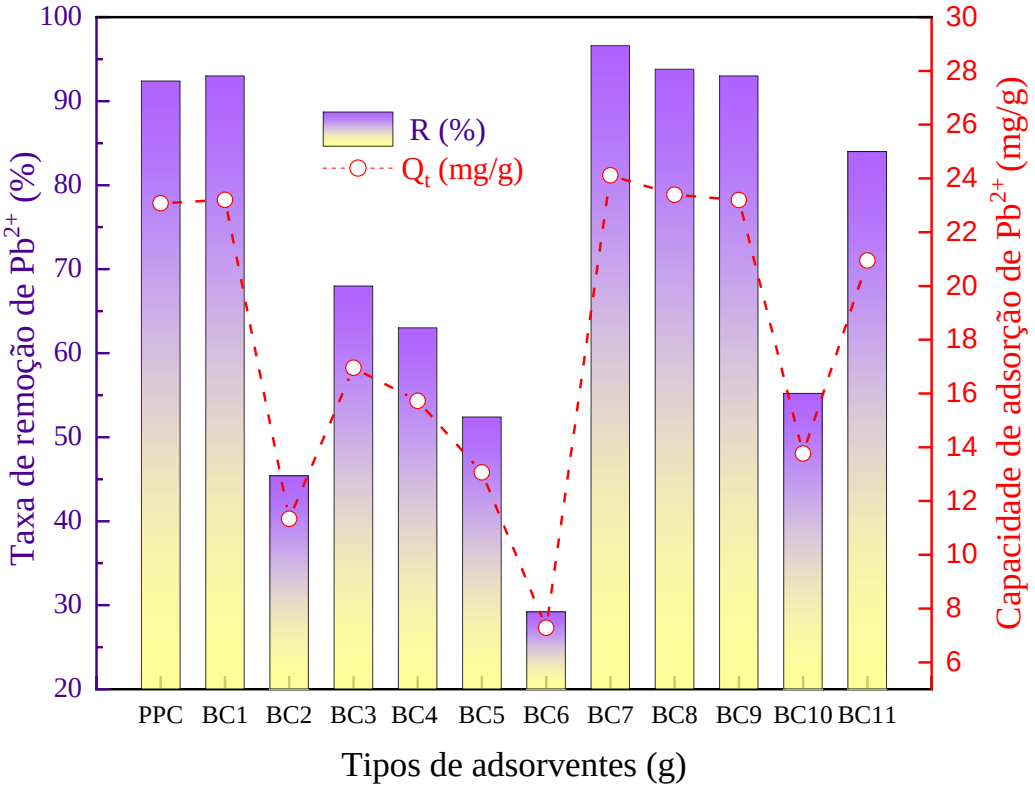
Fonte: O autor (2022).

Resultados semelhantes também foram observados para o BC8 e BC9 que exibiram valores de 23,39 e 23,19 mg/g e de 93,8 e 93,0 % para a capacidade de adsorção e taxa de remoção de Pb^{2+}, respectivamente. Além disso, uma alta taxa de remoção de Pb^{2+} de 96,6% foi encontrada para o BC7, bem como uma maior capacidade de adsorção (24,11 mg/g).

Os BC's produzidos nas temperaturas de pirólise variando entre 400 e 550°C (BC1, BC3, BC7, BC8, BC9, BC11) foram os que exibiram os melhores desempenhos de adsorção para o chumbo e, portanto, podem ser considerados adsorventes promissores para a descontaminação de chumbo de solução aquosa. Entretanto, os BC's pirolisados sob altas temperaturas, acima de 700°C, correspondentes aos BC2, BC4 e BC6, bem como o BC5, pirolisado em baixa temperatura (338 °C), não obtiveram desempenhos satisfatórios.

Esses resultados demonstram que a temperatura de pirólise afeta significativamente as características do BC de PPC e, portanto, desempenha um papel importante no controle das suas propriedades de adsorção de Pb^{2+}.

Figura 43 - Taxa de remoção (%) e capacidade de adsorção (mg/g) de Pb^{2+}em solução aquosa para o BC1, PPC e demais BC's.



Fonte: O autor (2022).

4.3.1 - Efeito da temperatura na adsorção de Pb^{2+} pelos BC's de PPC

Em geral, uma considerável remoção de chumbo de solução aquosa pode ser alcançada pelos BC's de PPC. Conforme a Tabela 22, a adsorção de Pb^{2+} foi substancialmente promovida com o aumento da temperatura de pirólise até 550 °C. A taxa de remoção de chumbo de 52,40 % chegou a 93,0 % e, posteriormente, a 96,6 %, à medida que a temperatura de pirólise passou de 300 para 400 e 550 °C, respectivamente.

No entanto, as menores taxas de remoção de chumbo foram observadas para os BC's preparados em altas temperaturas (≥ 700 °C). Esse baixo desempenho pode estar relacionado com a remoção de grupos funcionais contendo oxigênio na superfície do BC e a cristalização

de minerais das cinzas, principalmente fosfatos e carbonatos que, quando solúveis (na forma de ânions CO_3^{2-} e PO_4^{3-}), podem reagir com Pb^{2+} via precipitação (LI *et al*., 2018).

Segundo Zhou *et al*. (2018), com o aumento da temperatura de pirólise, os grupos funcionais contendo oxigênio são removidos da superfície do BC, enquanto que a formação de minerais e carbono aromático é favorecida, o que pode resultar em BC com melhor desempenho de adsorção. No entanto, essa tendência não foi observada para os BC's pirolisados acima de 700 °C.

Os espectros de FTIR e as menores razões molares O/C e (O+N)/C do BC1 em relação à PPC, comprovam a redução substancial dos grupos funcionais contendo oxigênio após a pirólise realizada a 400 °C. Além disso, os resultados das curvas termogravimétricas TG/DTG (Figura 36) mostram um evento de perda de massa para o BC1 entre 680 °C e 900 °C (Tabela 21) que pode ser atribuído à decomposição de minerais inorgânicos, como por exemplo, carbonatos. Resultados semelhantes foram reportados por Li *et al*. (2018) que identificaram uma perda de massa em torno de 650 °C devido à decomposição de carbonatos.

De acordo com Xu *et al*. (2013), com o aumento da temperatura de pirólise possíveis modificações ocorrem na estrutura mineral, passando de uma estrutura amorfa mais solúvel para uma estrutura cristalina mais estável. Portanto, a redução substancial dos grupos funcionais contendo oxigênio e possíveis modificações na estrutura mineral, podem explicar a baixa capacidade de adsorção dos BC's de PPC pirolisados acima de 700 °C.

Por outro lado, a quantidade de chumbo sorvido por esses BC's pode ser atribuída às interações Pb^{2+}-π com elétrons-π de C=C e possível precipitação com minerais (WANG *et al*., 2015). À medida que a temperatura de pirólise aumenta, mais estruturas aromáticas vão sendo formadas e, consequentemente, mais fortes são as interações Pb^{2+}-π. O sistema-π cíclico aromático pode atuar como doadores de elétrons-π, enquanto o Pb^{2+} atua como aceptor de elétrons, de maneira semelhante ao que ocorre nos sistemas insaturados e aromáticos de carvão ativado comercial como mecanismo de sorção de chumbo (WANG *et al*., 2015).

Em relação ao BC de PPC pirolisado em baixa temperatura (338 °C), a baixa eficiência de adsorção pode ser resultante de uma menor quantidade de minerais, uma vez que a concentração de minerais na superfície do BC é favorecida com o aumento da temperatura de pirólise (DING *et al*., 2014; LI *et al*., 2018; Zhao *et al*., 2017; YUAN *et al*., 2011).

Muitas vezes, a sorção de chumbo por BC pirolisado abaixo de 400 °C envolve a complexação com grupos funcionais de superfície, principalmente os grupos carboxilas e hidroxilas (DING *et al*., 2014). Além do mais, a troca de cátions também pode desempenhar um papel importante na sorção do metal com o envolvimento de grupos funcionais contendo

oxigênio (LU *et al*., 2012; DING *et al*., 2014). Esses mecanismos provavelmente foram os responsáveis pela remoção de chumbo, principalmente para o BC de PPC pirolisado a 338 °C (BC5).

A quantidade de minerais liberados em solução após a sorção de chumbo tem sido relatada por diversos estudos, principalmente Ca^{2+} e Mg^{2+}, que são trocados com Pb^{2+} durante a precipitação do metal com carbonatos e/ou fosfatos (WANG *et al*., 2015; WANG *et al*., 2017; DING *et al*., 2014; VAN POUCKE *et al*., 2019; LU *et al*., 2012). Alguns estudos também relataram a interação de chumbo com silicatos devido a maior concentração de sílica e fósforo na matéria-prima (LU *et al*., 2012; LI *et al*., 2018).

A precipitação com minerais tem sido considerada o principal mecanismo de remoção de chumbo em solução aquosa por BC's ricos em minerais (LU *et al*., 2012; XU *et al*., 2013; WANG *et al*., 2015). O espectro de DRX confirmou a presença de calcita e sílica na estrutura do BC1, produzido a 400 °C, o que nos leva a inferir o aumento da concentração desses minerais nos BC's de 550°C. Uma possível precipitação de Pb^{2+} com carbonatos (CO_3^{2-}) e/ou silicatos (SiO_4^{2-}) pode explicar a alta taxa de remoção de chumbo observada para os BC's de 550 °C, especialmente para o BC7.

Além disso, é conhecido que a área de superfície específica do BC aumenta com a temperatura de pirólise e, consequentemente, pode resultar em maior capacidade de adsorção (WANG *et al*., 2015; DING *et al*., 2014). Nesse sentido, os BC2, BC4 e BC6 produzidos em altas temperaturas (> 700 °C), teoricamente, deveriam apresentar as maiores áreas de superfície específica, porém suas capacidades em remover chumbo da solução foram inferiores aos demais BC's.

Por outro lado, a área de superfície específica do BC1, embora tenha sido extremamente baixa, foi superior à da PPC. No entanto, ambos adsorventes apresentaram desempenhos semelhantes. Isso indica que somente a área de superfície específica não pode explicar a adsorção de Pb^{2+} pelos BC's de PPC, sugerindo que a fisissorção não deve ter sido o mecanismo predominante.

Logo, a composição química da matéria-prima e as condições de pirólise determinam as propriedades de sorção do BC. Embora essas propriedades possam influenciar na adsorção de Pb^{2+}, estas não contribuem de maneira semelhante ou são igualmente importantes para a adsorção de metais pesados (PATHIRANA *et al*., 2019).

Por um lado, altas temperaturas de pirólise podem promover a remoção parcial de grupos funcionais contendo oxigênio e a redução nas concentrações de fosfatos, que é prejudicial para a sorção de chumbo (VAN POUCK *et al*., 2019). Por outro, resultam em BC's mais alcalinos

e aromáticos e favorece a precipitação de Pb^{2+} com carbonatos, bem como as interações Pb^{2+}-π (WANG *et al*., 2015).

4.3.2 - Possíveis mecanismos envolvidos na remoção de Pb^{2+} pelo BC1

Em geral, a sorção de chumbo pelo BC pode envolver múltiplos mecanismos que incluem, complexação de superfície com grupos funcionais, troca de cátions, atração eletrostática e precipitação com minerais (LU *et al*., 2012; DING *et al*., 2014; ZHOU *et al*., 2018; WANG *et al*., 2015). Nesse sentido, a partir dos resultados obtidos neste estudo e dados disponíveis na literatura é possível supor os principais mecanismos envolvidos durante a remoção de Pb^{2+} pelo BC1.

Conforme a Tabela 22, o pH final da solução após a sorção de chumbo pelo BC1 foi de 9,97 ± 0,05. Em relação ao pH inicial que foi de 5,45 ± 0,05 (temperatura de 25 °C), podemos observar uma elevação substancial do pH que pode ser atribuída à liberação de cátions básicos na solução, principalmente Ca^{2+}, Mg^{2+} e K^{+}, que foram os minerais presentes em maiores quantidades na matéria-prima original (Tabela 17). A presença de calcita identificada no espectro de DRX (Figura 40) reforça essa hipótese.

Segundo Lu *et al*. (2012), os cátions monovalentes, K^{+} e Na^{+}, estão envolvidos nas reações de troca iônica com o Pb^{2+}, uma vez que não podem formar precipitados ou complexos com grupos funcionais de superfície. Por outro lado, os cátions divalentes, Ca^{2+} e Mg^{2+}, podem ser liberados de reações envolvendo grupos funcionais de superfície complexados com metais, bem como de precipitados de Ca ou Mg na superfície do BC.

Durante a adsorção em meio ácido, pode ocorrer a dissolução e/ou dissociação desses metais dos grupos funcionais de superfície complexados e/ou dos precipitados de superfície para a formação de novos complexos ou precipitados mais estáveis com o Pb^{2+} (LU *et al*., 2012). Nesse sentido, a elevação do pH da solução em função de uma maior concentração de cátions básicos pode estar relacionada, principalmente, com a troca de cátions entre o Pb^{2+} e os íons metálicos complexados com grupos funcionais de superfície e precipitação.

A elevação do pH da solução também pode resultar na desprotonação de grupos carboxilas e/ou hidroxilas, aumentando a carga de superfície do BC1 e, consequentemente, a eficiência de remoção (LU *et al*., 2012). Esses grupos foram os grupos predominantes na superfície do BC1 (Figura 38) e, portanto, também podem ter contribuído com a remoção de Pb^{2+} da solução.

Além disso, a precipitação de chumbo pode ser estimada a partir da constante de produto de solubilidade (K_{ps}), conforme Zhou *et al*. (2020). Na temperatura de 25 °C, a constante de produto de solubilidade do $Pb(OH)_2$ é de 1,2 x 10^{-15}. Para uma concentração inicial de 50 mg/L foi possível calcular o pH de precipitação do chumbo, que foi de 8,30. Logo, uma vez que o pH final da solução foi de 9,97 ± 0,05, podemos concluir que a precipitação foi um dos mecanismos responsáveis na remoção de chumbo pelo BC1.

Diante do exposto, podemos pressupor que os principais mecanismos envolvidos na adsorção de chumbo pelo BC1 foram: (1) a precipitação de Pb^{2+} com carbonatos (CO_3^{2-}) ou silicatos (SiO_4^{2-}); (2) troca de íons com cátions metálicos, tais como Ca^{2+}, Mg^{2+} e K^+ e; (3) complexação de superfície com grupos funcionais carboxilas e/ou hidroxilas alcóolicas ou fenólicas. No entanto, é preciso deixar claro que a confirmação do desses mecanismos necessita de análises posteriores.

5 – CONCLUSÃO

Neste estudo, a pele prata de café (PPC) foi utilizada como matéria-prima para a produção de biocarvão (BC) como adsorvente para a remoção de contaminantes catiônicos. A metodologia de superfície de resposta (MSR) foi utilizada para maximizar a capacidade de adsorção de azul de metileno (MB) e o rendimento do BC. Os resultados de ANOVA revelaram que a temperatura de pirólise foi a única variável que exerceu efeito significativo sobre ambas as respostas. As condições ótimas de preparação determinadas pela MSR foram: temperatura de 338 °C e tempo de residência de 110 min. A combinação de parâmetros que mais se aproximou das condições ótimas determinadas pela MSR foi relacionada ao BC pirolisado a 400 °C e 120 min, denominado neste trabalho de BC1, que apresentou uma capacidade de adsorção de MB de 93,64 mg/g e rendimento de 42,95%.

As propriedades de adsorção do BC1 foram investigadas por meio dos estudos de cinética e isotermas de adsorção para o MB. A modelagem dos dados experimentais revelaram que o modelo de Elovich foi o que melhor ajustou os dados cinéticos ($R^2_{(aj.)}$ = 0,998; χ^2 = 5,495), seguido pelos modelos de pseudo-segunda ordem ($R^2_{(aj.)}$ = 0,995; χ^2 = 20,015) e pseudo-primeira ordem ($R^2_{(aj.)}$ = 0,989; χ^2 = 42,932). Os resultados sugerem que a adsorção apresentou taxas de adsorção mais lentas e que a quimissorção foi o mecanismo dominante, envolvendo troca ou compartilhamento de elétrons entre a molécula de MB e os grupos funcionais de superfície do BC1.

O modelo de Langmuir apresentou o melhor ajuste para os resultados de equilíbrio de adsorção ($R^2_{(aj.)}$ = 0,952; χ^2 = 106,714), seguido pelo modelo de Redlich-Peterson ($R^2_{(aj.)}$ = 0,948; χ^2 = 115,933) e Freundlich ($R^2_{(aj.)}$ = 0,893; χ^2 = 241,075), sugerindo que a adsorção de MB pelo BC1 ocorreu em monocamada. A capacidade máxima de adsorção teórica ($Q_{máx}$) encontrada para o BC1 foi de 160,08 mg/g e o valor de R_L entre 0,58 e 0,03 indica que o processo de adsorção foi favorável. Os resultados mostram que o BC1 apresentou uma capacidade de adsorção de MB moderada em comparação com alguns carvões ativados, o que demonstra o seu potencial como material alternativo para a remoção de corante catiônico de solução aquosa, uma vez que não passou por nenhum tratamento de ativação.

As propriedades físico-químicas do BC1, como pH, ponto de carga zero (pH_{PCZ}), composição elementar, estabilidade térmica, área de superfície específica (BET), grupos

funcionais de superfície (FTIR) e estrutura química (DRX, Espectroscopia Raman) foram analisadas. Em comparação com a matéria-prima original, o BC1 apresentou maiores valores para a estabilidade térmica, conteúdo de carbono elementar, área de superfície específica, alcalinidade e ponto de carga zero. No entanto, modificações na sua estrutura química após a pirólise resultaram na redução de grupos funcionais contendo oxigênio (menores razões O/C e (O+N)/C) e formação de carbono aromático (menor razão H/C), resultando em um BC mais hidrofóbico e menos polar. O BC1 apresentou natureza predominantemente amorfa, com possíveis graus de cristalização com picos indexados à sílica (SiO_2) e calcita ($CaCO_3$), sugerindo que esses minerais estavam presentes em maiores quantidades no BC1 em suas formas amorfas, o que é benéfico para a adsorção de Pb^{2+} via precipitação.

O BC1 apresentou uma eficiência de remoção de Pb^{2+} satisfatória de 93,0% e uma capacidade de adsorção de 23,20 mg/g para uma concentração inicial de 50 mg/L Além disso, a eficiência de remoção de Pb^{2+} aumentou com o aumento da temperatura de pirólise, de 52,40 % para 93,0 % e, posteriormente, para 96,6 %, à medida que a temperatura de pirólise passou de 300 para 400 e 550 °C, respectivamente. Os BC's de PPC produzidos nas temperaturas de pirólise variando entre 400 e 550 °C exibiram os melhores desempenhos de adsorção e podem ser considerados adsorventes promissores para a descontaminação de chumbo de solução aquosa.

Portanto, além de poluentes orgânicos catiônicos, o BC1 também mostrou desempenho satisfatório para a remoção de Pb^{2+} de solução aquosa, podendo ser uma alternativa sustentável e mais acessível ao carvão ativado. Além disso, devido à sua elevada alcalinidade, tem potencial para ser utilizado como material alternativo no tratamento de águas residuais ácidas e na imobilização de metais pesados resultantes da disposição de rejeitos de mineração que podem levar à formação de drenagem ácida de mina (DAM).

6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A implementação de BC de PPC no tratamento de águas contaminadas requer estudos mais detalhados sobre a sua eficácia em amostras reais que podem conter uma diversidade de contaminantes orgânicos e inorgânicos. Nesse sentido, algumas sugestões para pesquisas futuras são apresentadas a seguir:

- Avaliação da capacidade de adsorção do BC de PPC para outros tipos de contaminantes metálicos em solução sintética, investigando os principais mecanismos de adsorção envolvidos e suas afinidades específicas para cada tipo de contaminante;

- Estudos de adsorção em coluna, a partir de uma amostra de água real, utilizando BC's preparados em diferentes condições de pirólise de modo a apresentar propriedades de superfície diferenciadas a fim de remover a maior quantidade possível de metais tóxicos;

- Elaboração do ciclo de vida do produto ao longo de toda a cadeia de produção, a fim de avaliar o impacto socioambiental positivo e o custo-benefício para a implementação de uma planta de pirólise em larga escala, levando em consideração a disponibilidade de matéria-prima, tecnologia e especialização de mão-de-obra local, bem como os possíveis mercados consumidores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACEMIOĞLU, B. Removal of a reactive dye using NaOH-activated biochar prepared from peanut shell by pyrolysis process. **International Journal of Coal Preparation and Utilization**, v. 42, p. 671-693, 2019.

AHMAD, M. et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. **Chemosphere**, v. 99, p. 19–33, 2014.

AHMAD, R. K. et al. Exploring the potential of coconut shell biomass for charcoal production. **Ain Shams Engineering Journal**, v. 13, 2022.

AHMEDNA, M. et al. Surface properties of granular activated carbons from agricultural by-products and their effects on raw sugar decolorization. **Bioresourch Technology**, v. 71, p. 103–112, 2000.

ALVES, R. C. et al. State of the art in coffee processing by-products. In: GALANAKIS, C. M. **Handbook of Coffee Processing By- Products: Sustainable Applications**. Chania: Academic Press (Elsevier), 2017, c.1.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS. **ASTM D1106-96**: Standard Test Method for Acid-Insoluble Lignin in Wood. West Conshohocken, 2013. 2 p.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS. **ASTM D1107-96**: Standard Test Method for Ethanol-Toluene Solubility of Wood. West Conshohocken, 2013. 2 p.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS. **ASTM E1755-01**: Standard Test Method for Ash in Biomass. West Conshohocken, 2015. 3 p.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS. **ASTM E871-82**: Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels. West Conshohocken, 2019. 2 p.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS. **ASTM E872-82**: Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels. West Conshohocken, 2019. 2 p.

ANAWAR, H. M. et al. Biochar: An emerging panacea for remediation of soil contaminants from mining, industry and sewage wastes. **Pedosphere**, v. 25, p. 654–665, 2015.

BALAT, M. et al. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 12, p. 3147–3157, 2009.

BALLESTEROS, L. F. et al. Chemical, Functionalo, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin. **Food Bioprocess Technol**, 2014.

BALTRĖNAS, P.; BALTRĖNAITĖ, E. Sustainable Natural Materials and Their Importance for Waste Management and Stabilization of Soil Pollution. In:___. **Sustainable Environmental Protection Technologies: Contaminant Biofiltration, Adsorption and Stabilization**. Gewerbestrasse: Springer Nature Switzerland AG, 2020. c. 3.

BEESLEY, L. et al. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. **Environmental Pollution**, v. 159, p. 3269–3282, 2011.

BEESLEY, L. et al. Biochar and heavy metals. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, J. **Biochar for environmental management: science, technology and implementation**. New York: Routledge, 2015. c. 20.

BERNARDINO, C. A. R. et al. Filter cake, residue of the sugarcane industry-a evaluation by slow pyrolysis. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 3, p. 551–573, 2018.

BLANCHARD, G. et al. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. **Water Reserch**, v. 18, p. 1501-1507, 1984.

BRADL, H. B. Adsorption of heavy metal sions on soils and soils constituents. **Jornal of Colloid and Interface Science**., v. 277, p. 1-18, 2004.

BRASIL. Portaria n° 888, de 4 de maio de 2021. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF, ano 2021, p. 1-127, 7 maio 2021.

BRUM, S.S. et al. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. **Química Nova**, v. 31 (5), p. 1048–1052, 2008.

CHA, J. S. et al. Production and utilization of biochar: a review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 40, p. 1–15, 2016.

CHEN, W. et al. Characteristics of wood-derived biochars produced at diferente temperatures before and after deashing: Their different potential advantages in environmental applications. **Science of the Total Environment**, v. 651, p. 2762–2771, 2019.

CHENG, G. et al. Adsorption of methylene blue by residue biochar from copyrolysis of dewatered sewage sludge and pine sawdust. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, p. 7081–7087, 2013.

COLLARD, F. X.; BLIN, J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 594–608, 2014.

COSTA, A. B.; ZOLTOWSKI, A. P. C. Manual de Produção Científica. In: KOLLER, S. H.; de PAULA COUTO, M. C. P.; HOHENDORFF, J. V. **Como escrever um artigo de revisão sistemática.** Porto Alegre: Penso, 2014.

De SOUZA, C. C. Activated carbon of Coriandrum sativum for adsorption of methylene blue: Equilibrium and kinetic modeling. **Cleaner Materials**, v. 3, 2022.

Del POZO, C. et al. Converting coffee silverskin to value-added products by a slow pyrolysis-based biorefinery process. **Fuel Processing Technology**, v. 214, 2021.

DENG, Y. et al. Adsorption behaviour and mechanisms of cadmium and nickel on rice straw biochars in single- and binary-metal systems. **Chemosphere**, v. 218, p. 308-318, 2019.

DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, v. 129, p. 695–716, 2018.

DING, W. et al. Pyrolytic temperatures impact lead sorption mechanisms by bagasse biochar. **Chemosphere**, v. 105, p. 68-74, 2014.

DING, Z. et al. Sorption of lead and methylene blue onto hickory biochars from different pyrolysis temperatures: Importance of physicochemical properties. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 37, p. 261-267, 2016.

DUBEY, S. et al. Adsorbents: classification, characteristics, chemical nature, and interaction with contaminants. In: GUSAIN, D.; BUX, F. **Batch adsorption process metals and anions for remediation of contaminated water**. Boca Raton: CRC Press, 2021. c. 2.

FARAH, A.; SANTOS, T. F. dos. The Coffee and Beans: An Introduction. In: PREEDY, V. C. **Coffee in Health and Disease Prevention**. London: Elsevier, 2015, c. 1.

FERREIRA, G. E.; VIDAL, F. W. H.; RIBEIRO, R. C. da C. In: LUZ, A. B. da; FRANÇA, S. C. A.; BRAGA, P. F. A. **Tratamento de Minérios**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2018. c. 20.

FREUNDLICH, H. Über die Adsorption in Lösungen. **Zeitschrift Für Physikalische Chemie**, v. 57, p. 385-471, 1906.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. **5º inventário de áreas impactadas pela mineração**. Belo Horizonte: FEAM, 2017. 56 p.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. **Cadastro de minas paralisadas e abandonadas no Estado de Minas Gerais.** Belo Horizonte: FEAM, 2016. 38 p.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. **Inventário de áreas contaminadas Estado de Minas Gerais: 2020**. Belo Horizonte: FEAM, 2020. 35 p.

GAO, L. Y. et al. Relative distribution of Cd2+ adsorption mechanisms on biochar derived from rice straw and sewage sludge. **Bioresource Technology**, v. 272, p. 114–122, 2019.

GLASER, B. Black carbon in density fractions of anthropogenic soils of the Brazilian Amazon region. **Organic Geochemistry**, v. 31, p. 669–678, 2000.

GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEM, K. V.; LUDWIG, G. C. **Lignins: occurence, formation, structure and reactions**. New York: J. Wiley Interprice, 1971. p. 241-298.

GÓRSKA, A. et al. Application of Thermal Methods to Analyze the Properties of Coffee Silverskin and Oil Extracted from the Studied Roasting By-Product. **Applied Sciences**, v. 10, 2020.

GUILHERME, L. R. G. et al. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. **Tópicos Ci. Solo**, v. 4, p. 345-390, 2005.

GUSAIN, D. et al. Kinetic, isotherm, and thermodynamic studies for batch adsorption of metals, and anions, and management of adsorbents after the adsorption process. In: GUSAIN, D.; BUX, F. **Batch adsorption process of metals and anions for remediation of contaminated water**. Boca Raton: CRC Press, 2021. c. 8.

GUSAIN, D. Introduction. In: GUSAIN, D.; BUX, F. **Batch adsorption process metals and anions for remediation of contaminated water**. Boca Raton: CRC Press, 2021. c. 1.

HALL, K.R. et al. Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 5(2), p. 212–223, 1966.

HO, S. H. et al. High-efficiency removal of lead from wastewater by biochar derived from anaerobic digestion sludge. **Bioresource Technology, v.** 246, p. 142–149, 2017.

HOHENDORFF, J. V. Manual de Produção Científica. In: KOLLER, S. H.; de PAULA COUTO, M. C. P.; HOHENDORFF, J. V. **Como escrever um artigo de revisão de literatura**. Porto Alegre: Penso, 2014. p. 39 – 54.

HOSSEINI, S.; CHOONG, T. S. Y.; HAMID, M. Adsorption of a cationic dye from aqueous solution on mesoporous carbon-based honeycomb monolith. **Desalination and Water Treatment**, v. 49, p. 326–336, 2012.

HOUGH, R. L. Copper and Lead. In: HOODA, P. S. **Trace elements in soils**. London: Wiley, 2010, c. 18.

HUANG, F. et al. Quantitative contribution of Cd^{2+} adsorption mechanisms by chicken-manure-derived biochar. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 28322-28334, 2018.

IBRAHIM, M. et al. Methylene blue dye adsorption onto activated carbon developed from Calicotome villosa via H_3PO_4 activation. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2021.

INTERNATIONAL BIOCHAR INITIATIVE. 2018. **Biochar**. Disponível em: <https://biochar-international.org/biochar/>. Acesso em: 18 ago. 2021.

INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA E APLICADA. **Diagnóstico dos resíduos orgânicos do setor agrossilvopastoril e agroindústrias associadas**. Brasília: Ipea, 2012. 129 p.

INTANI, K. et al. Characterisation of biochar from maize residues produced in a self-purging pyrolysis reactor. **Bioresource Technology**, v. 265, p. 224–235, 2018.

INTANI, K. et al. Effect of self-purging pyrolysis on yield of biochar from maize cobs, husks and leaves. **Bioresource Technology**, v. 218, p. 541-551, 2016.

INTERNATIONAL BIOCHAR INITIATIVE. 2018. **Biochar**. Disponível em: <https://biochar-international.org/biochar/>. Acesso em: 18 ago. 2021.

INTERNATIONAL BIOCHAR INITIATIVE. **Biochar Technology**. 2018. Disponível em: <https://biochar-international.org/biochar-technology/>. Acesso em: 23 agost. 2021.

INYANG, M.; DICKENSON, E. The potential role of biochar in the removal of organic and microbial contaminants from potable and reuse water: a review. **Chemosphere**, v. 134, p. 232–240, 2015.

IRIONDO-DEHOND, A.; IRIONDO-DEHOND, M.; CASTILLO, M. D. del. Applications of coumpounds from coffee processing by-products. **Biomolecules**, v. 10, p. 1219-1239, 2020.

JAFRI, N. et al. A review on production and characterization of biochars for application in direct carbon fuel cells. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 118, p. 152–166, 2018.

JOHNSTON, C. T. Biochar analysis by Fourier-transform infra-red spectroscopy. In: SINGH, B.; CAMPS-ARBESTAIN, M.; LEHMANN, J. **Biochar: a guide to analytical methods.** Boca Raton: CRC Press/Taylor and Francis Group, 2017, c. 18.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A. B. Trace elements of group 14 (Previously group IVa). In: ____. **Trace elements from soil to human**. New York: Springer, 2007. c. 14.

KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: a review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 126–1140, 2016.

KLOSS, S. et al. Characterization of slow pyrolysis biochar: effects of feedstocks and pyrolysis temperature on biochar properties. **Journal of Environmental Quality**, v. 41, p. 990-1000, 2012.

KWOCZYNSKI, Z.; ČMELÍK, J. Characterization of biomass wastes and its possibility of agriculture utilization due to biochar production by torrefaction process. **Journal of Cleaner Production**, v. 280, 2021.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. Adsorption of gases on glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40(9), p. 1361–1403, 1918.

LEHMANN J, JOSEPH S. Biochar for environmental management: An introduction. In:___. **Biochar for environmental management: science and technology**. London: Earthscan, 2009. c. 1.

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

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for environmental management: science, technology and implementation**. London & New York: Earthscan, 2017. 928 p.

LI, J. et al. Valorizing Rice Straw and Its Anaerobically Digested Residues for Biochar to Remove Pb(II) from Aqueous Solution. **International Journal of Polymer Science**, 2018.

LI, S.; CHEN, G. Thermogravimetric, thermochemical, and infrared spectral characterization of feedstocks and biochar derived at different pyrolysis temperatures. **Waste Management**, v. 78, p. 198-207, 2018.

LI, Y. et al. $ZnCl_2$-activated carbon from soybean dregs as a high efficiency adsorbent for cationic dye removal: isotherm, kinetic, and thermodynamic studies. **Environmental Technology**, v. 41, p. 2013-2023, 2018.

LIU, P. et al. Modification of bio-char derived from fast pyrolysis of biomass and its application in removal of tetracycline from aqueous solution. **Bioresource Technology**., v. 121, p. 235–240, 2012.

LU, H. et al. Relative distribution of Pb^{2+} sorption mechanisms by sludge-derived biochar. **Water research**, v. 46, p. 854-862, 2012.

MAHDI, A. et al. Influence of Pyrolysis Conditions on Surface Characteristics and Methylene Blue Adsorption of Biochar Derived from Date Seed Biomass. **Waste Biomass Valor**, v. 8, p. 2061 – 2073, 2017.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 1997. 319 p.

MARMIROLI, N. MAESTRI, E. Health Implications of trace elements in the environment and the food chain. In: PRASAD, M. N. V. **Trace elements as contaminants and nutrients: consequences in ecosystems and human health**. New Jersey: Wiley, 2008. c. 2.

MAŠEK, O.; JOHNSTON, C. T. Thermal analysis for biochar characterisation. In: SINGH, B.; CAMPS-ARBESTAIN, M.; LEHMANN, J. **Biochar: a guide to analytical methods.** Boca Raton: CRC Press/Taylor and Francis Group, 2017, c. 24.

MCLINTOCK, I. The Elovich Equation in Chemisorption Kinetics. **Nature**, v. 216, p. 1204–1205, 1967.

MEDHAT, A. et al. Efficiently activated carbons from corn cob for methylene blue adsorption. **Applied Surface Science Advances**, v. 3, 2021.

MELO, D. de Q. Equilíbrio de adsorção. In: NASCIMENTO, R. F. do; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.

MELO, D. et al. Equilíbrio de adsorção. In: NASCIMENTO, R. F. do; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020. 256 p.

MENYA, E. et al. Optimization of pyrolysis conditions for char production from rice husks and its characterization as a precursor for production of actived carbono. **Biomass Conversion and Biorrefinery**, v. 10, p. 57-72, 2020.

MOHAN, D. Development of magnetic activated carbon from almond shells for trinitrophenol removal from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, p. 1111– 1125, 2011.

MUSSATTO, S. I. Generating Biomedical Polyphenolic Compounds from Spent Coffee or Silverskin. In: PREEDY, V. C. **Coffe in Health Disease Prevention**. London: Elsevier, 2015, c. 11.

NETO, B. de B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Andando na superfície de resposta. In:___. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas: Unicamp, 2001, c. 6.

NEUSATZ GUILHEN, S. **Síntese e caracterização de biocarvão obtido a partir do resíduo de coco de macaúba para remoção de urânio de soluções aquosas**. 2012. 324 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: <www.teses.usp.br> (17/03/2022).

NICOLINI, K. P. **Pirólise de biomassa em baixas temperaturas**. Campinas: Editora Átomo, 2013.

OMULO, G. et al. Optimizing slow pyrolysis of banana peels wastes using response surface methodology. **Environmental Engineering Research**, v. 24, n. 2, p. 354–361, 2019.

PARK, W. C.; ATREYA, A.; BAUM, H. R. Experimental and theoretical investigation of heat and mass transfer processes during wood pyrolysis. **Combustion and Flame**, v. 157, p. 481-494, 2010.

PETTER, F. A.; MADARI, B. E. Biochar: Agronomic and environmental potential in Brazilian savannah soils. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, p. 761–768, 2012.

PEREIRA, R. C. et al. Inorganic carbono. In: SINGH, B.; CAMPS-ARBESTAIN, M.; LEHMANN, J. Biochar: a guide to analytical methods. Boca Raton: CRC Press/Taylor and Francis Group, 2017, c. 5.

PHATIRANA, C. et al. Quantifying the influence of surface physico-chemical properties of biosorbents on heavy metal adsorption. **Chemosphere**, v. 234, p. 488-495, 2019.

POLIDORO, A. dos S. et al. Valorization of coffee silverskin industrial waste by pyrolysis: From optimization of bio-oil production to chemical characterization by GC × GC/qMS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 129, p. 43-52, 2018.

PONIZOVSKY, A.; MIRONENKO, E. Speciation and sorption of lead (II) in soils. In: ISKANDAR, I. K.; KIRKHAM, M. B. **Trace elements is soil: bioavailability, flux, and transfer**. Boca Raton: CRC Press, 2001.

QAMBRANI, N. A. et al. Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, p. 255–273, 2017.

RAJAPAKSHA, A. U. et al. Definitions and Fundamental of Biochar. In: OK, Y. S.; UCHIMIYA, S. M.; CHANG, S. X.; BOLAN, N. **Biochar: Production, Characterization, and Applications**. Boca Raton: CRC Press, 2016. c. 1.

RAVEENDRAN, K. et al. Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. **Fuel**, v. 74, p. 1812-1822, 1995.

REBOLLEDO, A. E.; LÓPEZ, G. P.; MORENO, C. H. Biocarbón (biochar): Naturaleza, historia, fabricación y uso en el suelo. **Terra Latinoamericana**, v. 34, n. 3, p. 367–382, 2016.

REDDY, P.M.K. et al. Preparation of activated carbons from bio-waste: effect of surface functional groups on methylene blue adsorption. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12 (4), p. 1363–1372, 2015.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A Useful Adsorption Isotherm. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 63(6), p. 1024–1024, 1959.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. O. **The engineering of Pt/carbon catalyst preparation**. Univ. Illinois, Chicago, p. 14, 2004.

REZENDE, E. I. et al. Biocarvão (Biochar) e Sequestro de Carbono. **Revista Virtual de Química**, v. 3, p. 426-433, 2011.

ROCHA, F. C. et al. Casca de café em dietas para vacas em lactação: consumo, digestibilidade, produção e composição de leite. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 35, p. 2163-2171, 2006.

ROGINSKY, S.; ZELDOVICH, Ya B. The catalytic oxidation of carbon monoxide on manganese dioxide. **Acta Phys. Chem. USSR**, v. 1, n. 554, p. 2019, 1934.

ROUQUEROL, F. et al. Introduction. In: ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W.; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G. **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications**. Amsterdam: Elsevier (Academic Press), 2014. c. 1.

RUTHVEN, D. M. Fundamentals of adsorption equilibrium and kinectis in microporous solids. In: KARGE, H. G.; WEITKAMP, J. **Molecular sieves: adsorption and diffusion**. Berlin: Springer, 2008. p. 1-43.

SANTOS, L. B. Characterization of biochar of pine pellet. **Journal of Thermal Analysis**, v. 122, p. 21-32, 2015.

SHARMA, A.; PAREEK, V.; ZHANG, D. Biomass pyrolysis: a review of modelling, process parameters and catalytic studies**. Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1081–1096, 2015.

SIDDIQUI, M. T. H. et al. Characterization and process optimization of biochar produced using novel biomass, waste pomegranate peel: a response surface methodology approach. **Waste Biomass Valor**, v. 10, p. 521-532, 2019.

SILVA, J. de S. et al. **Produção de Café Cereja Descascado – Equipamentos e Custo de Processamento**. Brasília: Embrapa Café (Comunicado Técnico 4), 2013, p. 16.

SILVA, S. R. da. **Avaliação da eficiência de blendas de biocarvão com lodo de decantação de Estação de Tratamento de Água (ETA) na adsorção de soluções de azul de metileno**. 2018. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado de são Paulo, Araraquara.

SINGH, B.; RAVEN, M. D. X-ray diffraction analysis of biochar. In: SINGH, B.; CAMPS-ARBESTAIN, M.; LEHMANN, J. Biochar: a guide to analytical methods. Boca Raton: CRC Press/Taylor and Francis Group, 2017, c. 21.

SINGH, J. K.; VERMA, N. Theory, Molecular, Mesoscopic Simulations, and Experimental Techniques of Aqueous Phase Adsorption. In: ____. **Aqueous phase adsorption: theory, simulations, and experiments**. Boca Raton: Taylor & Francis, CRC Press, 2019. c. 1.

SIZMUR, T. et al. Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water. **Bioresource Technology**, v. 246, p. 34-47, 2017.

SOARES, P. S. M.; YOKOYAMA, L.; FREIRE, D. D. C. **Transporte de metais pesados no solo no contexto da disposição de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005. 45p. (Série Tecnologia Ambiental, 33).

SUBRATTI, A. Preparation and characterization of biochar derived from the fruit seed of Cedrela odorata L and evaluation of its adsorption capacity with methylene blue. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 21, 2021.

SULAIMAN, N. S. et al. Optimization of activated carbon preparation from cassava stem using response surface methodology on surface area and yield. **Journal of Cleaner Production**, v. 198, p. 1422–1430, 2018.

TACK, F. M. G. Trace elements: general soil chemistry principles and processes. In: HOODA, P. S. **Trace elements in soils**. London: Wiley, 2010, c. 2.

TAN, X. et al. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. **Chemosphere.** 2015.

TANG, J. et al. Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v.116, p. 653-659, 2013.

TIEN, C. Introduction. In: ___. **Introduction to adsorption: basics, analysis, and applications**. Amsterdam: Elsevier, 2019. c. 1.

TRAN, H. N. et al. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88-186, 2017.

TRAN, V. S. et al. Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water. **Bioresource Technology**, v. 182, p. 353–363, 2015.

TRIPATHI, M.; SHU, J. N.; GANESAN, P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 55, p. 467–481, 2016.

TSAI, W. The potential of pyrolysing exhausted coffee residue for the production of biochar. In: **Handbook of Coffee Processing By-Products: Sustainable Applications.** Chania: Academic Press (Elsevier), 2017, c.10.

UCHIMIYA, M. et al. Influence of soil properties on heavy metal sequestration by biochar amendment. Copper sorption isotherms and the release of cations. **Chemosphere**, v. 82, p. 1431–1437, 2011.

UCHIMIYA, M. et al. Screening biochars for heavy metal retention in soil: Role of oxygen functional groups. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, p. 432-441, 2011.

VAN POUCKE, R. et al. Metal sorption by biochars: A trade-off between phosphate and carbonate concentration as governed by pyrolysis conditions. **Journal of Environmental Management**, v. 246, p. 496–504, 2019.

VARGAS, A. M. M. et al. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (Delonix regia): Study of adsorption isotherms and kinetic models. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, p. 722–730, 2011.

VEIGA, T. R. L. A. et al. Different plant biomass characterizations for biochar production. **Cerne**, v. 23, p. 529-536, 2017.

VIDAL, C. B. et al. Equilíbrio de adsorção. In: NASCIMENTO, R. F. do; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. c. 3.

VIDAL, C. B. et al. Princípios básicos. In: NASCIMENTO, R. F. do; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020. c. 1.

WANG, S. et al. Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, n. 1, p. 183–189, 2011.

WANG, S. et al. Physicochemical and sorptive properties of biochars derived from woody and herbaceous biomass. **Chemosphere**, v. 134, p. 257–262, 2015.

WANG, Z. et al. Immobilization of Cu2+ and Cd2+ by earthworm manure derived biochar in acidic circumstance. **Journal of Environmental Sciences**, v. 53, p. 293-300, 2017.

WANG, Y.; LIU, R. Comparison of characteristics of twenty-one types of biochar and their ability to remove multi-heavy metals and methylene blue in solution. **Fuel Processing Technology**, v. 160, p. 55-63, 2017.

WANG, Z. et al. Investigating the mechanisms of biochar's removal of lead from solution. **Bioresource Technology**, v. 177, p. 308–317, 2015.

WORCH, E. Adsorption equilibrium I: General aspects and single-solute adsorption. In: ___. **Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes and modeling**. Berlin: DE GRUYTER, 2012b. c. 3.

WORCH, E. Adsorption kinetics. In: ___. **Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes and modeling**. Berlin: DE GRUYTER, 2012c. c. 5.

WORCH, E. Introduction. In: ___. **Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes and modeling**. Berlin: DE GRUYTER, 2012a. c. 1.

XIAO, X.; CHEN, B. A Direct Observation of the Fine Aromatic Clusters and molecular Structures of Biochars. **Environmental Sacience and Technology**, v. 51, p. 5473-5482, 2017.

XU, X. Comparison of rice husk- and dairy manure-derived biochar for simultaneously removing heavy metals from aqueous solutions: Role of mineral components in biochar. **Chemosphere**, v. 92, p. 955-961, 2013.

YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 2007.

YANG, X. et al. Effects of carbonization conditions on the yield and fixed carbon content of biochar from pruned apple tree branches. **Renewable Energy**, v. 146, p. 1691–1699, 2020.

YAVARI, S. et al. Sorption properties optimization of agricultural wastes-derived biochars using response surface methodology. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 109, p. 509–519, 2017a.

YAVARI, S. et al. Synthesis optimization of oil palm empty fruit bunch and rice husk biochars for removal of imazapic and imazapyr herbicides. **Journal of Environmental Management**, v. 193, p. 201–210, 2017b.

YAVARI, S.; MALAKAHMAD, A.; SAPARI, N. B. Effects of production conditions on yield and physicochemical properties of biochars produced from rice husk and oil palm empty fruit bunches. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 18, p. 17928–17940, 2016.

YUAN, J. et al. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 3488-3497, 2011.

ZAMA, E. F. et al. The role of biochar properties in influencing the sorption and desorption of Pb(II), Cd(II) and As(III) in aqueous solution. **Journal of Cleaner Production**, v. 148, p. 127-136, 2017.

ZAMANI, S. A. et al. Removal of Zinc from Aqueous Solution by Optimized Oil Palm Empty Fruit Bunches Biochar as Low Cost Adsorbent. **Bioinorganic Chemistry and Applications**, v. 2017, 2017.

ZHANG, J. et al. Comparison of adsorption behavior studies of Cd2þ by vermicompost biochar and KMnO4-modified vermicompost biochar. **Journal of Environmental Management**, v. 256, 2020.

ZHAO, S.; TA, N.; WANG, X. Effect of Temperature on the Structural and Physicochemical Properties of Biochar with Apple Tree Branches as Feedstock Material. **Energies**, v. 10, 2017.

ZHAO, B. et al. Effect of pyrolysis temperature, heating rate, and residence time on rapeseed stem derived biochar. **Journal of Cleaner Production**, v. 174, p. 977-987, 2018.

ZHOU, R. et al. Optimization of biochar preparation from the stem of Eichhornia crassipes using response surface methodology on adsorption of Cd2+. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1–17, 2019.

ZHOU, R. et al. Optimization of preparation conditions for biochar derived from water hyacinth by using response surface methodology (RSM) and its application in Pb2+removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104198, 2020.

ZHOU, Z. Effect of pyrolysis conditio non the adsorption mechanism of lead, cádmium and copper on tobacco stem biochar. **Journal of cleaner Production**, v. 187, p. 996-1005, 2018.

ZHU, L. et al. Key factors and microscopic mechanisms controlling adsorption of cádmium by surface oxidized and aminated biochar. **Journal of Hazardous Materials,** v. 382, 2020.

ZHU, Y. et al. Removal of methylene blue from aqueous solution by cattle manure-derived low temperature biochar. **Royal Society of Chemistry**, v. 8, p. 19917-19929, 2018.

APÊNDICES

APÊNDICE A - Revisão sistemática referente ao tema: "Otimização do processo de pirólise por metodologia de superfície de resposta para obtenção de biocarvão com propriedades de adsorção".

A1 – Protocolo de revisão sistemática elaborado para a busca e seleção dos artigos relacionados ao tema 1.

TEMA 1: "Otimização do processo de pirólise por metodologia de superfície de resposta para obtenção de biocarvão com propriedades de adsorção."

OBJETIVOS

a) Geral:

- Identificar e analisar os principais estudos de otimização do processo de pirólise por metodologia de superfície de resposta (MSR) visando a obtenção de biocarvão com propriedades de adsorção.

b) Específicos:

- Investigar através dos estudos primários os principais fatores que influenciam no processo de pirólise e nas propriedades do biocarvão como adsorvente.

QUESTÕES DE PESQUISA

a) Quais os principais fatores que influenciam no processo pirólise e nas propriedades físico-químicas do biocarvão?

b) Quais propriedades são mais desejáveis para a obtenção de biocarvão com características de adsorção?

Intervenção: variáveis do processo de pirólise otimizadas por MSR e as propriedades do biocarvão otimizado.

Controle: artigos de pesquisas obtidos com o orientador, artigos de revisão sobre biocarvão e pirólise obtidos na internet e teses e dissertações sobre o mesmo assunto.

População: artigos de pesquisas que utilizaram a MSR como ferramenta para otimização do biocarvão de pirólise.

Resultados: verificação das principais variáveis que interferem nas propriedades adsortivas do biocarvão.

Aplicação: compreender o comportamento das variáveis que mais interferem nas propriedades de sorção do biocarvão, utilizando-as como referências para a otimização do processo.

SELEÇÃO DE FONTES

As fontes deverão estar disponíveis via web, em base de dados científicas que serão acessadas através do Portal de Periódicos da Capes. A base de dados Scopus (Elsevier) foi escolhida por disponibilizar ferramentas de buscas que auxiliam na identificação e na seleção dos principais artigos e periódicos.

SELEÇÃO DAS PALVRAS-CHAVES

A palavra-chave "*response surface methodology*" será utilizada na base científica e estará relacionada com os seguintes termos; "*optimization*", "*biochar*".

TIPOS DOS ARTIGOS

Serão considerados artigos de pesquisas realizados por profissionais ou estudantes das mais diversas áreas, uma vez que se tratam de estudos multidisciplinares.

IDIOMA DOS ARTIGOS

Serão considerados os artigos escritos em inglês ou português.

CRITÉRIOS DE INCLUSÃO E EXCLUSÃO

A seleção dos artigos será realizada conforme critérios de inclusão e exclusão estabelecidos a seguir.

Inclusão:

1. Estudos publicados e disponíveis na íntegra nas bases de dados científicas.
2. Trabalhos recentes (últimos cinco anos) e revisados por pares.
3. Artigos que utilizam, preferencialmente, a MSR como ferramenta de otimização das propriedades de sorção do biocarvão de pirólise.

Exclusão:

1. Trabalhos cujo biocarvão otimizado não seja produzido via pirólise.
2. Estudos que utilizam outros tipos de ferramentas estatísticas para a otimização da resposta de interesse.
3. Estudos que utilizam MSR visando otimizar o processo de adsorção de metais pelo biocarvão.

CRITÉRIOS DE QUALIDADE

O trabalho deverá ter sido publicado em periódicos ou em anais de eventos com revisão por pares quando se referir a artigos, ou aprovado por banca examinadora quando se referir a trabalhos de conclusão de curso, mestrado ou doutorado.

Os artigos deverão ser avaliados quanto às informações presentes em cada seção, nos seguintes critérios:

Introdução:

- ✓ Informações que motivaram a pesquisa – "*gap*" ou limitações da pesquisa;
- ✓ Informações apresentadas quanto ao propósito do trabalho.

Resultados e Discussões:

- ✓ Principais resultados obtidos no estudo e as respectivas explicações para os fenômenos observados;
- ✓ Relação entre os resultados obtidos e o propósito do trabalho.

Conclusões:

- ✓ Principais conclusões do estudo e a sua relevância para a grande área.

Metodologia:

- ✓ Descrição das metodologias utilizadas nos experimentos;
- ✓ Importância das análises, experimentos ou técnicas utilizadas no estudo.

PROCESSO DE SELEÇÃO DOS ESTUDOS PRIMÁRIOS

A seleção dos estudos primários será conduzida em três etapas (ver Figura 1). A etapa inicial ou a primeira triagem será realizada através de uma busca nas bases de dados utilizando como palavra-chave "*response surface methodology*".

Os resultados retornados nas bases serão classificados em relação número de citações e refinados quanto ao período (2015 a 2020), tipo de documento (artigo) e textos completos. Após a filtragem, na máquina de busca dos resultados, a seguinte *string* será utilizada "{*biochar} and {properties} and {pyrolysis} and {optimization}*".

A segunda etapa de seleção se realizará por meio da leitura dos títulos e dos resumos aplicando-se os critérios de inclusão e exclusão pré-estabelecidos. Os estudos considerados relevantes pelo revisor (aluno) que apresentarem semelhanças ou correlação com os objetivos desta revisão serão selecionados para a próxima etapa.

A terceira triagem será realizada mediante leitura superficial dos artigos, focada diretamente nas informações de cada seção definidas nos critérios de qualidade. Em caso de dúvida, os demais revisores serão consultados (orientador e coorientador).

ESTRATÉGIA DE EXTRAÇÃO DAS INFORMAÇÕES

Os trabalhos selecionados irão compor a lista de estudos primários. Esses artigos serão lidos na íntegra visando a extração das informações consideradas relevantes em cada seção, estabelecidas nos critérios de qualidade.

Em seguida o revisor (aluno) fará um resumo de cada um deles, transcrevendo-o com suas próprias palavras, porém mantendo a ideia original dos autores. Além disso, as referências bibliográficas dos artigos que compõem a lista também serão avaliadas e poderão compor o referencial bibliográfico do texto científico.

SUMARIZAÇÃO DOS RESULTADOS

Os resumos dos estudos primários serão utilizados como referência ou base para a escrita de uma revisão de literatura.

A2 - Etapas de busca e seleção dos estudos

As etapas de busca e seleção dos artigos foram realizadas de acordo com o protocolo de revisão sistemática estabelecido. De maneira geral, a seleção dos artigos foi conduzida em três etapas. A etapa inicial foi realizada através de uma busca na base de dados utilizando como palavra-chave "*response surface methodology*".

Os resultados retornados foram classificados em relação ao número de citações e refinados quanto ao período (de 2015 a 2020), tipo de documento (artigo) e textos completos. Após a filtragem, na máquina de busca dos resultados, a seguinte *string* foi utilizada "*{biochar} and {properties} and {pyrolysis} and {optimization}*".

A segunda etapa de seleção aconteceu por meio da leitura dos títulos e dos resumos aplicando-se os critérios de inclusão e exclusão pré-estabelecidos. Os estudos considerados relevantes e que apresentaram semelhanças ou correlações com os objetivos do presente estudo foram, então, selecionados para a próxima etapa.

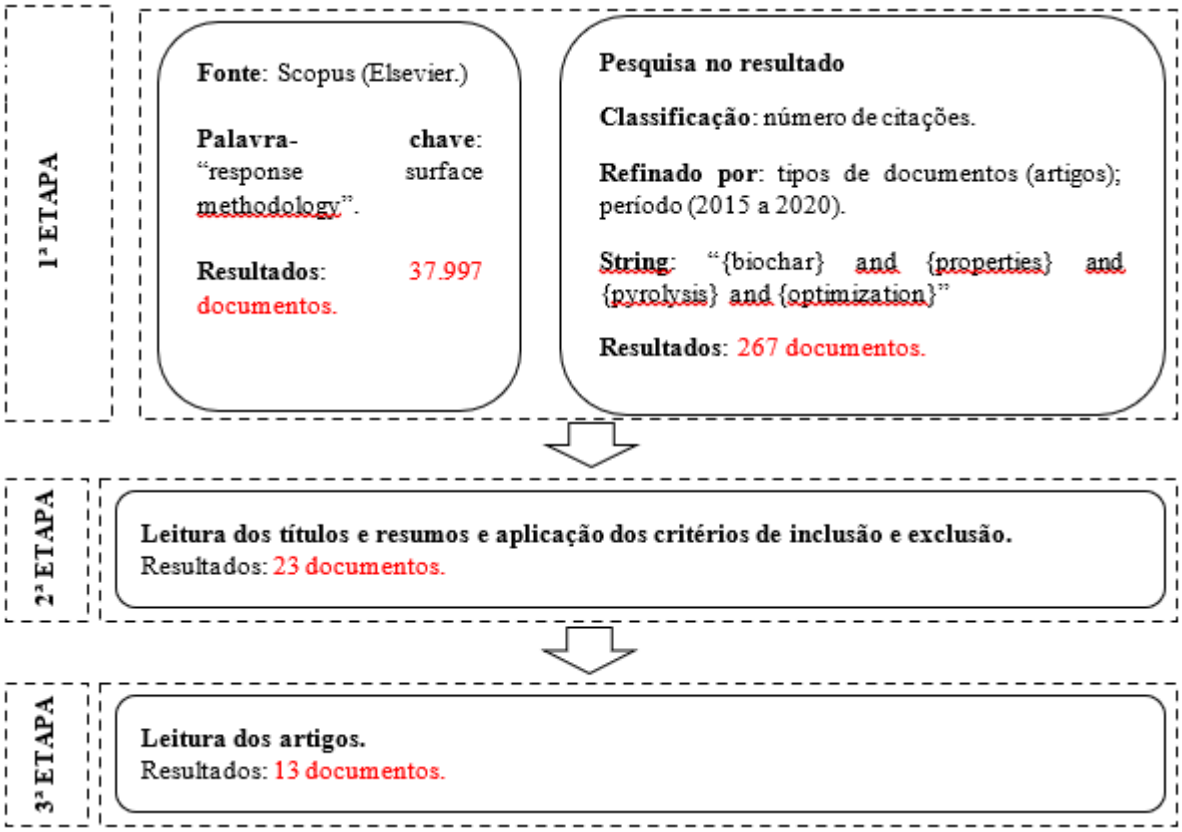
A terceira triagem foi conduzida mediante leitura superficial dos artigos, focada diretamente nas informações de cada seção definidas nos critérios de qualidade estabelecidos no protocolo de revisão.

A3 – Resultado da etapa de seleção

O resultado de cada etapa do processo seletivo dos artigos está resumido na Figura C3. A etapa inicial ocorreu no dia 31 de agosto de 2020. Ao final, 13 artigos foram selecionados após a triagem. Esses trabalhos foram lidos na íntegra, extraindo-se as informações consideradas mais relevantes em cada seção, estabelecidas nos critérios de qualidade.

As informações foram sintetizadas e utilizadas para a compor o referencial bibliográfico da pesquisa. As referências bibliográficas dos artigos selecionados também foram utilizadas a fim de complementar o acervo do material de estudo. As informações foram sintetizadas e utilizadas para a elaboração do quadro de referências teóricas (QRT) do presente trabalho (APÊNDICE C). As referências bibliográficas dos artigos selecionados também foram utilizadas afim de complementar o acervo do material de estudo.

Figura A3 - Etapas e resultados do processo de busca e seleção dos artigos.



Fonte: O autor (2020).

APÊNDICE B - Revisão sistemática referente ao tema: "Potencial do biocarvão de pirólise na adsorção de metais pesados: principais mecanismos e tipos de contaminantes metálicos."

B1 – Protocolo de revisão sistemática elaborado para a busca e seleção dos artigos relacionados ao tema 2.

TEMA: "Potencial do biocarvão de pirólise na adsorção de metais pesados: principais mecanismos e tipos de contaminantes metálicos."

OBJETIVOS

a) Geral:

- Identificar os tipos de BCs, parâmetros utilizados no processo, mecanismos de adsorção e tipos de metais investigados.

b) Específicos:

- Identificar os principais mecanismos de interação entre o biocarvão e os metais pesados responsáveis pela adsorção;
- Identificar as principais propriedades do biocarvão que influenciam nos mecanismos de adsorção e sua relação com os tipos de contaminantes metálicos.

QUESTÕES DE PESQUISA

a) Quais os principais mecanismos de interação entre o biocarvão e os metais pesados responsáveis pela adsorção?

b) Quais as propriedades do biocarvão que influenciam nos mecanismos de adsorção?

c) Qual a relação entre as propriedades do biocarvão e o processo de adsorção no que se refere aos diferentes tipos de contaminantes metálicos?

Intervenção: mecanismos de interação entre o biocarvão e os metais pesados e propriedades que influenciam na adsorção.

Controle: artigos de pesquisas obtidos com o orientador, artigos de revisão sobre biocarvão e pirólise obtidos na internet e teses e dissertações sobre o mesmo assunto.

População: artigos de pesquisas que investigaram o potencial do biocarvão de pirólise como adsorvente de metais pesados.

Resultados: compreender os principais mecanismos de adsorção de metais pesados e suas relações com as propriedades físico-químicas do biocarvão.

Aplicação: ajustar as variáveis do processo de pirólise para potencializar as características de sorção do biocarvão.

SELEÇÃO DE FONTES

As fontes estarão disponíveis via web, preferencialmente em base de dados científicas, acessadas por meio do Portal de Periódicos da Capes. A principal fonte utilizada nesta revisão será “Web of Science”. A escolha dessa fonte justifica-se pela disponibilidade de ferramentas de busca que auxiliam na identificação e seleção dos artigos mais relevantes sobre assunto e os principais periódicos da área.

SELEÇÃO DAS PALVRAS-CHAVES

A palavra-chave “biochar” será utilizada na base científica e estará relacionada com os seguintes termos; “adsorption”, “sorption”, “heavy metals” e “properties”.

TIPOS DOS ARTIGOS

Serão considerados artigos de pesquisas realizados por profissionais ou estudantes das mais diversas áreas, uma vez que se tratam de estudos multidisciplinares.

IDIOMA DOS ARTIGOS

Serão considerados os artigos escritos em inglês ou português.

CRITÉRIOS DE INCLUSÃO E EXCLUSÃO

A seleção dos artigos será realizada conforme critérios de inclusão e exclusão estabelecidos a seguir.

Inclusão:

1. Estudos publicados e disponíveis na íntegra na base de dados científica.
2. Trabalhos recentes - publicados nos últimos cinco anos – e revisados por pares.
3. Artigos que avaliam, preferencialmente, a adsorção de metais pesados.

Exclusão:

1. Trabalhos cujo biocarvão utilizado como adsorvente não seja produto do processo de pirólise.
2. Artigos publicados como artigos curtos, artigos de revisão ou pôsteres.
3. Estudos que apresentam os resultados sem mostrar o método utilizado.

CRITÉRIOS DE QUALIDADE

O trabalho deverá ter sido publicado em periódicos ou em anais de eventos com revisão por pares quando se referir a artigos, ou aprovado por banca examinadora quando se referir a trabalhos de conclusão de curso, mestrado ou doutorado.

A avaliação dos estudos será realizada conforme o conteúdo das informações mais relevantes correspondentes às seções dos artigos científicos, tais como:

Introdução:

- ✓ Informações que motivaram a pesquisa – "gap" ou limitações da pesquisa;
- ✓ Informações apresentadas quanto ao propósito do trabalho.

Resultados e Discussões:

- ✓ Principais resultados obtidos no estudo e as respectivas explicações para os fenômenos observados;
- ✓ Relação entre os resultados obtidos e o propósito do trabalho.

Conclusões:

- ✓ Principais conclusões do estudo e a sua relevância para a grande área.

Metodologia:

- ✓ Descrição das metodologias usadas nos experimentos;
- ✓ Importância das análises, experimentos ou técnicas utilizadas no estudo.

PROCESSO DE SELEÇÃO DOS ESTUDOS PRIMÁRIOS

A seleção dos estudos primários foi conduzida em três etapas. Primeiramente, uma busca com a palavra-chave "biochar" será realizada na máquina de busca da base de dados selecionada. Em seguida, o resultado da pesquisa será classificado quanto ao número de citações e refinado quanto ao ano de publicação – de 2015 a 2020, tipo de documento – artigos e artigos com textos completos e o uso da string "(adsorption or sorption) and {heavy metal} and {properties}" na máquina de busca dos resultados.

Posteriormente, os artigos retornados passarão por uma nova triagem levando em consideração, o título, o resumo e os critérios de inclusão e exclusão pré-estabelecidos e, em seguida, selecionados para compor a lista de artigos que serão avaliados.

A última etapa do processo de seleção será a avaliação do artigo pelo revisor (aluno) quanto à sua relevância através de uma leitura rápida do artigo, identificando as principais informações textuais e ilustrativas, como tabelas e gráficos. Em caso de dúvida, os demais revisores serão consultados (orientador e coorientador).

ESTRATÉGIA DE EXTRAÇÃO DAS INFORMAÇÕES

Os trabalhos selecionados serão lidos na íntegra para posterior extração das informações consideradas relevantes em cada seção, estabelecidas nos critérios de qualidade. Em seguida, o revisor (aluno) fará um resumo de cada um deles, transcrevendo-o com suas próprias palavras, porém mantendo a ideia original dos autores.

As referências bibliográficas dos artigos selecionados para compor a lista também serão avaliadas e poderão complementar o referencial bibliográfico do texto científico.

SUMARIZAÇÃO DOS RESULTADOS

Após a leitura na íntegra e a elaboração dos resumos dos estudos selecionados será realizada a escrita de um texto científico de caráter quali e quantitativo, incluindo todas as informações julgadas necessárias para atender ao propósito da revisão bibliográfica.

B2 - Etapas de busca e seleção dos artigos

As etapas de busca e seleção dos artigos foram realizadas de acordo com o protocolo de revisão sistemática. De maneira geral, a seleção dos artigos foi conduzida em três etapas. A etapa inicial foi realizada através de uma busca na base de dados utilizando como palavra-chave "*response surface methodology*". Os resultados retornados foram classificados em relação ao número de citações e refinados quanto ao período (de 2015 a 2020), tipo de documento (artigo) e textos completos. Após a filtragem, na máquina de busca dos resultados, a seguinte *string* foi utilizada "*{biochar} and {properties} and {pyrolysis} and {optimization}*".

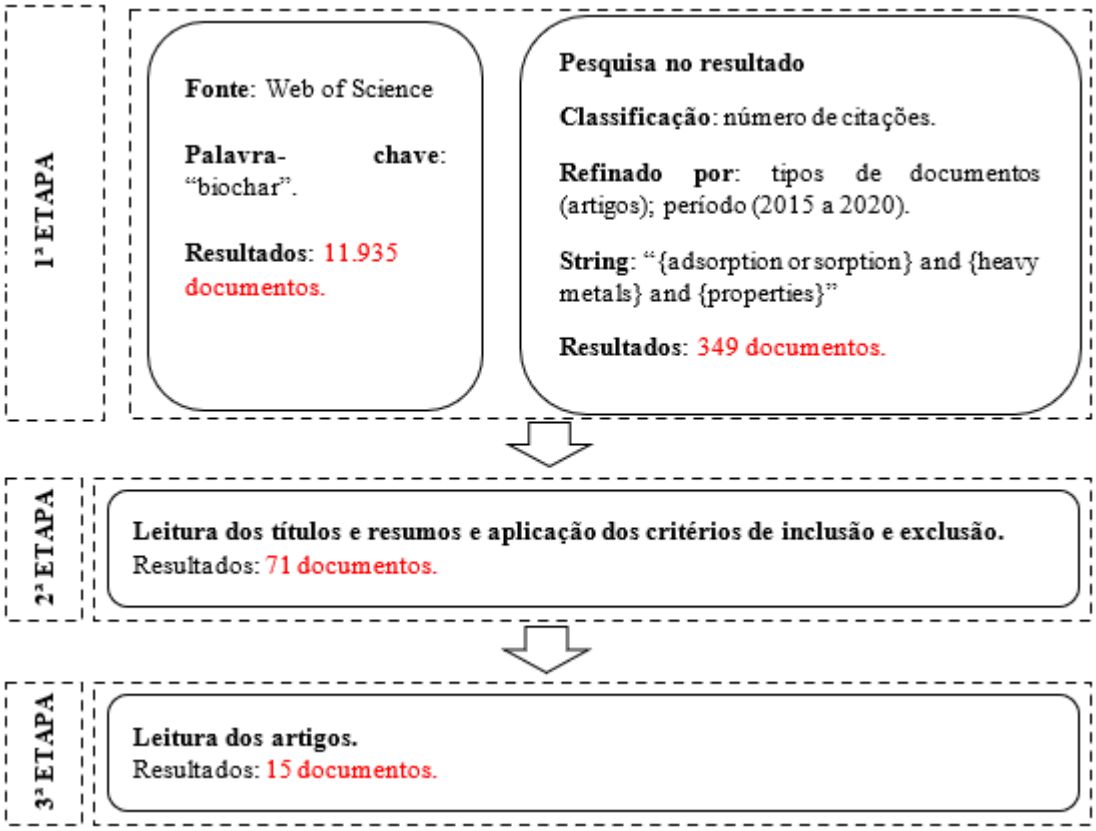
A segunda etapa de seleção aconteceu por meio da leitura dos títulos e dos resumos aplicando-se os critérios de inclusão e exclusão pré-estabelecidos. Os estudos considerados relevantes e que apresentaram semelhanças ou correlações com os objetivos do presente estudo foram, então, selecionados para a próxima etapa.

A terceira triagem foi conduzida mediante leitura superficial dos artigos, focada diretamente nas informações de cada seção definidas nos critérios de qualidade estabelecidos no protocolo de revisão.

B3 - Resultado da etapa de seleção

O resultado de cada etapa do processo seletivo dos artigos está resumido na Figura D3. A etapa inicial ocorreu no dia 20 de agosto de 2020. Ao final, 15 artigos foram selecionados (ver Tabela D3) após a triagem. Esses trabalhos foram lidos na íntegra, extraindo-se as informações consideradas mais relevantes em cada seção, estabelecidas nos critérios de qualidade. As referências bibliográficas dos artigos selecionados também foram utilizadas afim de complementar o acervo do material de estudo.

Figura B3 - Etapas e resultados do processo de busca e seleção dos artigos.



Fonte: O autor (2020).

Tabela B3 - Principais estudos primários selecionados após a triagem.

N	Título	Fonte	Ano
1	Effect of pyrolysis temperature, heating rate, and residence time on rapeseed stem derived biochar.	Journal of Cleaner Production	2018
2	Physicochemical and sorptive properties of biochars derived from woody and herbaceous biomass.	Chemosphere	2015
3	The role of biochar properties in influencing the sorption and desorption of Pb(II), Cd(II) and As(III) in aqueous solution.	Journal of Cleaner Production	2017
4	High-efficiency removal of lead from wastewater by biochar derived from anaerobic digestion sludge.	Bioresource Technology	2017
5	Sorption of lead and methylene blue onto hickory biochars from different pyrolysis temperatures: Importance of physicochemical properties.	Journal of Industrial and Engineering Chemistry	2016
6	Use of magnetic biochars for the immobilization of heavy metals in a multi-contaminated soil.	Science of The Total Environment	2018
7	Effect of pyrolysis condition on the adsorption mechanism of lead, cadmium and copper on tobacco stem biochar.	Journal of Cleaner Production	2018
8	Relative distribution of Cd2+ adsorption mechanisms on biochars derived from rice straw and sewage sludge.	Bioresource Technology	2019
9	Adsorptive behaviour of palm oil mill sludge biochar pyrolyzed at low temperature for copper and cadmium removal.	Journal of Environmental Management	2019
10	Quantitative contribution of Cd2+ adsorption mechanisms by chicken-manure-derived biochars.	Environmental Science and Pollution Research	2018
11	Key factors and microscopic mechanisms controlling adsorption of cadmium by surface oxidized and aminated biochars.	Journal of Hazardous Materials	2020
12	Metal sorption by biochars: A trade-off between phosphate and carbonate concentration as governed by pyrolysis conditions.	Journal of Environmental Management	2019
13	Quantifying the influence of surface physico-chemical properties of biosorbents on heavy metal adsorption	Chemosphere	2019
14	Effect of pyrolysis condition on the adsorption mechanism of heavy metals on tobacco stem biochar in competitive mode.	Environmental Science and Pollution Research	2019
15	Comparison of adsorption behavior studies of Cd2+ by vermicompost biochar and KMnO4-modified vermicompost biochar.	Journal of Environmental Management	2020

Fonte: O autor (2021).

APÊNDICE C - Quadro de Referencial Teórico (QRT) dos principais estudos que utilizaram a MSR para investigar a relação entre as variáveis de produção, as propriedades físico-químicas e a capacidade de adsorção do BC.

1. Characterisation of biochar from maize residues produced in a self-purging pyrolysis reactor. Autores: INTANI *et al*. (2018).						
Limitações da área	**Objetivos**	**Preparação e caracterização do biocarvão**	**Planejamento experimental e variáveis de otimização**	**Principais resultados**	**Conclusões**	**Comentários**
*** Necessidade de desenvolver um método de produção de biocarvão (BC) de qualidade e de baixo custo não utilizando nitrogênio como gás de purga (pirólise autopurgante).**	* Investigar os efeitos da temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência da pirólise autopurgante nas propriedades do BC; * Identificar os parâmetros ótimos para a produção de BC com potencial de uso como aditivo de compostagem.	* Os resíduos de milho foram separados em partes diferentes e cortados em 2 x 2 cm (comprimento x largura) para as espigas, 10 x 2 cm para as cascas e 8 x 2 cm para as folhas. As amostras foram homogeneizadas e selecionadas após quarteamento até obter massa de 1 g. * 100 g de biomassa foi aquecida a 100°C em um reator sem o uso de nitrogênio como gás de purga. * O reator foi purgado com nitrogênio a uma vazão de 5L/min somente durante a taxa de aquecimento.	* Software: Design Expert, versão 9.0.4. * A MSR combinada com o planejamento Box-Behnken (BBD) foi empregada para investigar os efeitos principais e as interações das condições de pirólise nas propriedades do BC e identificar os parâmetros ótimos de produção para obtenção de BC adequado para compostagem. * 15 corridas experimentais incluindo 3 réplicas no ponto central foram geradas para cada fração de biomassa. * Variáveis independentes:	* A temperatura foi o fator que mais influenciou na composição química e elementar dos biocarvões. Observou-se que o aumento da temperatura: i] resulta em BC com maior conteúdo de carbono (C); ii] exerce efeito negativo sobre o nitrogênio; iii] exerce efeitos diversos nas quantidades de Ca, K, P e Mg; iv] aumenta drasticamente os níveis de Fe, Cr e Ni. * A temperatura e o tempo de aquecimento foram os principais fatores que influenciaram no teor de materiais voláteis, teor de cinzas, pH e condutividade elétrica	* As folhas e as cascas do milho foram as frações mais adequadas para serem utilizadas na preparação do BC para compostagem, nas seguintes condições ótimas: i) 600°C, 5°C/min e 90 min para o biocarvão de casca de milho e; ii) 600°C, 15°C/min e 79 min para o BC de folhas de milho. * O BC de espiga de milho apresentou o maior teor de carbono, enquanto que o preparado a partir das folhas resultou em maior teor de nitrogênio.	* O estudo fornece algumas informações relevantes sobre como a temperatura afeta as propriedades do BC, como pH e condutividade elétrica, bem como sobre como a composição química da biomassa interfere nessas propriedades. * **Contribuição para a grande área**: os resultados podem ser utilizados para o estabelecimento de um banco de dados de BC.

		* O BC produzido foi caracterizado por análise aproximada e elementar, poder calorífico, pH, condutividade elétrica, cátions minerais, P elementos traços.	temperatura (°C), taxa de aquecimento (°C/min) e tempo de residência (min). * Respostas desejadas: baixo teor de volátil, alto teor de cinzas, alto pH e alta condutividade elétrica.	dos BCs. Porém, os autores deixaram claro que a influência da taxa de aquecimento foi comprometida pelo problema no sistema de ventilação do forno mufla.		
2. Effect of self-purging pyrolysis on yield of biochar from maize cobs, husks and leaves. Autores: INTANI *et al*. (2016).						
Limitações da área	**Objetivos**	**Preparação e caracterização do biocarvão**	**Planejamento experimental e variáveis de otimização**	**Principais resultados**	**Conclusões**	**Comentários**
*** Identificou a necessidade de mais estudos sobre o processo de pirólise em escala laboratorial sem o uso de gás de purga, usando diferentes frações de biomassa de milho como matéria-prima.**	* Estudar as características físico-químicas das matérias-primas derivada dos resíduos de milho; * Investigar os efeitos da temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência da pirólise autopurgante nos rendimentos dos BCs; * Identificação dos parâmetros ótimos visando a maximização dos rendimentos.	* Os resíduos de milho foram separados em partes diferentes e cortados em 2 x 2 cm (comprimento x largura) para as espigas, 10 x 2 cm para as cascas e 8 x 2 cm para as folhas. As amostras foram homogeneizadas e selecionadas após quarteamento até obter massa de 1 g. * 100 g de biomassa foi aquecida a 100°C em um reator sem o uso de	* Software: Design Expert, versão 9.0.4. * MSR combinado com BBD foi empregado para investigar os efeitos principais e as interações das condições de pirólise e para identificar os parâmetros ótimos de operação para alcançar o máximo rendimento para cada fração de biomassa. * 15 corridas experimentais	* As folhas de milho apresentaram os maiores teores de cinzas e menores teores de celulose e hemicelulose. * Os BCs adquirem alta estabilidade em temperaturas superiores a 300°C. * As razões atômicas O/C e H/C sofrem reduções drásticas com o aumento da temperatura de 300 para 450°C. * As estruturas naturais da biomassa podem promover a	* É possível a produção bem sucedida do biocarvão de resíduos de milho usando um reator de pirólise autopurgante e a otimização do rendimento. * Todas as frações de milho resultaram em rendimentos superiores a 30% de biocarvão nas seguintes condições ótimas: i) 33,42% para o biocarvão de espigas	O estudo relata a diferença entre os perfis de temperatura durante a pirólise de autopurga e purga com nitrogênio, identificando que o gás de purga foi responsável pela redução da temperatura decorrente das reações exotérmicas que ocorrem durante a pirólise e causam o chamado “overshoot” térmico. Essas reações exotérmicas ocorrem de maneiras

		nitrogênio como gás de purga. * O reator foi purgado com nitrogênio a uma vazão de 5L/min somente durante a taxa de aquecimento. * O BC produzido foi investigado em relação à morfologia de superfície e análise elementar CHNS.	incluindo 3 réplicas no ponto central foram geradas para cada fração de biomssa. * Variáveis independentes: temperatura (°C), taxa de aquecimento (°C/min) e tempo de residência (min). * Resposta otimizada: rendiento	porosidade dos BCs após a pirólise. * O efeito de interação entre esses parâmetros confirmou a temperatura como sendo o fator que mais afetou nos rendimentos dos BCs. * Verificou-se a ocorrência de reações secundárias dos materiais voláteis resultando em perfis de temperaturas diferentes durante a pirólise realizadas sob as condições ótimas.	preparados a 300°C, 5°C/min e 30 min; ii) 30,69% para a preparação da casca de milho em 300°C, 5°C/min e 33min e; iii) 37,91% para a pirólise das folhas a 300°C, 15°C/min e 30 min.	distintas para cada tipo de matéria-prima dependendo dos teores de celulose, hemicelulose e lignina. * **Contribuição para a grande área**: possibilidade de utilização de uma unidade de pirólise de baixo custo (autopurgante) para explorar o potencial dos resíduos de milho como matéria-prima de pirólise.

3. **Effects of carbonization conditions on the yield and fixed carbon content of biochar from pruned apple tree branches. Autores: YANG *et al*. (2020).**						
Limitações da área	**Objetivos**	**Preparação e caracterização do biocarvão**	**Planejamento experimental e variáveis de otimização**	**Principais resultados**	**Conclusões**	**Comentários**
*** Nenhum estudo até o momento avaliou os efeitos da temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência sobre o rendimento e o teor de carbono fixo do biocarvão.**	* Determinar as condições adequadas de carbonização para a biomassa de podas de galhos de macieira; * Estudar os efeitos de interação entre os fatores operacionais no	* Biomassa de galhos de podas de macieiras foram triturados e peneirados em partículas de 1,40 a 2,38 mm e levados para secar em estufa a 105°C.	* Software: Design Expert, versão não informada. * O planejamento composto central (CCD) foi usado para obter a superfície de resposta	***** Os valores das variáveis pelo experimento de fator único foram: temperatura de 500°C, taxa de aquecimento de 4°C/min e tempo de residência de 120 min.	* As condições de carbonização apropriadas para os resíduos de podas de macieira foram obtidas em 500°C, 4°C/min e 120 min.	* Um experimento de fator único determinou as condições adequadas de temperatura, tempo e taxa de aquecimento para a carbonização da biomassa. Os valores obtidos foram

rendimento e no teor de carbono fixo de forma a controlar e regular a qualidade do processo.	* O biocarvão foi preparado em um reator com o uso de nitrogênio como gás de purga a uma vazão constante de 1L/min. * Não caracterizou o biocarvão produzido.	* Experimento com fator único sobre a carbonização da biomassa foi realizado e os valores utilizados como pontos centrais. * 20 corridas experimentais com seis repetições nos pontos centrais. * Variáveis independentes: temperatura (°C), taxa de aquecimento (°C/min) e tempo de residência (min). * Respostas desejadas: rendimento (%) e teor de carbono fixo (%)	* Experimentos de múltiplos fatores mostraram que a temperatura, a taxa de aquecimento e o tempo de residência tiveram influências significativas nas respostas. * O efeito de interação entre a temperatura e o tempo de residência afetou significativamente as respostas. Os demais efeitos de interação não foram significativos. * Observou-se que o efeito do tempo de residência sobre as respostas foi mais significativo na região de baixa temperatura; e o efeito da temperatura sobre as respostas foi mais significativo na região em que o tempo de residência foi menor.	* A temperatura influenciou negativamente no rendimento e positivamente no teor de carbono fixo. * A taxa de aquecimento influenciou negativamente nas respostas * O tempo de aquecimento reduziu gradativamente o rendimento, enquanto que o teor de carbono fixo aumentou. * Os efeitos de interação entre a temperatura e o tempo de aquecimento foram significativos para as ambas as respostas.	utilizados como pontos centrais em uma CCD. A região investigada no estudo não caracteriza a região de máximo, uma vez que não apresenta um pico característico, como podemos observar nas curvas de superfície de respostas que apresentam formas planas ou ladeiras. *As condições adequadas para a carbonização da biomassa (500°C, 4°C/min e 120 min) não são os valores operacionais para se obter as respostas máximas, mas sim valores aproximados. * **Contribuição para a grande área**: o estudo fornece orientações sobre os efeitos e as interações das condições de pirólise para a produção de biocarvão de resíduos de podas de macieiras.

4. Effects of production conditions on yield and physicochemical properties of biochar produced from rice husk and oil palm empty bunches. Autores: YAVARI *et al*. (2016).						
Limitações da área	**Objetivos**	**Preparação e caracterização do biocarvão**	**Planejamento experimental e variáveis de otimização**	**Principais resultados**	**Conclusões**	**Comentários**
*** Conhecimento limitado sobre o uso da casca de arroz (RH) e cachos de frutos vazios de dendezeiros (EFB) como biomassa para a produção de biocarvão e os efeitos das variáveis de pirólise sobre as propriedades físico-químicas como sorventes.**	* Selecionar propositalmente RH e EFB como matérias-primas precursoras para a preparação de biocarvão; * Otimizar os parâmetros de pirólise usando MSR; * Ajustar as características do biocarvão para aplicações de sorção visando a proteção ambiental contra os riscos de contaminação.	* Biomassas de EFB e RH foram secas em estufa a 80°C por 12 h. Amostras de EFB foram picadas em pedaços de aproximadamente 3 cm. * A pirólise foi realizada em um forno tubular purgado com nitrogênio. * Os biocarvões foram caracterizados quanto ao rendimento, pH, CTC, carbono orgânico total, área de superfície, volume de poros e tamanho de poro.	* Software: Design Expert, versão 6.0.6. * MSR e BBD foram aplicados para otimizar as variáveis de produção e melhorar as propriedades de sorção dos biocarvões. * 17 planejamentos fatoriais para os dois tipos de biomassas com cinco repetições nos pontos centrais. * Variáveis independentes: temperatura (°C), taxa de aquecimento (°C/min) e tempo de retenção (h). * Respostas: rendimento (%), pH, CTC (cmol+/Kg), carbono orgânico total (%), área de superfície (m^2/g), volume de poro (cm^3/g), tamanho de poro (Å).	* Os modelos previstos podem ser usados para determinar as condições ótimas de processamento. * A temperatura de pirólise foi a variável que mais influenciou nas respostas dos dois tipos de BC. * A temperatura influenciou negativamente o rendimento, a CTC e o tamanho de poro e, positivamente o pH, o COT, a área de superfície e o volume de poro do BC de RH. Para o BC de EFB a variável exerceu efeito negativo para o rendimento, CTC, área superficial e volume de poros. * Os valores máximos das respostas foram alcançados em:	* A MSR e o BBD otimizaram com sucesso as variáveis de produção. Os modelos linear e quadrático interpretaram com precisão os dados experimentais. * A temperatura foi o fator que mais influenciou nas propriedades dos biocarvões, enquanto que a taxa de aquecimento teve efeito menos significativo nas suas características. * A área de superfície e volume de poros aumentou significativamente nos biocarvões de RH otimizados (700°C, 3°C/min e 3 h), enquanto que os valores de CTC e COT foram maiores, porém menos	* O trabalho fornece informações relevantes sobre o estudo dos principais efeitos das variáveis de produção sobre o rendimento e as propriedades de sorção do BC. * A ideia em particular permite produzir um BC com boas propriedades de adsorção para, posteriormente, investigar a sua capacidade de sorção para diferentes tipos de contaminantes. Isso permite ganhos expressivos em tempo e custos, uma vez que seriam necessários um grande número de experimentos para avaliar os efeitos das variáveis de pirólise no desempenho de sorção do BC para cada tipo de contaminante, individualmente.

				700°C, 3°C/min e 3 h para o BC de RH e; 493,44°C, 3°C/min e 1 h para o BC de EFB.	expressivos em relação às outras respostas, nos biocarvões de EFB otimizado (493°C, 3°C/min e 1 h).	*** Contribuição para a grande área:** identificação dos efeitos das condições de pirólise que influenciam nas propriedades de sorção do biocarvão de RH e EFB através da otimização das variáveis por MSR.

5. Optimization of biochar preparation from the stem of Eichhornia crassipes using response surface methodology on adsorption of Cd^{2+}. Autores: ZHOU *et al*. (2019).						
Limitações da área	**Objetivos**	**Preparação e caracterização do biocarvão**	**Planejamento experimental e variáveis de otimização**	**Principais resultados**	**Conclusões**	**Comentários**
*** A necessidade de um estudo sobre os efeitos de interação entre as condições de preparação do biocarvão para melhorar seu desempenho de adsorção.** **Até o momento, nenhum estudo relatou a preparação de Eichhornia crassipes (conhecida popularmente como aguapé) em condições desejadas para a**	* Obter as melhores condições de preparação – temperatura de aquecimento, taxa de aquecimento e tempo de aquecimento – do biocarvão de caule de Eichhornia crassipes (ECSBC); * MSR para investigar a interação entre as condições de preparação sob a taxa de remoção e a capacidade de	* Amostras da biomassa foram lavadas com água ultrapura. Em seguida, separou-se os caules, folhas e raízes. Os caules escolhidos foram triturados em partículas de 1 a 3 mm e secos em estufa a 105°C por 24 horas; * Produção em forno mufla utilizando um cadinho com tampa envolto por um filme	* Software: Design Expert, versão10.0 e OringinPro 2017; * A MSR foi empregada para prever as condições ótimas de preparação e a interação entre as variáveis de produção através do modelo de regressão; * As condições de produção foram otimizadas usando um planejamento Box-	* Os resultados dos experimentos de fator único escolhidos para serem os valores médios do tempo de residência, temperatura de aquecimento e taxa de aquecimento para a otimização dos planejamentos experimentais foram 2h, 400°C e 15°C/min, respectivamente.	* A MSR revelou que a temperatura é o fator que exercer maior influência sobre as propriedades adsortivas do biocarvão de Eichhornia crassipes (ECSBC). * As condições de preparação ótimas encontradas foram: temperatura de 393°C, tempo de aquecimento de 2,42 h	* O presente estudo traz todo o procedimento de preparação de um BC para sua aplicação na remoção de cádmio. A otimização do BC com melhor desempenho de adsorção foi possível aplicando-se a MSR. A princípio, os autores realizaram um experimento de fator único envolvendo as principais variáveis do processo para

adsorção de metais pesados utilizando um método de otimização.	adsorção de Cd^{2+} pelo ECSBC;	de estanho para isolar o oxigênio; * Caracterização do biocarvão otimizado quanto a morfologia de superfície e composição elementar; área superficial e porosidade; grupos funcionais de superfície e características estruturais.	Behnken (BBD) com 17 planejamentos fatoriais e cinco repetições nos pontos centrais. * Variáveis independentes: temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência; * Respostas investigadas: taxa de remoção e capacidade de adsorção; * Os valores centrais das três condições de preparação foram obtidos por experimento de fator único para estudar o efeito destes fatores na propriedade de adsorção do ECSBC.	* Os resultados da ANOVA indicaram que o modelo de regressão cúbico ajustou melhor os dados experimentais. Os efeitos dos três fatores foram significativos e influenciaram no desempenho de adsorção do BC da seguinte maneira: temperatura de aquecimento (x_1) > taxa de aquecimento (x_2) > tempo de aquecimento (x_3). Os efeitos de interação dos fatores também influenciaram nas respostas na ordem $x_1x_2 > x_2x_3 > x_1x_3$. * A combinação ótima dos três fatores sobre o desempenho de adsorção do ECSBC para cádmio foram de 392,997°C, 2,424 h e 15,559°C/min. * A adsorção de cádmio pelo BC otimizado está relacionada principalmente com a sua estrutura de	e taxa de aquecimento de 15,56°C/min. * Nas condições ótimas os valores experimentais de 80,70% e 20,175 mg/g para a taxa de remoção e capacidade de remoção de cádmio, respectivamente, ficaram de acordo com os preditos pelo modelo de 85,2724% e 21,168 mg/g, respectivamente. *Os mecanismos do biocarvão otimizado (OECSBC) responsáveis pela adsorção de cádmio foram principalmente a reação de troca de íons, precipitação, complexação e grupos funcionais de superfície. * A MSR pode otimizar as condições de preparação do ECSBC. * O ECSBC otimizado teve uma capacidade de adsorção de cádmio,	identificar os valores ótimos para serem usados como pontos centrais no planejamento de otimização experimental. A otimização do processo foi bem sucedida e a região de máximo foi encontrada, uma vez que as curvas de superfície e os gráficos de contorno mostram claramente um pico e um ponto de máximo. *** Contribuição para a grande área:** a MSR pode ser aplicada para otimizar as condições de preparação de biocarvão com propriedades de adsorção, destacando-se como um biossorvente de baixo custo para a remoção de cádmio de soluções aquosas.

				superfície, grupos funcionais de superfície e os componentes minerais presentes na sua composição.	podendo ser um adsorvente de baixo custo com potencial para a remoção de cádmio.	

6. Optimization of preparation conditions for biochar derived from water hyacinth (eichhornia crassipes) by using response surface methodology and its application in Pb^{2+} removal. Autores: ZHOU *et al.* (2020).						
Limitações da área	**Objetivos**	**Preparação e caracterização do biocarvão**	**Planejamento experimental e variáveis de otimização**	**Principais resultados**	**Conclusões**	**Comentários**
*** Diversos estudos mostraram que a temperatura, a taxa de aquecimento e o tempo de residência são os três fatores mais importantes nas condições de preparação do biocarvão de pirólise e investigaram a influência desses fatores na capacidade de adsorção do BC. Porém, raramente consideraram a influência da interação entre os fatores.**	* Obter as condições ideais de preparação do biocarvão de aguapé com a remoção de chumbo (Pb^{2+}); * Investigar as condições de preparação e as interações entre os parâmetros de preparação; * Caracterizar o biocarvão e investigar o equilíbrio e os mecanismos de adsorção.	* Amostras da biomassa foram lavadas com água ultrapura. Em seguida, foram separados os caules, folhas e raízes. Os caules escolhidos foram triturados em partículas de 1 a 3 mm e secos em estufa a 105°C por 24 horas; * Produção em forno mufla utilizando um copo de cadinho com tampa envolto por um filme de estanho para isolar o oxigênio; * Caracterização do biocarvão otimizado quanto a morfologia de	* Software: Design Expert, versão 10.0; * A MSR foi empregada para prever as condições ótimas de preparação e a interação entre as variáveis de produção através do modelo de regressão; * As condições de produção foram otimizadas usando um planejamento BBD com 17 planejamentos fatoriais e cinco repetições nos pontos centrais.	* Os efeitos principais significativos do modelo de regressão quadrático foram: tempo de residência e temperatura. * A influência de cada fator sobre o desempenho de adsorção foram: temperatura > tempo de residência > taxa de aquecimento. * O efeito de interação entre o tempo e a temperatura de aquecimento foi significativo e a influência dos termos de interação sobre a	* A temperatura teve a maior influência sobre o desempenho de adsorção do biocarvão e o tempo de aquecimento teve uma influência menor. * A ordem dos efeitos de interação sobre a adsorção de Pb^{2+} do biocarvão é: tempo e temperatura > temperatura e taxa de aquecimento > tempo e taxa de aquecimento. * As condições ótimas de preparação do biocarvão adsorvido com Pb^{2+} foram:	* O estudo destaca a importância das condições de preparação do BC e do tipo de matéria-prima para melhorar o desempenho de adsorção do BC. Ao comparar o BC produzido sob as condições ótimas com outros tipos de BC para adsorção de Pb^{2+}, notaram que, o BC otimizado apresentou maior capacidade de adsorção de chumbo em relação aos encontrados na literatura. Os autores relatam que a capacidade de

superfície e composição elementar; área superficial e porosidade; grupos funcionais de superfície e características estruturais.	* Variáveis independentes: temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência; * Resposta investigada: capacidade de adsorção; ***** Os valores centrais das três condições de preparação foram obtidos por experimento de fator único.	resposta foram: tempo e temperatura > temperatura e taxa de aquecimento > tempo e taxa de aquecimento. * O experimento realizado sob as condições de combinações ótimas (tempo de 2,65h; temperatura de 433°C e taxa de aquecimento de 19,96°C/min) mostrou que o modelo pode prever a resposta com grande precisão. O desvio entre os valores experimentais e os previstos pelo modelo foram de 0,02% e o erro entre eles foi muito pequeno. * Os principais mecanismos de adsorção de Pb^{2+} pelo BC incluem: precipitação, adsorção eletrostática, adsorção física de superfície, troca de íons e complexação dos grupos funcionais.	temperatura de 433°C, tempo de 2,65 h e taxa de aquecimento de 19,96°C/min. * O valor real da capacidade de adsorção de Pb^{2+} pelo biocarvão otimizado foi de 24,94 mg/g e o valor previsto pelo modelo foi de 24,95, um erro de somente 0,02%. * Os principais mecanismos de adsorção de Pb^{2+} do biocarvão melhorado, incluem: precipitação, troca iônica, adsorção física de superfície e complexação.	adsorção do BC otimizado foi inferior apenas ao BC modificado com $KMnO_4$, porém esse tipo de processo é mais complicado e custoso. O uso da MSR como método para otimizar as condições de preparação do BC para melhorar o seu desempenho de adsorção é possível e foi discutido ao longo do trabalho. *** Contribuição para a grande área**: melhor entendimento dos efeitos de interação entre as condições de preparação do biocarvão e o desempenho de adsorção de chumbo, possibilitando relacionar os efeitos com as propriedades e os mecanismos do biocarvão responsáveis pela adsorção de Pb^{2+}.

7. Optimization of pyrolysis conditions for char production from rice husks and its characterization as a precursor for production of activated carbono. Autores: MENYA *et al*. (2020).						
Limitações da área	**Objetivos**	**Preparação e caracterização do biocarvão**	**Planejamento experimental e variáveis de otimização**	**Principais resultados**	**Conclusões**	**Comentários**
*** Os estudos de otimização das condições de pirólise por MSR ainda não utilizaram a casca de arroz como matéria-prima visando à preparação de biocarvão com máximo rendimento, máximo teor de carbono fixo e mínimo teor de cinzas.**	* Otimizar as condições de pirólise para a produção de biocarvão com máximo rendimento e teor de carbono fixo e mínimo teor de cinzas; * Obter biocarvão com elevada área superficial; * Caracterizar o biocarvão otimizado como potencial precursor para a produção de carvão ativado.	* A biomassa de casca de arroz foi obtida a uma umidade de 13 a 14% (base úmida) e, em seguida, triturada em frações granulométricas de 250 µm. * O biocarvão foi produzido em um analisador termogravimétrico, utilizando amostras de 1 a 15 mg (granulometria de 250 µm) e vazão de gás nitrogênio (60 mL/min). * O biocarvão otimizado foi caracterizado quanto à sua composição elementar, área de superfície, comportamento térmico e grupos funcionais de superfície.	* Software: Design Expert, versão 11. * Os parâmetros de produção foram otimizados usando a MSR e CCD. * 20 corridas experimentais foram planejadas juntamente com seis repetições no ponto central, de acordo com a equação: $N = 2^n + 2n + n_c$; onde N é o n° total de experimentos; n é o n° das variáveis de processo e n_c é o n° de réplicas no ponto central. * Variáveis independentes: temperatura (°C), taxa de aquecimento (°C/min) e tempo de aquecimento (min). * Respostas otimizadas: rendimento (%), teor	* Os modelos quadráticos ajustados para o rendimento, teor de carbono fixo e teor de cinzas foram significativos e ajustaram bem os dados experimentais. * As análises das superfícies de respostas dos modelos desenvolvidos mostraram que: i) o maior rendimento do carvão pode ser obtido em temperaturas relativamente baixas e curtos períodos de aquecimento isotérmico; ii) maior teor de carbono fixo pode ser obtido em temperaturas mais elevadas e curtos períodos de aquecimento e; iii) o menor teor de cinzas do carvão pode ser obtido em temperaturas mais	* A temperatura exerceu maior influência sobre o rendimento, carbono fixo e teor de cinzas do biocarvão, seguido pelo tempo de aquecimento e, por último, pela taxa de aquecimento. * As condições ótimas encontradas foram de 406°C, 10°C/min e 60 min que resultaram no rendimento, carbono fixo e teor de cinzas de 35,26, 55,39 e 35,01%, respectivamente. * Os resultados foram semelhantes aos obtidos por pirólise de casca de arroz em um forno tubular relativamente maior, operado em condições similares, o que sugere a utilização dos resultados de	* A otimização do carvão de casca de arroz por MSR foi realizada através de experimentos realizados em uma unidade termogravimétrica. Sendo assim, os modelos obtidos poderiam não ser adequados para aplicações em reatores de pirólise maiores. Entretanto, os autores verificaram essa limitação realizando experimentos de pirólise em um reator empregando-se as condições ótimas. O rendimento, teor de carbono fixo e teor de cinzas foram muito próximos aos resultados obtidos pela pirólise realizada em uma unidade termogravimétrica. Isso sugere que a unidade

	de carbono fixo (%) e teor de cinzas (%).	baixas e curtos períodos de aquecimento isotérmico. * O carvão obtido sob as condições ótimas resultou em alto rendimento e teor de carbono fixo de 35,26%, e 60,35%, respectivamente, e um elevado teor de cinzas de 55,39%. * A maior desvolatilização do carvão ocorreu nas condições ótimas. A formação de carvão mais poroso pode ser realizada em temperaturas superiores a 400°C. * Os principais grupos de superfície identificados foram -OH, C-H, C=O, C=C e O-Si-O.	otimização obtidos em fornos tubulares.	termogravimétrica pode ser utilizada para o desenvolvimento de modelos de otimização para a produção de BC em escala laboratorial. *** Contribuição para a grande área**: a utilização das condições ótimas de produção encontradas na preparação do biocarvão para a produção de carvão ativado em um reator de pirólise relativamente maior, sob condições similares.

8. Optimizing slow pyrolysis of banana peels wastes using response surface methodology. Autor: OMULO *et al*. (2019).						
Limitações da área	**Objetivos**	**Preparação e caracterização do biocarvão**	**Planejamento experimental e variáveis de otimização**	**Principais resultados**	**Conclusões**	**Comentários**
*** A subutilização dos resíduos gerados pela cultura de banana não agrega valor aos resíduos e contribui para a poluição ambiental e degradação dos solos.**	* Otimizar as condições de pirólise lenta dos resíduos de casca de banana usando MSR. * Investigar as condições ideais de preparação e os efeitos de interação entre a temperatura, massa da amostra e tempo de residência sobre os rendimentos do vinagre, alcatrão e biocarvão.	* As biomassas de casca de banana foram costadas em pedaços menores, lavadas e secas em estufa a 100°C por 24 horas até um teor de umidade de 5 a 6%. * O biocarvão foi produzido em um reator utilizando amostras entre 200 a 800 gramas sem a utilização de gás nitrogênio como gás de purga. * O biocarvão produzido não foi caracterizado.	* Software: Minitab 16, versão 16.1.1.0. * A MSR e o CCD foram utilizados para otimizar as condições de preparação para obter um rendimento ótimo do biocarvão. * O planejamento composto central com fatorial completo em estrela foi desenvolvido. Cada fator foi variado em cinco níveis: nível mais alto (+), nível mais baixo (-), ponto central (0) e pontos extremos (± α), correspondendo a ± 1, 633. * Variáveis independentes: temperatura (°C), massa da amostra (g) e tempo de residência (min).	* O rendimento do BC (25,87%) foi superior aos de vinagre (16,62%) e alcatrão (23,34%) para todas as corridas experimentais devido à utilização do sistema de pirólise lenta. * A temperatura de aquecimento e a quantidade de biomassa alimentada no reator tiveram influências significativas sobre o rendimento do BC em relação ao tempo de residência. * O rendimento do biocarvão produzido sob as condições ótimas (585,9°C, 989,9g e 104,2 min) foi de 30,10 ± 0,62% e foi muito próximo do valor previsto pelo modelo que foi de 29,23%.	* O CCD foi utilizado com sucesso na verificação da correlação entre as variáveis experimentais (temperatura, massa da amostra e tempo) e a resposta (rendimento do biocarvão, vinagre, alcatrão). * Os modelos de regressão previram adequadamente os rendimentos dos produtos de pirólise dos resíduos de bananas. * As proporções das respostas foram em média altas com 25,87% para o biocarvão, 23,34% para o alcatrão e 16,62% para o vinagre.	* O estudo desenvolve modelos de otimização para a maximização dos rendimentos dos produtos de pirólise tais como alcatrão, vinagre e biocarvão usando o método de solução global das combinações das variáveis ótimas. Os efeitos dos fatores principais e de interação agrega mais informações sobre suas influencias no rendimento do BC. *** Contribuição para a grande área:** estudo de otimização dos rendimentos dos produtos de pirólise utilizando um novo tipo de biomassa com matéria-prima, estabelecendo uma base de conhecimento para trabalhos semelhantes no futuro.

* Resposta otimizada: rendimento (%).

9. Removal of zinc from aqueous solution by optimized oil palm empty fruit bunches biochar as low cost adsorbent. Autores: ZAMANI *et al*. (2017).						
Limitações da área	**Objetivos**	**Preparação e caracterização do biocarvão**	**Planejamento experimental e variáveis de otimização**	**Principais resultados**	**Conclusões**	**Comentários**
*** A utilização da MSR para otimizar as condições de preparação do biocarvão ainda é muito rara na literatura. Poucos estudos anteriores focaram no uso da técnica para determinar o efeito de diferentes parâmetros durante a produção de adsorvente e experimentos de adsorção em batelada na remoção de contaminantes perigosos.** *** Nenhum estudo focou na produção otimizada do biocarvão de EFB.**	* Produzir biocarvão a partir de cachos de frutos de dendezeiros (OPEFB) e otimizar as condições de preparação usando um CCD para o rendimento e capacidade de adsorção de zinco. * Investigar a influência da temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência nas respostas.	* Amostras da biomassa foram secas em estufa a 105°C por 24 horas e depois trituradas (2nm). * A pirólise foi realizada em um reator vertical utilizando nitrogênio como gás de purga. * O biocarvão otimizado foi caracterizado quanto à estrutura de superfície; área superficial e volume de poros.	* Software: Design Expert, versão 7. * A MSR e o CCD foram utilizados para ajustar o modelo e otimizar as condições ótimas de operação. * 20 planejamentos fatoriais e seis repetições nos pontos centrais foram realizados de acordo com a equação: $N = 2^n + 2n + n_c$. * Variáveis independentes: temperatura (°C), taxa de aquecimento (°C/min), e tempo de residência (min). *Respostas desejadas: rendimento e	* Os termos significativos do modelo quadrático para o rendimento foram: temperatura, taxa de aquecimento, tempo de residência o efeito de segunda ordem da temperatura. *Os termos significativos do modelo quadrático para a capacidade de adsorção foram: temperatura, taxa de aquecimento, tempo de residência e os efeitos de segunda ordem entre as três variáveis. * Os efeitos de interações entre as variáveis não foram	* Verificou-se através das análises das superfícies de respostas obtidas que a temperatura teve influência mais significativa sobre as respostas. * O biocarvão otimizado foi produzido em temperatura de 615°C, taxa de aquecimento de 8°C/min e tempo de residência de 128 min, demostrando uma capacidade de adsorção de zinco de 15,18 mg/g e rendimento de 25,49%. * O biocarvão preparado sob as condições ótimas	***** O estudo investiga o uso da MSR para otimizar a capacidade de adsorção de zinco e o rendimento do BC de OPEFB. A otimização visando as condições ótimas dos parâmetros de produção é necessária, uma vez que um alto rendimento na produção de biossorventes juntamente com uma elevada capacidade de adsorção determinam a sua qualidade e são desejáveis do ponto de vista econômico. No entanto, a otimização é difícil devido à interferência antagônica dos fatores nas respostas, o que significa que

	capacidade de adsorção do biocarvão.	significativos para nenhuma resposta. * O BC ótimo apresentou elevada área de superfície BET, área de superfície microporosa, volume microporoso e mesoporoso, indicando o desenvolvimento de poros.	resultaram em área de superfície específica de 421,26 m^2/g e volume de poro total de 0,15 cm^3/g.	enquanto a capacidade de adsorção do BC aumenta, o rendimento diminui e vice versa. Por isso, a importância de encontrar as combinações das condições de produção ideais para a maximização das duas respostas. A MSR mostrou-se adequada para esse propósito, conduzindo à produção de um biossorventes com alta capacidade em adsorver zinco e com bom rendimento. *** Contribuição para a grande área:** a possibilidade de sintetizar um novo adsorvente de baixo custo por pirólise usando CCD e MSR a partir de cachos de frutos vazios de dendezeiros (OPEFB) como matéria-prima para a remoção de zinco de soluções aquosas.

10. Sorption properties optimization of agricultural wastes-derived biochars using response surface methodology. Autores: YAVARI *et al.* (2017).						
Limitações da área	**Objetivos**	**Preparação e caracterização do biocarvão**	**Planejamento experimental e variáveis de otimização**	**Principais resultados**	**Conclusões**	**Comentários**
*** Embora estudos anteriores tenham investigado o potencial do BC de resíduos agrícolas como sorventes eficientes na remoção de contaminantes, ainda há um conhecimento muito limitado sobre os efeitos das variáveis de síntese nas propriedades de sorção.**	* Otimizar os parâmetros de pirólise visando ajustar as características dos biocarvãos de cacho de frutos vazio de dendezeiros (EFB) e casca de arroz (RH) para aplicação de sorção utilizando MSR. * Avaliar os desempenhos dos biocarvãos na sorção do herbicida imidazolinona no ambiente.	* A biomassa de EFB foi picada em tamanhos menores (< 3cm). * As biomassas foram pirolisadas separadamente em um forno tubular purgado com nitrogênio. * Os biocarvões foram caracterizados pelo conteúdo de carbono orgânico total (%); a CTC; área superficial e volume de poros.	* Software: Design Expert, versão 6.0.6. * A MSR e o modelo BBD foram aplicados para otimizar as variáveis de produção efetiva sobre as propriedades de sorção em três níveis. * 17 planejamentos fatoriais para os dois tipos de biomassas com cinco repetições nos pontos centrais. * Variáveis independentes: temperatura (°C); taxa de aquecimento (°C/min) e tempo de residência (h). * Respostas avaliadas: carbono orgânico total (%); CTC (cmol+/Kg); área de superfície (m^2/g) e volume de poros (cm^3/g).	* Os valores de CTC dos BCs de RH e EFB foram inversamente correlacionados com a temperatura de pirólise e a taxa de aquecimento, enquanto que o tempo de residência não teve impacto significativo sobre a resposta. * A temperatura exerceu maior influência sobre a resposta do que a taxa de aquecimento. * A área superficial do BC de RH teve influência positiva da temperatura e do tempo de residência, enquanto que a taxa de aquecimento não teve influência significativa. * A temperatura e a taxa de aquecimento tiveram efeitos antagônicos sobre a	* A temperatura foi o fator determinante mais significativo nas propriedades dos biocarvões. * A taxa de aquecimento teve um pequeno impacto sobre as características dos biocarvões, afetando inversamente os valores de carbono orgânico total (COT) e CTC. * O tempo de residência teve impacto mais significativo nos biocarvões de RH * Temperatura elevada e longo tempo de residência foram requeridos para maximizar as propriedades de sorção do biocarvão de RH.	* O estudo prepara BC com melhores propriedades de sorção utilizando MSR para otimizar as condições de síntese e maximizar a área superficial e CTC. Os biocarvões produzidos sob as condições ótimas foram investigados quanto aos seus potenciais na sorção de um herbicida em um solo contaminado. O solo misturado com os biocarvões apresentaram maior capacidade de sorção em relação ao solo natural. Isso possibilita o desenvolvimento de BC com boas propriedades de sorção através da combinação ótima das variáveis de produção sem a necessidade de técnicas de ativação e

resposta e o tempo de residência influenciou positivamente sobre o BC de EFB.

* O COT dos BCS de RH e EFB foram controlados por todas as variáveis de síntese. A temperatura foi o fator mais efetivo sobre a resposta.

* Nas condições ótimas, os maiores valores de COT de 63,92% e CTC de 72,454 cmol(+)/Kg foram observados no BC de EFB, enquanto que uma elevada área superficial de 215,624 m^2/g e volume de poros de 0,12 cm^3/g foram encontrados no BC de RH.

* O solo modificado com BC otimizado aumentou a capacidade de sorção do solo.

* O BC de EFB otimizado apresentou maior afinidade para imazapic do que o BC de RH.

* Os valores de COT e CTC foram superiores no biocarvão de EFB, enquanto que a área de superfície e o volume de poros apresentou maior expansão no biocarvão de RH.

* O biocarvão de EFB mostrou maior capacidade de remoção de herbicida no solo devido aos maiores valores de CTC e funcionalidade efetiva na sorção de compostos polares.

inúmeros ensaios experimentais.

* **Contribuição para a grande área**: o estudo mostra que os biocarvões otimizados de EFB e RH tem potencial para remover o imidazolinona do solo. Esse potencial pode ser aperfeiçoado através da avaliação de outras variáveis de síntese sobre as suas características na remoção de diferentes contaminantes no ambiente ou por meio de processos de ativação.

11. Synthesis optimization of oil palm empty fruit bunch and rice husk biochars for removal of imazapic and imazapyr herbicides. Autores: YAVARI *et al*. (2017).						
Limitações da área	**Objetivos**	**Preparação e caracterização do biocarvão**	**Planejamento experimental e variáveis de otimização**	**Principais resultados**	**Conclusões**	**Comentários**
*** Há um conhecimento limitado sobre a aplicação do biocarvão na remoção de imidazolinona do solo. Em trabalhos anteriores os autores avaliaram os efeitos das variáveis de produção nas propriedades de sorção dos biocarvãos de EFB e RH. Os resultados levaram os autores a realizar o presente estudo.**	* Avaliar a otimização das variáveis de pirólise (temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência) para maximizar a eficiência dos biocarvões de EFB e RH na remoção de herbicidas imazapic e imazapyr.	* A biomassa de EFB foram picadas em pedaços menores (~ 3 cm). Em seguida, EFB e RH foram secas em estufa a 80°C por 12 horas; * A pirólise foi realizada em um forno de tubo purgado com nitrogênio; * O biocarvão otimizado foi caracterizado quanto à composição elementar, CTC, pH, área de superfície específica, volume de poros total e grupos de superfície.	* Software: Design Expert, versão 6.0.6; *A MSR foi utilizada na condução do planejamento experimental estatístico, análise de variância (ANOVA) e modelagem e otimização do processo. O BBD avaliou os impactos combinados das variáveis independentes nas respostas. * 17 planejamentos fatoriais para os dois tipos de biomassas com cinco repetições nos pontos centrais. * Variáveis independentes: temperatura (°C); taxa de aquecimento	* Todos os fatores influenciaram negativamente na resposta do BC de EFB para ambos os herbicidas e as regiões ótimas nas superfícies de respostas ocorreram em torno de 300°C, taxa de aquecimento de 3°C/min e tempo de residência de 1 h. * A influência da temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência sobre a capacidade do BC de RH na sorção de imazapic foi similar ao do BC de EFB. Entretanto, para a sorção de imazapyr, a taxa de aquecimento e o tempo de retenção exerceram efeitos positivos. As regiões ótimas para esta	* O modelo quadrático descreveu muito bem os dados experimentais para todas as respostas. * Baixa temperatura (300°C) e taxa de aquecimento (3°C/min) resultaram no aumento da capacidade de sorção para os dois tipos de herbicidas, relacionado ao aumento da funcionalidade de superfície efetiva na estabilização de químicos polares. * Um menor tempo de residência (1 hora) foi desejado para maximizar o potencial de sorção do biocarvão de EFB, enquanto que o biocarvão de RH	* O estudo mostrou que os BC's produzidos nas condições ótimas para a sorção dos herbicidas foi afetado pela temperatura de pirólise. Foi observado que o desempenho de sorção dos contaminantes orgânicos polares aumentou para os BC's produzidos em baixas temperaturas. O melhor desempenho em baixas temperaturas foi atribuído à presença de grupos oxigenados nas superfícies dos BC's. Diante disso, a composição química do BC, bem como os grupos químicos de superfície são as principais

	(°C/min) e tempo de retenção (h). * Respostas: capacidade de adsorção dos herbicidas imazapic e imazapyr.	resposta foram: temperatura de 300°c, taxa de aquecimento de 3°C/min e tempo de 3 h. * Nas condições ótimas de processo, a capacidade de sorção do BC de EFB foi de 4,497 e 6,382 mg/Kg para imazapic e imazapyr, respectivamente. Para o BC de RH, a capacidade de sorção dos herbicidas imazapic e imazapyr foram de 4,385 e 4,742, respectivamente. * Os principais grupos de superfície identificados foram: alifáticos C-O-C, álcool -OH, fenólico -OH, CO-, hidroxilas polares -OH e C-O=C.	apresentou tempos maiores (3 horas). * Os herbicidas tiveram maiores afinidades com o biocarvão de EFB em virtude da sua composição química e grupos funcionais ativos de superfície.	propriedades do BC responsáveis pela sorção de moléculas orgânicas polares. Logo, é importante conhecer o tipo de contaminante a ser tratado a fim de ajustar as propriedades do BC para melhorar o seu desempenho de sorção. * **Contribuição para a grande área**: o estudo trouxe informações relevantes de como a composição química do BC interfere no desempenho de sorção, mostrando que o tipo de matéria-prima exerce influência relevante na capacidade de sorção do BC devido a afinidade do contaminante com a sua superfície, bem como do ajuste das condições ótimas de pirólise.

12. Characterization and process optimization of biochar produced using novel biomass, waste pomegranate peel: a responsse surface methodology. Autores: SIDDIQUI *et al*. (2019).						
Limitações da área	**Objetivos**	**Preparação e caracterização do biocarvão**	**Planejamento experimental e variáveis de otimização**	**Principais resultados**	**Conclusões**	**Comentários**
*** Até o momento nenhum estudo propôs o uso da casca de romã como matéria-prima de pirólise.**	* Otimizar os parâmetros do processo de pirólise da casca de romã (WWP) para a produção de biocarvão otimizado (OB) usando MSR; * Estudar a interrelação e a significância das variáveis sobre o rendimento do biocarvão.	* A biomassa de casca de romã foi lavada, seca em estufa, triturada e peneirada em granulometrias de 1, 2 e 3 mm. * O biocarvão foi preparado, colocando-se 10 mg de material em um cadinho em um analisador termogravimétrico com atmosfera de nitrogênio (60 mL/min). * Caracterização do biocarvão otimizado através da morfologia de superfície, grupos funcionais, estabilidade térmica, poder calorífico e composição elementar (C, H e O). * A composição elementar foi obtida através da fórmula de Nhuchhen,	* Utilização da MSR e do CCD para otimização da preparação do biocarvão. * 20 corridas experimentais foram planejadas juntamente com seis repetições no ponto central, de acordo com a equação: $N = 2^n + 2n + n$. * Variáveis independentes: temperatura (°C), tempo (min) e granulometria (mm). * Resposta otimizada: rendimento (%)	* A temperatura foi o parâmetro do processo que teve maior efeito sobre o rendimento do BC, seguido pelo tempo de residência e, por último, a granulometria da biomassa. * As curvas de superfícies de respostas mostraram que baixa temperatura e baixo tempo de reação resultariam em maior rendimento de BC. Efeito semelhante sobre a resposta foi observado na interação entre a temperatura e a granulometria da biomassa. * O efeito de interação entre o tempo de processo e a granulometria mostrou que o maior	* Maior rendimento (54,9%) do biocarvão otimizado de WWP (OB) foi obtido através das condições ideias de temperatura (300°C), tempo de residência (20 min) e granulometria (3mm). * A temperatura foi o fator que mais influenciou na produção de OB. * A granulometria e o tempo de residência foram os fatores menos importantes para a produção de OB. * O biocarvão de pirólise apresentou maior composição de carbono e menor quantidade de substâncias voláteis e oxigênio em relação à biomassa original.	***** Neste trabalho, um novo tipo de biomassa é utilizado para a produção de BC para sua utilização como biocombustível. No entanto, as condições de pirólise foram otimizadas por MSR visando maximizar o rendimento do processo. Para isso, a granulometria da biomassa, juntamente com o tempo e a temperatura do processo foram investigados e seus efeitos analisados. A análise da influência de um novo parâmetro sobre o rendimento do BC aumenta o conhecimento técnico e teórico sobre o processo de pirólise. Entender como a granulometria interfere no comportamento do processo pode auxiliar

amplamente usada no cálculo da composição elementar de biocarvão com grande precisão.

rendimento foi obtido para um menor tempo e um maior valor de granulometria.

* Análises aproximadas demostraram que o teor de carbono fixo aumentou após a conversão térmica da biomassa de 25,3 para 52,68%. Tendência semelhante foi observada para o teor de cinzas que aumentou de 3,17 para 6,34%. Os teores de umidade e de substancias voláteis apresentaram reduções significativas.

* Grupos CH_4, C_2H_6 e C_2H_4 e hidrocarbonetos menores foram removidos do OB como resultado da quebra dos grupos funcionais -C-H. A presença de C=O, C=C para anel aromático, dobra de hidroxila e grupos carboxílicos também foram observados.

novas pesquisas sobre a necessidade de um pré-tratamento da matéria-prima ou não antes de ser convertida termicamente. Além disso, o estudo traz metodologias interessantes sobre o cálculo da composição elementar tanto da biomassa quanto do BC através de suas respectivas análises aproximadas.

*** Contribuição para a grande área:** o estudo traz mais informações sobre a otimização da produção de biocarvão de pirólise usando um novo tipo de matéria-prima e seu potencial de aplicação energético, ambiental e agrícola.

13. Optimization of activated carbon preparation from cassava stem using response surface methodology on surface area and yield. Autores: SULAIMAN *et al*. (2018).						
Limitações da área	**Objetivos**	**Preparação e caracterização do biocarvão**	**Planejamento experimental e variáveis de otimização**	**Principais resultados**	**Conclusões**	**Comentários**
*** Anteriormente a produção de carvão ativado focava apenas na utilização da casca de mandioca como matéria-prima, negligenciando a utilização do caule como material precursor. As propriedades do caule de mandioca ainda não foram extensivamente estudadas para sua aplicação como adsorvente.**	* Produzir carvão ativado derivado de caule de mandioca com boas características para ser utilizado como adsorvente, com o auxílio da MSR.	* A biomassa de caule de mandioca foi cortada em pedaços de 1 a 2cm e secas em estufa a 100°C até atingir umidade constante. Em seguida, as amostras foram trituradas em pedaços inferiores a 1mm e peneiradas. * O carvão ativado foi preparado a partir de 30 g da biomassa colocadas em um reator de grafite, fechado com tampa e aquecido a 300°C por 30 min, conhecida como etapa de autoativação. Após a autoativação, continuou-se o processo na presença dos gases queimados para temperaturas de 450 a 900°C por	* Software: Design Expert, versão 6.0.6. * As variáveis foram estudadas usando um planejamento padrão da MSR denominado de D-optimal que minimiza a variância máxima das respostas preditas para o modelo de superfície de resposta. * Realizou-se 12 corridas experimentais com apenas um ponto central. * Variáveis independentes: tempo de ativação (min) e temperatura de ativação (°C). * Respostas desejadas: área de superfície (m^2/g) e rendimento (%).	* O gráfico de superfície dos efeitos de interação entre a temperatura e o tempo de ativação sobre o carvão ativado preparado mostrou que a área superficial aumenta em alta temperatura e longo tempo de ativação, enquanto que o rendimento diminui nessas condições. * As curvas de superfície mostraram que a maior área de superfície do carvão ativado pode ser obtida na temperatura de 675°C e tempo de ativação de 150 min. Essa temperatura foi diferente da temperatura encontrada experimentalmente que foi de 900°C.	* As condições ótimas encontradas para a produção de carvão ativado a partir do caule de mandioca foram de 787°C e 146 min. * A temperatura teve maior impacto sobre a área de superfície e rendimento do carvão de pirólise. * O aumento da área superficial do carvão teve maior contribuição dos microporos do que mesoporos e houve redução no número dos grupos funcionais de superfície devido à destruição de algumas ligações intermoleculares. * O índice de cristalinidade do	***** O estudo fornece o resultado de preparação de carvão ativado por um processo denominado de autoativação que consiste na carbonização e ativação do material em uma única etapa. O carvão ativado resultante do processo otimizado apresentou elevada área superficial formada, principalmente, por microporos. A microporosidade é destacada pelos autores como a principal propriedade responsável pelo aumento da área superficial e do volume de poros do carvão ativado. No entanto, temperaturas elevadas podem ocasionar o

período de 20 a 150 min.

* O carvão ativado foi caracterizado quanto à área de superfície, morfologia e composição elementar, grupos funcionais de superfície e pH.

Quanto ao maior rendimento, este pode ser alcançado em temperatura de 450°C e um curto tempo de ativação de 20 min.

* O carvão ativado apresentou elevada área superficial BET de 674,402 m^2/g, onde 594,56 m^2/g era correspondente a área superficial dos microporos e 79,845 m^2/g referente à área superficial dos mesoporos.

* A imagem MEV do carvão ativado mostrou uma superfície com diversas rachaduras e poros, diferentemente da superfície lisa e com fibras intactas da biomassa original.

* Análise elementar do caule de mandioca ativado revelou que este era constituído principalmente de oxigênio (70,97%) e carbono (26,26%). As cinzas eram formadas especialmente por carvão ativado aumentou de 21,1% para 43,3% resultante da degradação dos constituintes amorfos da biomassa (hemicelulose e lignina).

afinamento da estrutura da parede celular durante a liberação dos voláteis presentes na parte interna das partículas e, consequentemente, a fusão de microporos adjacentes formando os mesoporos. O resultado da formação de mesoporos na superfície resulta na diminuição da área superficial do carvão ativado. Outro aspecto importante do estudo é referente ao cálculo do pH no ponto de carga zero, o qual apresentou pH alcalino em virtude da presença de metais alcalinos terrosos na superfície do carvão ativado. Esses metais eram constituintes das cinzas e foram resultados da elevação da temperatura do processo. O valor do pH no ponto de carga zero determina a funcionalidade do carvão em adsorver cátions ou ânions e por isso é uma propriedade muito importante que deve

cálcio, magnésio e potássio.

* Os principais grupos funcionais de superfície identificados no carvão ativado foram: O-H da hidroxila, vibração de alongamento C-C, curvatura N-H e alongamento C-O de álcoois.

* Análise XRD relevou a redução da estrutura amorfa da matéria-prima. O índice de cristalinidade passou de 21,1% para 43,3% após a ativação.

* O valor de pH no ponto de carga zero do caule de mandioca ativado foi de 9,20, mais elevado do que o da biomassa original que foi de 6,53.

ser considerada e que é influenciada pelo tipo de matéria-prima e pela temperatura do processo.

*** Contribuição para a grande área:** as informações contidas no estudo podem indicar a utilização do caule de mandioca como um potencial adsorvente com boa capacidade de adsorção na forma de carvão ativado

.