



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS, NATURAIS E DA SAÚDE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGROQUÍMICA**



YAGO RICARDO DE OLIVEIRA

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE Cu(II) UTILIZANDO BIOCÁRVÕES DE PALHA
DE CAFÉ CONILON**

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agroquímica, para a obtenção do título "*Magister Scientiae*".

**ALEGRE
ESPÍRITO SANTO - BRASIL
2018**

YAGO RICARDO DE OLIVEIRA

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE Cu(II) UTILIZANDO BIOCÁRVÕES DE PALHA
DE CAFÉ CONILON**

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agroquímica, para a obtenção do título "*Magister Scientiae*".

ALEGRE

ESPIRITO SANTO – BRASIL

2018

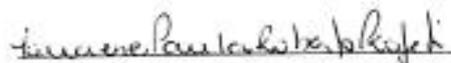
YAGO RICARDO DE OLIVEIRA

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE Cu(II) UTILIZANDO BIOCÁRVÕES DE PALHA
DE CAFÉ CONILON**

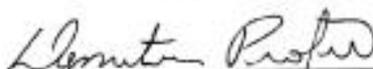
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agroquímica do Centro de Ciências Exatas, Naturais e da Saúde da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Agroquímica, na linha de pesquisa de Química Ambiental.

Aprovada em 02 de 2018

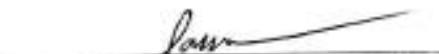
COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Dra. Luciene Paula Roberto Profeti
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientadora



Prof. Dr. Demetrius Profeti
Universidade Federal do Espírito Santo
Examinador



Prof. Dr. Renato Ribeiro Passos
Universidade Federal do Espírito Santo
Examinador

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Setorial Sul, Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)
Bibliotecária: Lizzie de Almeida Chaves – CRB-6 ES-000871/O

Oliveira, Yago Ricardo de, 1993-
O48e Estudo da adsorção de Cu(II) utilizando biocarvões de palha de
 café conilon / Yago Ricardo de Oliveira. – 2018.
 37 f. : il.

Orientador: Luciene Paula Roberto Profeti.

Coorientador: Demetrius Profeti.

Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas, Naturais e da Saúde.

1. Metais pesados. 2. Café conilon. 3. Adsorção. 4. Palha – Utilização na agricultura. I. Profeti, Luciene Paula Roberto. II. Profeti, Demetrius. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas, Naturais e da Saúde. IV. Título.

CDU: 631.41

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação a toda e qualquer pessoa que trabalha honestamente, em especial, às mais necessitadas, que por meio do imposto, contribuíram para meus estudos. Dedico a todos que lutam para sorrir no dia a dia, superar suas barreiras, vencer na vida sendo justos e honestos. A todos aqueles que buscam ver o melhor nas pessoas sem julgar. Dedico esta dissertação a todas as pessoas que têm atitudes que não prejudiquem ao próximo. Por fim, dedico a todos os professores que, com sua contribuição, ajudaram milhões de pessoas a desejarem a mudança.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e meus irmãos, por apoiarem as minhas decisões. À minha avó, professora Ester Abreu, pelo grande exemplo de dedicação.

À Flávia, por desejar muito meu sucesso.

Aos meus orientadores, Luciene e Demetrius, pelo entusiasmo e incentivo à pesquisa, pelo respeito, consideração, paciência e por sempre acreditar em meu potencial.

Ao professor Renato, por sempre se prontificar em contribuir com meu trabalho.

Agradeço aos meus amigos de pesquisa, especialmente Ruan e Uéslei, por me ensinarem nas mais simples ações o valor de uma grande amizade.

A todos os meus professores, pessoas fundamentais na minha vida, pelo exemplo de vida e de caráter no qual me espelharei por toda a vida.

Ao *Campus* de Alegre, pela oportunidade de realizar este curso.

Agradeço à CAPES - Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior, pela concessão de bolsa de auxílio aos estudos.

Aos meus amigos do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Tiago e D'ávila, pela motivação e suporte.

Agradeço à CAPES - Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior, pela concessão de bolsa de auxílio aos estudos e à FAPES, pelo financiamento do projeto de pesquisa.

Enfim, a todos que não foram citados nominalmente, mas que contribuíram para que o meu objetivo fosse alcançado.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Grupos funcionais ácidos e básicos que podem estar presentes na estrutura do biocarvão.

Figura 2. Ponto de carga zero dos biocarvões pirolisados a 350 °C (A), 600 °C (B), 350 °C + N₂ (C) e 600 °C + N₂ (D).

Figura 3. Espectros de FTIR dos biocarvões pirolisados a (A) 350 °C, (B) 600 °C, (C) 350 °C + N₂ e (D) 600 °C + N₂.

Figura 4. Teores de cinzas nos biocarvões de palha de café a 350 °C, 600 °C, 350 °C +N₂ e 600 °C+N₂.

Figura 5. Comparação da porcentagem de remoção de íons Cu²⁺ entre os BPC pirolisados a 350 °C e 600 °C em atmosfera com ausência de N₂.

Figura 6. Comparação da porcentagem de remoção de íons Cu²⁺ entre os BPC pirolisados a 350 °C e 600 °C em atmosfera contendo N₂.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Grupos ácidos da superfície dos biocarvões pirolisados.

Tabela 2. Valores médios do índice de pH dos biocarvões de palha de café pirolisados a 350 °C e 600 °C em diferentes atmosferas.

Tabela 3. Densidade dos biocarvões de palha de café pirolisados a 350 °C e 600 °C em diferentes atmosferas.

LISTA DE ABREVIATURAS

AAS – Espectroscopia de absorção atômica

BPC - Biocarvões de palha de café

CTC - Capacidade de troca catiônica

Cu^{2+} - Íons Cobre bivalente

Da - Densidade aparente

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

N_2 - Nitrogênio gasoso

PCZ - Ponto de carga zero

pH - Potencial hidrogeniônico

Sumário

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS	12
2.1 Objetivo geral	12
2.2 Objetivos específicos	13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1 Tratamento de águas contaminadas por metais pesados	13
3.2 Características físicas e químicas de biocarvões	14
4. MATERIAIS E MÉTODOS	17
4.1 Reagentes e soluções	17
4.2 Produção dos biocarvões	17
4.3 Determinações experimentais	18
4.3.1 Ponto de carga zero	18
4.3.2 Titulação de Boehm	18
4.3.3 Espectroscopia no infravermelho	19
4.3.4 pH	19
4.3.5 Cinzas	19
4.3.6 Densidade aparente (Da)	20
4.3.7 Influência do tempo de contato do íon metálico com o biocarvão	20
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
5.1 Ponto de carga zero (PCZ)	21
5.2 Titulação de Boehm	22
5.3 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	23
5.4 pH	26
5.5 Teor de cinzas	27
5.6 Densidade aparente	28
5.7 Influência do tempo de contato na adsorção de íons Cu(II)	29
6. CONCLUSÃO	32
6. PERSPECTIVAS FUTURAS	32
7. BIBLIOGRAFIA	32

RESUMO

Dentre as várias formas de contaminação do meio ambiente, a contaminação da água com metais pesados é uma das que tem trazido maior preocupação aos pesquisadores e aos órgãos governamentais envolvidos no controle de poluição. Diversos pesquisadores têm desenvolvido pesquisas sobre a adsorção de íons metálicos por biocarvões, sendo este definido como um produto obtido do tratamento térmico de materiais orgânicos realizado em condições de baixa concentração de oxigênio e em temperaturas que variam de 350 °C a 1000 °C, pelo processo conhecido como pirólise. Neste trabalho, biocarvões foram produzidos a partir da palha do café (*Coffea canephora*), uma vez que o café é o produto agrícola de maior expansão no Brasil. Foram empregadas duas temperaturas de síntese (350 e 600 °C), em duas atmosferas diferentes, sendo uma delas na presença de N₂. Além disso, investigou-se o uso da palha de café pirolisada como adsorvente de íons Cu²⁺ em solução aquosa. O material obtido foi caracterizado pela metodologia proposta por Boehm, Espectroscopia de Infravermelho (FTIR), determinação do Ponto de Carga Zero, densidade aparente e teor de cinzas. Para investigar a eficiência na adsorção dos íons Cu²⁺, avaliou-se a influência do tempo de contato entre adsorvente e adsorbato. Os resultados obtidos permitiram concluir que a temperatura e o uso de atmosfera modificada com N₂ no processo de pirólise influencia diretamente as características superficiais dos biocarvões provenientes da palha de café conilon. Observou-se a decomposição de grupos funcionais superficiais de caráter ácido, provocado pelo aumento da temperatura de pirólise, contribuindo com o aumento do PCZ e pH devido a maior basicidade do biocarvão. A presença de N₂ na pirólise pode ter contribuído com a perda de diversidade química superficial dos biocarvões, permitindo uma melhor calcinação da matéria-prima. Os biocarvões pirolisados a 600 °C se mostraram mais eficientes na adsorção de íons Cu²⁺ do que biocarvões pirolisados com temperatura menor, mostrando ser um material eficiente para a remoção de metais pesados em solução aquosa.

ABSTRACT

Among the various forms of environmental pollution, water pollution with heavy metals is a concern for researchers and government agencies involved in pollution control. Several researches on the adsorption of metal ions by biochar has been developed, which is defined as a product obtained from the thermal treatment of organic materials carried out under conditions of low oxygen concentration and at temperatures ranging from 350°C to 1000°C, by the process known as pyrolysis . In this study, biochar were produced from coffee grounds (*Coffeacaneophora*), since coffee is the most produced agricultural product in Brazil. Two synthesis temperatures (350 and 600 °C) were used in two different atmospheres, one of them in the presence of N₂. Furthermore, the use of the pyrolysed coffee grounds as an adsorbent of Cu²⁺ ions in aqueous solution was investigated. The material obtained was characterized by the methodology proposed by Boehm, Infrared Spectroscopy (FTIR), Zero Load Point determination, apparent density and ash content. In order to investigate the adsorption efficiency of Cu²⁺ ions, the influence of the contact time between adsorbent and adsorbate was evaluated. The results obtained allowed to conclude that the temperature and the use of N₂ – in a modified atmosphere in the pyrolysis process directly influence the surface characteristics of biochar from the Conilon coffee ground. It was observed the decomposition of surface functional groups of acid character, due to the increase of the pyrolysis temperature, contributing with the increase of the PCZ and pH due to the greater basicity of the biochar. The presence of N₂ in the pyrolysis may have contributed to the loss of the superficial chemical diversity of the biochar, allowing a better calcination of the raw material. The pyrolyzed biochar at 600 °C were more efficient in the adsorption of Cu²⁺ ions when compared to the pyrolysed biochar with low temperature, thus showing to be an efficient material for the removal of heavy metals in aqueous solution.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a remoção de metais pesados nos recursos hídricos tem sido um dos principais temas de investigação, sendo a poluição ambiental causada por estes metais, um dos maiores problemas da atualidade, principalmente devido ao crescimento tecnológico e industrial (RONDA et al., 2015). As principais fontes de poluição por metais pesados são principalmente os setores de mineração e da agricultura (AGUIAR et al., 2002). Esses metais, quando lançados no ambiente sem tratamento prévio, são altamente móveis e biocumulativos na cadeia alimentar (KUMAR et al., 2006). A presença desses íons metálicos em excesso nos recursos hídricos é uma ameaça potencial à saúde pública, à fauna e à flora, pois muitos são conhecidos por sua natureza carcinogênica e tóxica (GUPTA et al., 2009). Dentre esses metais, cita-se o cobre (II), que é introduzido no ambiente a partir de inúmeros processos industriais como: indústria de papel e celulose, fertilizantes, refinarias de petróleo, produção de aço, dentre outros.

Existem diversos métodos para a remoção de metais pesados do ambiente. Os métodos convencionais envolvem tratamentos físico-químicos, como a coagulação, floculação, sedimentação e filtração. Entretanto, esses métodos possuem elevado custo de operação, longos períodos de duração e nem sempre são eficientes, fatos que dificultam a aplicabilidade. Atualmente, a maior parte das pesquisas é dirigida para o desenvolvimento de tecnologias que buscam aliar a alta eficiência na remoção de íons metálicos em solução aquosa e que possuam baixo custo de aplicação. Por esses motivos, a adsorção tem sido amplamente estudada para a remoção de vários compostos, incluindo os íons metálicos (FERREIRA et al., 2007).

O material adsorvente mais comumente utilizado é o carvão ativado, produzido em maior parte a partir do eucalipto. Este possui boa eficiência, porém, seu preparo pode ser demorado, envolve reagentes químicos e consumo de energia, o que leva ao aumento do custo de produção (GUPTA et al., 2009). Assim, a procura por novos materiais provenientes de fontes renováveis, de baixo custo, fácil manuseio e com menor impacto ambiental vem sendo incentivada (AGARWAL et al., 2006).

Os estudos mais recentes envolvendo a produção e aplicação de bio sorventes têm como foco principal a utilização de materiais considerados resíduos da atividade agroindustrial do país. Dessa forma, seriam sanados dois grandes problemas da atualidade: (i) a disposição final inadequada do resíduo, pois esse material voltaria para a indústria como matéria-prima para a fabricação de um produto com maior valor agregado; e (ii) a remoção eficiente de metais pesados de efluentes que seriam descartados no ambiente.

Dentre os materiais biológicos que vêm sendo investigados para a remoção de íons metálicos em solução aquosa, cita-se resíduos de casca de arroz (SCHETTINO et al., 2007), bagaço de caju (MOREIRA et al., 2009), casca de urucum (FONTANA et al., 2016), entre outros. A casca de café apresenta-se como uma excelente alternativa de bio sorvente e tem mostrado resultados promissores. Um exemplo dessa aplicação é descrito no trabalho de Oliveira et al., (2008), em que a casca de café apresentou taxas de sorção para Cu^{+2} , maiores que outros resíduos agroindustriais.

O Brasil é o maior produtor mundial de café e estima-se que são geradas cerca de 3,3 milhões de toneladas de palha por ano (DIAS et al., 2014). O acúmulo dessa grande quantidade de resíduo, se contrapõe à Portaria Nº 23-R, de 2 de dezembro de 2003, a qual proíbe o uso da palha de café em fase de decomposição como fonte de material orgânico, sem estar associada ao uso de técnicas de controle da mosca-dos-estábulo (*Stomoxys calcitrans*). O uso desse material só poderá ser realizado após o completo processo de fermentação ou necessariamente com o uso de técnicas de controle da mosca. Uma alternativa para evitar o descarte desse resíduo seria sua transformação de rejeito em matéria-prima, por meio do desenvolvimento de técnicas que propiciem novas finalidades e reutilização desse resíduo.

Em anos recentes, vários estudos relataram a utilização de resíduos da cafeicultura para a produção de bio sorventes, tanto na sua forma natural quanto na produção de carvões ativados. Como exemplo, pode-se citar o trabalho de Brum et al., (2008), que utilizaram o pergaminho do café para a produção de carvão ativado e enfatizam que para a adsorção de azul de metileno, este material é comparável ao carvão ativado

comercial devido ao seu ótimo desempenho. Oliveira et al., (2008) estudaram a casca de café de forma *in natura* para a remoção de metais pesados, concluindo que a casca de café como biossorvente apresenta maior sorção para íons de Cu^{+2} do que para outros metais em pH 4, além disso apresenta capacidade máxima de sorção maior do que outros resíduos não tratados, tais como, casca de cacau, bagaço de cana-de-açúcar, casca de banana e de laranja.

Muitas pesquisas têm explorado a capacidade de biocarvões para remoção de metais pesados da água (AHMED et al., 2014; MOHAN et al., 2014). O biocarvão é definido como um produto obtido do tratamento térmico de materiais orgânicos realizado em condições de baixa concentração de oxigênio e em temperaturas que variam de 350 °C a 1000 °C, pelo processo conhecido como pirólise. Durante esse processo, a decomposição térmica pode ser influenciada pela temperatura, pelo tempo em que o material permanece no reator e pela velocidade de aquecimento (SOHI et al., 2010). Ao final do processo, esse material pode ser utilizado para diversas finalidades como, por exemplo, condicionador de solo e como biossorvente de íons metálicos (TANG et al., 2013).

Conforme exposto acima, a produção de biossorbentes obtidos a partir da pirólise da palha de café para o processo de adsorção de metais presentes em águas é de grande interesse, tanto para a pesquisa científica quanto para as esferas econômica e social, uma vez que existem poucos estudos sobre a aplicação desse material para essa finalidade. Visto que a matéria-prima e os parâmetros produtivos, tais como a temperatura de pirólise e a atmosfera utilizada, são fatores que necessitam ser estudados, a fim de caracterizar a influência dos mesmos sobre a superfície dos biocarvões e sua influência na adsorção de íons metálicos em solução aquosa.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o desempenho de biocarvões provenientes da palha de café, obtidos nas temperaturas de 350 °C e 600 °C e o uso de atmosfera modificada com N_2 , visando à obtenção de um biossorvente para a adsorção de íons Cu^{2+} em solução aquosa.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterização dos biocarvões;
- Analisar o processo de adsorção de íons Cu^{2+} por meio do tempo de contato entre biossorvente e íons Cu^{2+} em solução aquosa.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Tratamento de águas contaminadas por metais pesados

Nas últimas décadas, o aumento populacional e o conseqüente crescimento das atividades industriais vêm contribuindo para o agravamento dos problemas ambientais, principalmente em relação à preservação dos recursos hídricos. As atividades industriais têm introduzido metais nas águas em uma quantidade muito maior que aquela que seria natural, causando grandes poluições (FERREIRA et al., 2007). Devido a esse fato, a legislação tem se tornado mais restritiva e a fiscalização mais presente. Entretanto, relatos de despejos de toneladas de resíduos em córregos, rios e mares ainda são bastante frequentes em todo o mundo (TIBURTIUS et al., 2004).

O risco de contaminação dos ecossistemas por metais tóxicos tem feito com que a ciência busque alternativas que possam impedir, ou pelo menos, diminuir os efeitos poluidores desses metais, ou ainda, remediar os ambientes já contaminados (TITO et al., 2008). Isso traz a necessidade da utilização de técnicas de tratamento mais eficientes. Os métodos convencionais envolvem processos físico-químicos de extração por solventes, troca iônica, precipitação química, adsorção e eletrólise. No entanto, a aplicação desses procedimentos é, em alguns casos, inviável devido a aspectos técnicos e econômicos. Um exemplo disso é a utilização da precipitação, que não garante os limites de concentração requeridos pela legislação ambiental vigente para algumas espécies metálicas, além de sempre gerar um rejeito de difícil tratamento (PINO, 2005). Por outro lado, o processo de troca iônica é bastante efetivo, no entanto, requer o uso de resinas que apresentam custo elevado (LOUKIDOU et al., 2004).

Os procedimentos baseados na adsorção têm a vantagem de serem versáteis e acessíveis, entretanto, o material adsorvente pode encarecer o processo. Além disso, muitos adsorventes não podem ser reutilizados e acabam se tornando outra forma de resíduo (MIMURA et al., 2010). No sentido de reduzir gastos e ampliar a utilização desses processos pela indústria, fontes alternativas de sorção têm sido investigadas, como os denominados biossorventes, os quais são adsorventes eficientes e de baixo custo (GUNDOGDU et al., 2009).

3.2 Características físicas e químicas de biocarvões

O biocarvão possui estrutura molecular carbonácea arranjada de forma desorganizada, formada por anéis aromáticos ligados aleatoriamente. A porção inorgânica é formada por metais provenientes do material de origem e é concentrado à medida que os materiais voláteis são liberados com o aumento da temperatura de pirólise (LEHMANN e JOSEPH, 2009).

Adicionalmente, o aumento da temperatura de síntese do biocarvão ocasiona a formação de estruturas aromáticas mais ordenadas, as quais propiciam a formação de poros e, conseqüentemente, maior área superficial (SONG et al., 2012). O aumento da porosidade com a temperatura é associado à remoção progressiva de voláteis dos poros e à condensação física e química da estrutura durante o processo de pirólise (SHI et al., 2015). Outro aspecto a ser considerado seria que a elevação da temperatura de pirólise poderia enfraquecer a estrutura molecular do material, acarretando na síntese de biocarvões mais vulneráveis à quebra, o que aumentaria a quantidade de partículas de dimensões menores (ZORNOZA et al., 2016).

Além disso, esse processo proporciona a formação de grupos funcionais na superfície do biocarvão, que posteriormente influenciarão a capacidade de adsorção de íons. A temperatura de pirólise também poderá influenciar na natureza de grupamentos funcionais ácidos ou básicos, sendo que o aumento da temperatura tende a elevar os grupamentos básicos e diminuir os ácidos (SHI et al., 2015). Essas características refletem diretamente na capacidade de troca catiônica (CTC) e na qualidade do biocarvão como adsorvente. A Figura 1 representa os grupos funcionais presentes nos biocarvões.

Os grupos funcionais ácidos, frequentemente encontrados nos biocarvões, são as carbonilas, lactonas, carboxilas, hidroxilas e fenóis, os básicos são o cromeno, cetona e pirina. Os grupos ácidos são mais suscetíveis à decomposição provocada pelo processo de pirólise do que os grupamentos básicos. Com a diminuição da concentração dos grupos ácidos, provocado pelo aumento da temperatura, ocorre um aumento da basicidade do biocarvão, devido à predominância de grupos básicos (REZENDE, 2013).

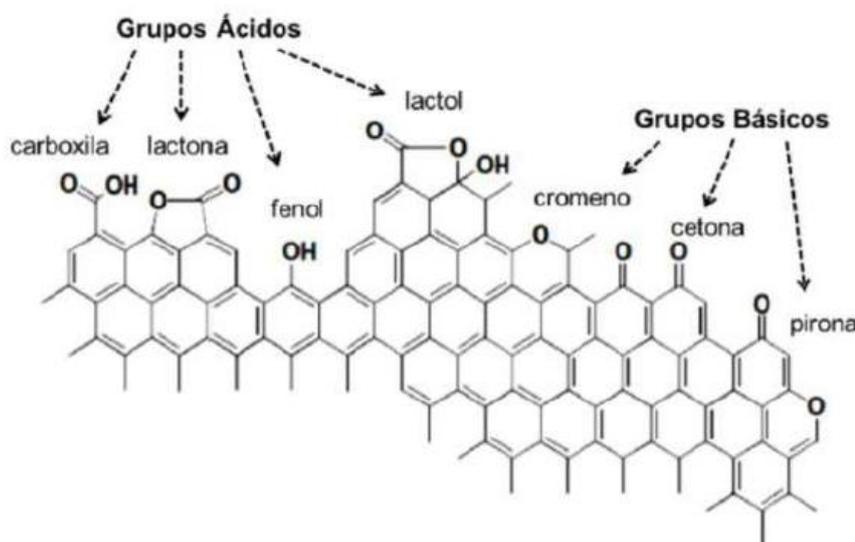


Figura 1. Grupos funcionais ácidos e básicos que podem estar presentes nos biocarvões.

Fonte: Montes-Morán (2004).

Em seu estudo, Li, et al. (2017) relatam que são cinco mecanismos que regem a biossorção dos íons metálicos em solução por biocarvões, são eles: (1) interações eletrostáticas entre íons metálicos e a superfície do biocarvão; (2) troca catiônica entre metais e prótons ou metais alcalinos na superfície; (3) complexação metálica com grupos funcionais e predomínio de elétrons sobre a estrutura aromática do biocarvão; (4) precipitação de metal para formar compostos insolúveis; e (5) redução de espécies metálicas e subsequente sorção do metal. Os mecanismos de sorção e capacidade variam consideravelmente com as propriedades do biocarvão e os metais de interesse.

Para a avaliação de todos os aspectos descritos anteriormente, faz-se necessária a

caracterização química e física dos biocarvões, por meio de métodos que permitam a identificação dos grupos funcionais presentes na superfície bem como a determinação da área superficial do material.

Dentre as técnicas utilizadas para a caracterização dos biocarvões, cita-se o ponto de carga zero (PCZ). O PCZ consiste em uma caracterização extremamente importante para materiais adsorventes. Esse parâmetro indica o valor de pH no qual o adsorvente apresenta a carga eletricamente nula em sua superfície, ou seja, o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas, esta faixa será caracterizada pelo efeito tampão da superfície do biocarvão.

A determinação do PCZ dos biocarvões fornece uma significativa contribuição para a caracterização dos mesmos, pois é uma informação útil sobre o comportamento das cargas na superfície em função do pH do meio, bem como o grau de ionização das espécies do adsorvato. A superfície do adsorvente é protonada em pH menor que o PZC, favorecendo a adsorção de compostos com carga negativa, e desprotonada para pH maior que o PCZ, favorecendo o comportamento oposto. A adsorção de espécies metálicas em solução aquosa na forma positiva, como o Cu^{2+} , será favorecida no pH em que as cargas negativas predominem na superfície do biocarvão, entretanto, muitas espécies metálicas podem sofrer hidrólise e precipitarem tanto no meio da solução como na superfície do biocarvão. Nesse caso, os procedimentos experimentais para pesquisas utilizando os íons Cu^{2+} devem ser realizados em pH abaixo de 6.

Para a caracterização dos grupos ácidos presentes no biocarvão, uma das técnicas utilizadas para essa finalidade, é a titulação de Boehm (BOEHM, 1994). Esse estudo é de grande importância para entender o processo de adsorção dos íons metálicos por biocarvões. Autores como Ho e McKay (1999) relatam que a quantidade dos grupos funcionais na superfície do adsorvente determina o tipo de interação que ocorre entre adsorvato/adsorvente e, portanto, define se o processo de adsorção é físico ou químico. O número de grupos ácidos é calculado sob o pressuposto de que o NaOH reage com grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos, Na_2CO_3 reage com os

grupos carboxílicos e lactônicos e KHCO_3 reagem apenas com grupos carboxílicos, dessa forma, é possível quantificar a concentração dos grupos ácidos.

No mesmo sentido de caracterização dos grupos funcionais, a análise FTIR é uma técnica muito utilizada na identificação de grupamentos funcionais presentes no biocarvão. Apesar de a técnica não apresentar resultados quantitativos, os espectros resultantes podem permitir avaliar o surgimento de novos grupos funcionais bem como o desaparecimento de grupos existentes. A associação da técnica de FTIR com a titulação de Boehm é de grande interesse, pois a titulação permite quantificar a concentração dos grupos ácidos e o FTIR pode confirmar a presença de tais grupos.

Conforme exposto acima, a parte inorgânica dos biocarvões é formada por metais e minerais provenientes do material de origem, que é mencionado como o teor de cinzas. Visando o desenvolvimento de um material adsorvente, espera-se que o mesmo apresente baixo teor de cinzas, visto que a matéria mineral causa um efeito dielétrico sobre o processo de adsorção, adsorvendo preferencialmente a água, devido ao seu caráter hidrofílico (RAMOS et al., 2009). Os mesmos autores consideram que um bom adsorvente deve apresentar o teor de cinzas abaixo de 20%, valores acima, podem prejudicar o processo de adsorção.

O uso de N_2 , durante o processo de pirólise, tem a função de eliminar o ar atmosférico, inicialmente contido no reator, e prover o arraste dos vapores e gases não condensáveis gerados durante o processo.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados neste trabalho possuem grau analítico. As soluções foram preparadas em água ultrapura com resistividade de $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$, purificada em purificador Mega Purity. Para a realização dos experimentos de adsorção, foi preparada uma solução contendo 60 mg L^{-1} de íons de Cu^{2+} a partir de $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

4.2 Produção dos biocarvões

A matéria-prima utilizada para a produção de biocarvão foi a palha de café (BPC) conilon, proveniente do Instituto Federal do Espírito Santo - *Campus* de Alegre, composta pela casca, polpa, pergaminho e grãos perdidos no beneficiamento.

Utilizou-se o processo de pirólise lenta em duas temperaturas (350 °C e 600 °C) e em duas atmosferas diferentes, com a presença e ausência de N₂. Para as amostras produzidas em atmosfera com N₂, utilizou-se um chiller com temperatura regulada em 7 °C. O tempo de permanência foi de 120 minutos nessas temperaturas. Após o processo de pirólise, o biocarvão permaneceu no reator modelo SPPT-V60 até que o mesmo atingisse a temperatura ambiente. Esse material foi armazenado em local arejado e livre de incidência solar.

4.3 Determinações experimentais

4.3.1 Ponto de carga zero

As medidas de pH foram realizadas utilizando um pHmetro (Quimis-Q48T) e com o auxílio de um agitador magnético Diag tech DT 3120H. O procedimento para obtenção do ponto de carga zero (PCZ) dos biocarvões, consistiu em fazer a mistura de 20 mg do biocarvão em 20 mL de NaCl 0,1 mol L⁻¹ sob 11 diferentes condições de pH inicial, variando de 1,0 até 12 pelo ajuste com HCl e NaOH. Após 24 horas em repouso, mediu-se o pH das soluções. O valor de pH onde $\Delta\text{pH}=0$ é chamado de ponto de carga zero. A metodologia utilizada neste estudo é denominada de “experimento dos 11 pontos”, e foi descrita por Regalbuto et al. (2004).

4.3.2 Titulação de Boehm

A caracterização dos grupos funcionais da superfície dos biocarvões foi realizada segundo a titulação de Boehm (BOEHM, 1994), que identifica os grupos funcionais ácidos presentes na superfície de materiais carbonáceos, como grupos carboxílicos (-COOH), fenólicos (-OH) e lactonas (-COOR).

A metodologia consistiu em adicionar uma massa de 1,5 g do biocarvão a 50 mL de todas as três soluções (NaHCO₃, Na₂HCO₃ e NaOH), devidamente padronizadas e com concentração de 0,048 molL⁻¹. Após a adição das massas, as amostras foram

agitadas em um agitador orbital por 24 horas. Após agitação, as mesmas foram filtradas para remover o sólido e 10 mL da solução filtrada foi titulada sob atmosfera de N₂ para remoção de CO₂. As alíquotas das amostras foram tituladas com as soluções padrão de HCl ou NaOH.

4.3.3 Espectroscopia no infravermelho

Os experimentos de FTIR foram realizados em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier, pelo método de transmissão (Bruker-Tensor 27), obteve-se espectros nas faixas de 4500 a 500 cm⁻¹. Os dados foram processados utilizando o software origin.

4.3.4 pH

O pH foi determinado segundo método proposto por Rajkovich et al. (2011). Pesou-se 1 g de biocarvão em frascos Erlenmeyers e adicionou-se 20 mL de água ultrapura. A mistura foi agitada em um agitador orbital durante 1,5 horas a 200 rpm. Após agitação, determinou-se os valores de pH das amostras.

4.3.5 Cinzas

Para determinação do teor de cinzas, as amostras foram maceradas em almofariz de ágata e passadas em peneira de 60 mesh (0,250 mm). Colocou-se, aproximadamente 1 g das amostras em cadinhos com peso conhecido e secas por 24 h a 105 °C. Após esse período, as amostras foram novamente pesadas (1 g) e colocadas na mufla a 550 °C até a calcinação completa (4 horas). Demandado esse período, as amostras foram mantidas em dessecador por aproximadamente 1 h antes da pesagem para o cálculo do teor de cinzas, de acordo com a fórmula (1) abaixo. Método semelhante foi utilizado por Ramos et al., (2009).

$$Cz = \left(\frac{Mr}{Mb} \right) * 100 \quad (1)$$

Em que:

Cz= Teor de cinzas (%);

Mr= Massa residual do biocarvão incinerado;

Mb= Massa do biocarvão.

4.3.6 Densidade aparente (Da)

A densidade foi realizada em três repetições e determinada conforme o método ASTM D2854 adaptada (ASTM 2009). Amostras dos biocarvões foram maceradas em almofariz de ágata e passadas em peneiras de 2 mm e 1 mm, sendo analisado o material retido entre essas duas malhas. Para realizar tal análise, adicionou-se em proveta volumétrica graduada de 100 mL, 10 mL do material, e bateu-se o fundo da proveta sobre bancada de laboratório até volume constante. O procedimento foi repetido até o volume de 100 mL e após, o material foi pesado. A densidade foi calculada dividindo-se a massa do biocarvão pelo volume de 100 mL.

4.3.7 Influência do tempo de contato do íon metálico com o biocarvão

Após os procedimentos de produção dos BPC, foi necessário o controle da alcalinidade do material, visando evitar a precipitação dos íons Cu^{2+} , para isso, lavou-se os BPC com solução contendo HCl até atingir a estabilidade de pH 5. Os experimentos de biossorção de íons Cu^{2+} foram conduzidos em temperatura ambiente, colocando 0,30 g do biocarvão, com granulometria de 60 mesh, em contato com 50 ml de solução de sulfato de cobre na concentração de 60 mg L^{-1} , em frascos Erlenmeyer de 250 mL. Os frascos foram tampados e colocados sob agitação constante de 100 rpm com agitador orbital por tempo determinado, variando de 15 minutos a 720 minutos. Após o período de contato, alíquotas foram retiradas e separadas por filtração com filtro de seringa. Objetivando-se analisar o efeito da temperatura de pirólise e o efeito da atmosfera modificada sobre a adsorção de íons metálicos, os experimentos de tempo de contato com íons Cu^{2+} foram realizados com as diferentes amostras produzidas. As análises de concentração do íon metálico foram realizadas utilizando a técnica de espectroscopia de absorção atômica (AAS) com o auxílio do equipamento Perkin Elmer, modelo AA400.

O Cu^{2+} foi selecionado para este estudo, devido ao seu uso como metal modelo. Diversos trabalhos mostram que o íon cobre é preferencialmente adsorvido em relação às outras espécies metálicas, por diversos biossorbentes (Liu et al., 2009).

Calculou-se a porcentagem de remoção de Cu^{2+} por meio da fórmula 3:

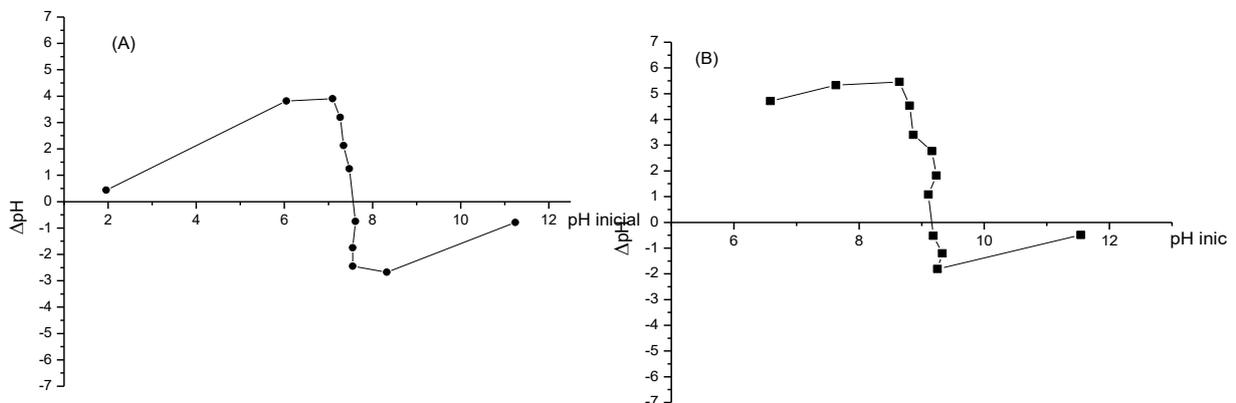
$$\% \text{ remoção} = \left[\frac{C_i - C_f}{C_i} \right] \times 100 \quad (2)$$

Na qual, C_i refere-se à concentração inicial de Cu^{2+} (mg L^{-1}) antes do contato com o adsorvente e C_f é a concentração final de cobre (mg L^{-1}) após o contato com o adsorvente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Ponto de carga zero (PCZ)

O estudo do comportamento ácido-básico da superfície dos biocarvões provenientes da palha de café, em meio aquoso, foi feito por meio da determinação da PCZ. Os resultados podem ser observados na Figura 2.



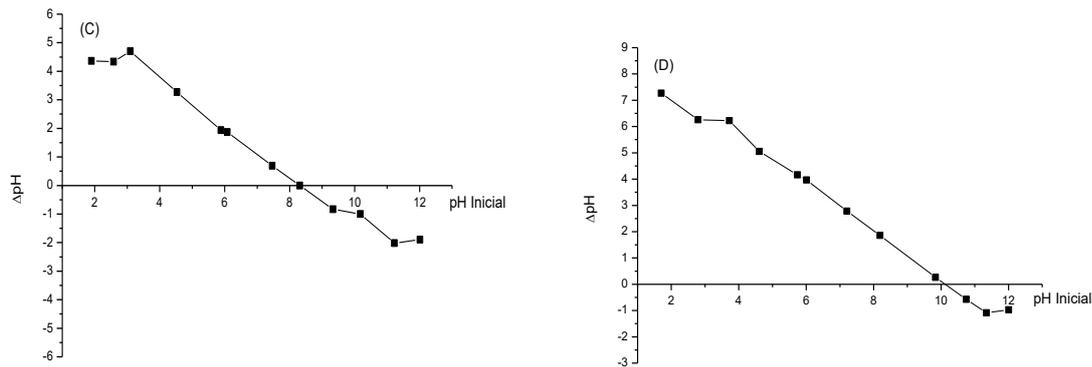


Figura 2. Ponto de carga zero dos biocarvões pirolisados a 350 °C (A), 600 °C (B), 350 °C + N₂ (C) e 600 °C + N₂ (D).

O PCZ do biocarvão pirolisado a 350°C encontra-se no valor de pH de 7,5. Já para o biocarvão pirolisado a 600°C, o PCZ encontra-se em pH próximo de 9. Esses valores indicam que a superfície dos biocarvões preparados em 350°C é protonada em pH menor que 7,5, enquanto que a superfícies dos biocarvões preparados 600 °C protona-se abaixo do pH 9,0. Em valores de pH acima do PCZ, a carga superficial do biocarvão será negativa. Observou-se o aumento do PCZ conforme elevou-se a temperatura de pirólise.

Em relação ao uso da atmosfera modificada com N₂, observa-se que ocorreu um aumento do PCZ para as duas temperaturas de pirólise, sendo o PCZ dos biocarvões pirolisados em 350 °C na faixa de pH 8,5 e para os biocarvões de 600 °C, próximo de 10.

Observa-se que os valores de PCZ para os biocarvões de palha de café, são superiores aos obtidos por Monteiro (2017), que encontrou média de 6,05 para diferentes biocarvões.

5.2 Titulação de Boehm

Com o objetivo de investigar a natureza dos grupos funcionais presentes na superfície dos materiais, utilizou-se a metodologia de titulação proposta por Boehm (BOEHM, 1994).

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 1, os biocarvões apresentaram diferentes percentagens relativas aos grupos superficiais, conforme aumenta-se a temperatura de pirólise e quanto ao uso da atmosfera modificada.

Foi possível comprovar que os biocarvões sintetizados a 350 °C apresentam os grupos carboxílicos e lactônicos, porém os grupamentos fenólicos estão ausentes. Por outro lado, os biocarvões pirolisados a 600 °C apresentaram apenas os grupos lactônicos. Esses resultados corroboram com os valores obtidos de PCZ, o qual foi mais elevado para o material preparado a 600°C, indicando o caráter mais básico, uma vez que a elevação da temperatura tende a diminuir a quantidade de grupamentos de caráter mais ácido (KIM et al., 2012). Além disso, a metodologia empregada não detectou grupos ácidos para os biocarvões pirolisados com a presença de atmosfera com N₂. O aumento do PCZ pode ter sido acarretado pelo uso do N₂, dessa forma, contribuindo para a diminuição dos grupos de caráter ácido.

Tabela. 1. Grupos ácidos da superfície dos biocarvões pirolisados

Grupos superficiais ácidos	Concentração (μmol g ⁻¹)			
	350 °C	600 °C	350°C+N ₂	600°C+N ₂
Carboxílicos	98,6	0	0	0
Lactônicos	120,0	127,0	0	0
Fenólicos	0	0	0	0

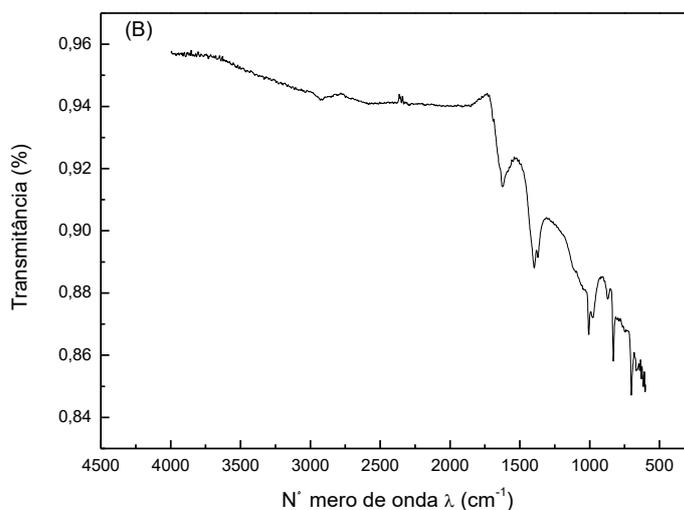
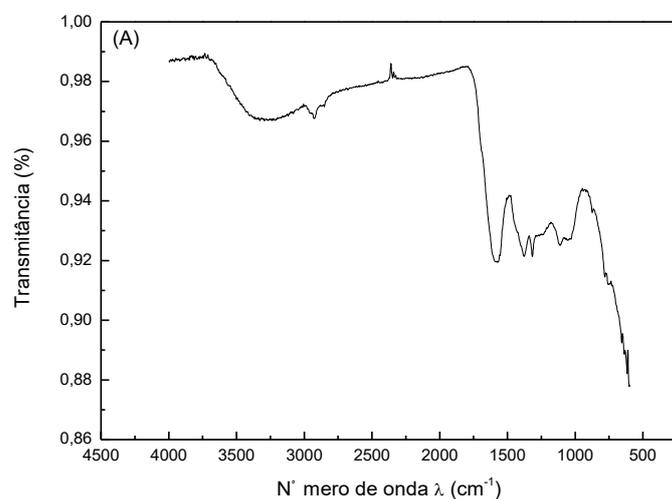
5.3 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Os espectros de infravermelho dos biocarvões estão apresentados na Figura 3. Nessa figura constam as principais bandas que foram interpretadas.

De acordo com a Figura 3(A), as bandas localizadas entre 3700 e 3200 cm⁻¹ podem ser associadas à presença de grupos OH intermoleculares provenientes de umidade

ou de grupos fenólicos. Contudo, a presença de grupos fenólicos superficiais não foi detectada durante a titulação de Boehm. Bandas localizadas na região entre 3000 e 2800 cm^{-1} são referentes aos estiramentos das ligações N-H e O-H presentes em aminas e ácidos carboxílicos, respectivamente. Nessa região, também podem ser observados picos atribuídos ao estiramento da ligação C-H provenientes de alcanos.

Grupos aminas também podem ser comprovados pelos picos presentes na região entre 1650 e 1580 cm^{-1} , os quais correspondem à deformação da ligação N-H. Além disso, o estiramento da ligação C-N pode ser observado na região de 1250-1020 cm^{-1} , também referente à presença de aminas na estrutura.



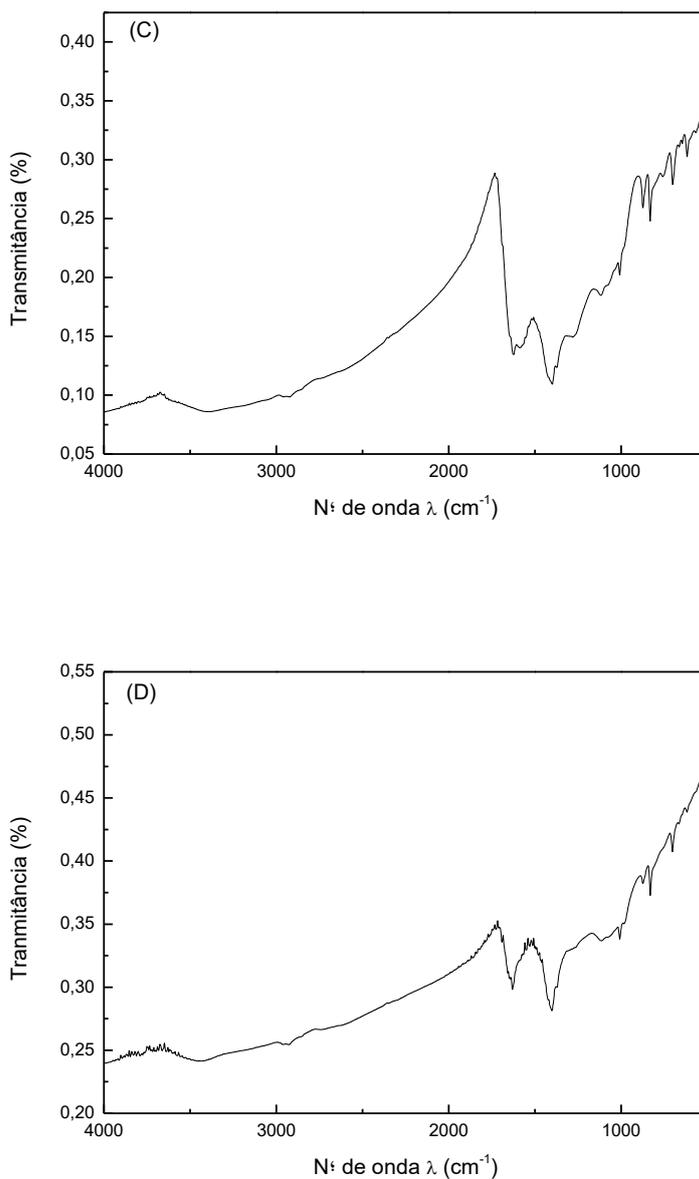


Figura 3. Espectros de FTIR dos biocarvões pirolisados a (A) 350°C, (B) 600°C, (C) 350°C+N₂ e (D) 600°C+N₂.

A presença de grupos lactônicos pode ser evidenciada pelos picos nas regiões próximas a 1600 e a 1040 cm^{-1} , referentes ao estiramento das ligações C=O e C-O, respectivamente. Esses grupamentos ocorrem nos espectros de FTIR dos biocarvões preparados nas duas temperaturas.

Esses resultados indicaram uma significativa influência da temperatura empregada no tratamento térmico do material de partida nas cargas superficiais, proporcionada pela presença ou ausência de grupos funcionais na estrutura do biocarvão.

Nos espectros dos biocarvões produzidos em atmosfera contendo N_2 , apresentou diferentes grupos quando comparados com os biocarvões onde não foi utilizado o N_2 . Observa-se que na figura 3 (C), os picos proeminentes são encontrados no comprimento de 1750 – 1700, atribuídos à presença de ligações C=O e C=C no estiramento de 1600 – 1475. Esses estiramentos foram menos proeminentes com o aumento da temperatura de pirólise, o que pode indicar o desaparecimento de dupla ligação entre carbonos formando cadeias aromáticas. Ainda assim, nos biocarvões produzidos a 600 °C (Figura 3 (D)), outra banda correspondente aos anéis aromáticos é exibida entre 700 e 900 cm^{-1} .

De forma geral, o uso da pirólise e atmosfera contendo N_2 contribui com a perda de diversidade química, apresentando diminuição de grupamentos funcionais. Zhao et al., (2013) relatam que a pirólise contribui com a remoção de H^+ dos grupos funcionais, fazendo aumentar a concentração de grupos condensados, controlando a recalcitrância dos biocarvões.

5.4 pH

Os valores de pH dos biocarvões estão apresentados na Tabela 2. O pH dos biocarvões é influenciado principalmente pela matéria-prima e pela temperatura de pirólise. Os biocarvões derivados de produtos não madeireiros possuem pH mais elevado, devido à presença de espécies químicas como carbonatos e outros sais (LEHMANN e JOSEPH, 2009). O pH também está relacionado com o teor de O presente no material após a pirólise, originalmente, compondo a matéria-prima em óxidos de metais. Segundo os mesmos autores, a presença de metais alcalinos remanescentes do material original também contribui para o elevado pH determinado nos biocarvões. Os resultados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela. 2. Valores médios do índice de pH dos biocarvões de palha de café pirolisados a 350 °C e 600 °C em diferentes atmosferas

Variável	BPC		BPC+N ₂	
	350°C	600°C	350°C	600°C
pH	5,0	6,3	8,5	8,6

Os dados obtidos demonstram que a temperatura de pirólise favorece o aumento do pH e o uso da atmosfera com N₂ também contribuiu com o aumento. Para as amostras em que não foi utilizado N₂, o aumento do pH corrobora com o teor de cinzas (Figura 3). Esses resultados estão em conformidade com o constatado por Tag et al. (2016), que concluíram que o pH está relacionado com o teor de cinzas. Contudo, essa afirmação não se aplicou para as amostras com N₂, em que o PCZ e o pH foram maiores, mas o teor de cinzas diminuiu. Observa-se que a elevação da temperatura de pirólise causa destruição de alguns grupos funcionais ácidos, que ocorrem em temperaturas menores que a destruição dos grupos básicos, presentes na estrutura do biocarvão e conserva sua característica básica (LORENZ; LAL, 2014). Tal afirmação corrobora com os dados obtidos na titulação de Boehm (Tabela 1).

5.5 Teor de cinzas

Em relação ao teor de cinzas, observa-se que a temperatura de pirólise influenciou nesse componente, conforme pode ser observado na Figura 4. Com a elevação da temperatura, a porcentagem de cinzas para os biocarvões de palha de café aumentou. Os dados obtidos corroboram com outros autores que observaram um aumento no teor de cinzas com a elevação da temperatura de pirólise para vários tipos de resíduos agrícolas (MCBEATH et al., 2015; ENDERS et al., 2012).

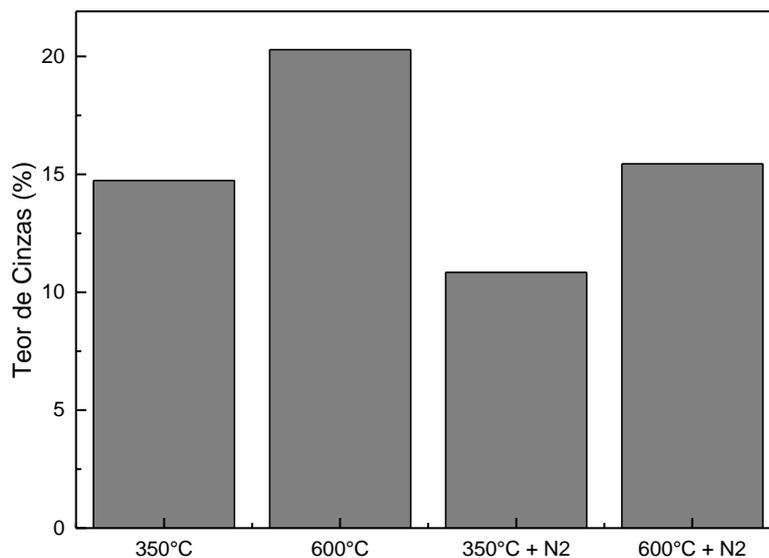


Figura 4. Teores de cinzas nos biocarvões de palha de café a 350 °C, 600 °C, 350 °C + N₂ e 600 °C + N₂.

Esse aumento no teor de cinzas nos biocarvões está relacionado às reações que ocorrem durante o processo de pirólise, no qual a decomposição térmica leva à perda de materiais voláteis e ao acúmulo de componentes inorgânicos (MCBEATH et al., 2015). Nota-se que, para os biocarvões em que foi utilizado atmosfera com N₂, ocorreu menor teor de cinzas para as duas temperaturas. Autores como Cely et al., (2015) descrevem que os compostos alcalinos presentes nas cinzas dos biocarvões contribuem com o aumento do pH. Contudo, tal afirmação não se aplicou aos dados apresentados nas Figuras 2 e 4, em que o PCZ aumentou com o uso de N₂, mas o teor de cinzas foi menor.

5.6 Densidade aparente

O processo de pirólise provoca diversas transformações químicas e físicas na estrutura dos biocarvões, uma dessas modificações é a densidade aparente, a qual se relaciona com a porosidade do material. Espera-se que o aumento da temperatura propicie maior desenvolvimento de poros, e conseqüentemente, apresente a diminuição da densidade.

Em relação à densidade aparente dos BPC, os resultados estão apresentados na Tabela 3. Até o momento, ainda não há método padronizado para determinação da densidade de biocarvão. A densidade aparente foi obtida pelo método da proveta, que é um método simples e rápido. Observa-se que temperaturas maiores de pirólise, favorecem a diminuição da densidade dos biocarvões. De acordo com Lehmann e Joseph (2009), a densidade dos biocarvões é consequência da densidade da matéria-prima.

Tabela 3. Densidade dos biocarvões de palha de café pirolisados a 350 °C e 600 °C em diferentes atmosferas

Variável	BPC		BPC+N ₂	
	350°C	600°C	350°C	600°C
Da (Mg m ⁻³)	0,390	0,249	0,230	0,228

O aumento da temperatura deve causar diminuição da densidade, uma vez que se supõe o desenvolvimento de porosidade até aproximadamente 900 °C, quando a transformação térmica provoca ruptura na estrutura do biocarvão, o que faz a densidade aumentar em detrimento da porosidade (DOWNIE et al., 2009). Observa-se que pelos dados obtidos, a densidade aparente diminui conforme aumenta a temperatura de pirólise. A presença da atmosfera com N₂ pode ter contribuído com valores menores de densidade e, conseqüentemente, maior volume de poros.

5.7 Influência do tempo de contato na adsorção de íons Cu(II)

Com o objetivo de avaliar a aplicabilidade do biocarvão de palha de café como material adsorvente, realizou-se experimentos com os materiais pirolisados em diferentes temperaturas e atmosferas na adsorção de íons Cu²⁺. Os ensaios foram realizados no modo de batelada, fixando-se a concentração do metal e a quantidade de biocarvão.

As Figuras 5 e 6 mostram a comparação da porcentagem de remoção dos íons Cu²⁺ pelos diferentes materiais em função do tempo de contato entre o biocarvão e os íons Cu²⁺.

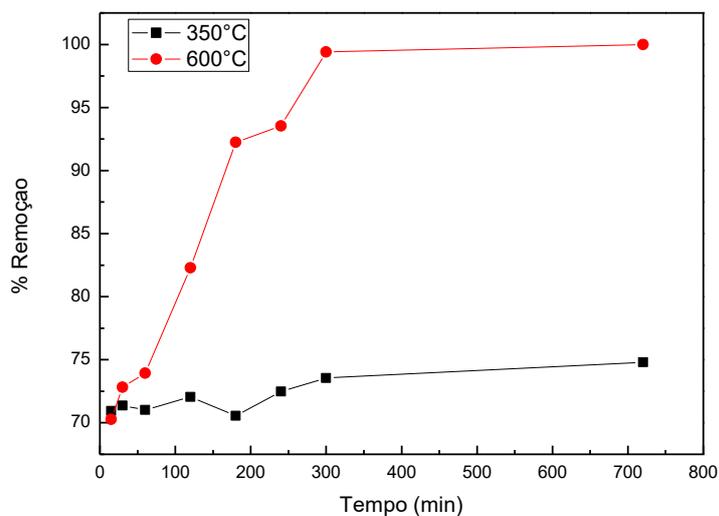


Figura 5. Comparação da porcentagem de remoção de íons Cu^{2+} entre os BPC pirolisados a 350 °C e 600 °C em atmosfera com ausência de N_2 .

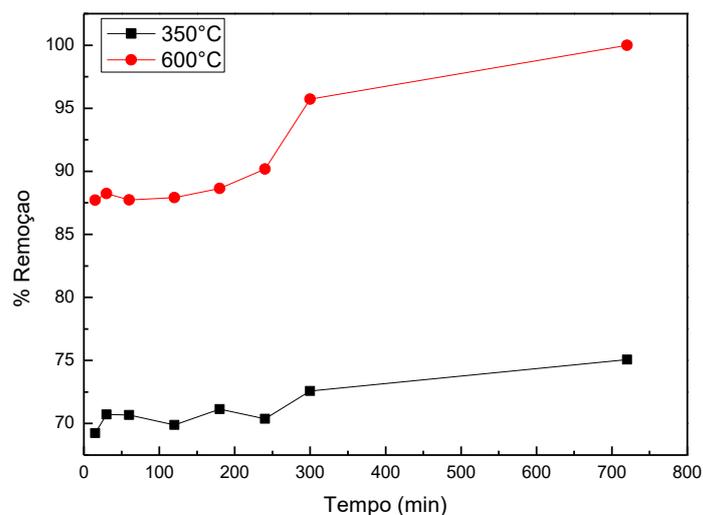


Figura 6. Comparação da porcentagem de remoção de íons Cu^{2+} entre os BPC pirolisados a 350 °C e 600 °C em atmosfera contendo N_2 .

As Figuras 5 e 6 permitem visualizar o aumento da quantidade adsorvida, conforme aumenta-se o tempo de contato, indicando que está ocorrendo uma transferência dos íons da solução para a superfície dos biocarvões. Os valores de remoção obtidos pelo BPC de 600 °C são superiores aos de 350 °C, adsorvendo completamente os íons Cu^{2+} da solução com 300 minutos de contato, enquanto a BPC de 350 °C não foi eficiente na adsorção completa dos íons Cu^{2+} da solução, mesmo em maiores tempos

de contato, sendo que este está sujeito a mecanismos de dessorção durante o tempo de contato, liberando os íons retidos para a solução. A capacidade de adsorção dos BPC de 600 °C para íons cobre são superiores aos obtidos por Mimura et al., (2010) com a utilização de casca de arroz, em condições semelhantes.

Observou-se que, para os biocarvões produzidos nas duas atmosferas com o tempo de contato de 15 minutos, os biocarvões removeram valores acima de 70% de íons Cu^{2+} da solução. Em seus estudos, Coelho et al., (2014) sugerem que inicialmente o processo é mais rápido, devido à adsorção ocorrer principalmente na superfície externa do adsorvente. Nesse mesmo sentido, Fontana et al. (2016) relatam que um rápido processo de adsorção é uma característica importante de um bioadsorvente para a aplicação prática no tratamento de águas residuais. À medida que o tempo de contato aumenta, o processo de adsorção se torna mais lento, devido a uma ocupação dos sítios de ligação presentes na superfície interna do adsorvente. Esse transporte pode ser facilitado pela agitação da solução, sendo a difusão do adsorvato no bioadsorvente a etapa determinante da velocidade de sorção. Nos casos em que o adsorvente possui baixa microporosidade, os sítios de adsorção mais internos tornam-se inacessíveis às moléculas de soluto, o que pode acarretar em uma adsorção mais rápida quando comparada com adsorvente com grande volume de microporos (BARROS et al., 2001).

Nota-se que, a adsorção dos íons Cu^{2+} pelos biocarvões de 600 °C produzidos nas duas atmosferas não está ocorrendo devido à presença de grupos funcionais na superfície, pois os resultados demonstrados na Tabela 1 e na Figura 3 comprovam que ocorreu diminuição dos grupos funcionais. Dessa forma, a adsorção dos íons por biocarvões obtidos em altas temperaturas de pirólise ocorre devido a maior área superficial e porosidade, proporcionada pelo aumento da temperatura. Tal afirmação, corrobora com os resultados obtidos por ANGIN et al., (2013).

As amostras produzidas em atmosfera com N_2 , inicialmente se mostraram mais eficientes na adsorção do que as produzidas em ausência de N_2 . Com 15 minutos de tempo de contato, as BPC+ N_2 adsorveram valores acima de 85% dos íons Cu^{2+} da solução, enquanto as amostras de BPC adsorveram 70%. Contudo, as amostras de

BPC removeram 100% em menor tempo, apesar de os valores terem pouca variação entre as amostras.

6. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos permitiram concluir que a temperatura e o uso de atmosfera modificada com N₂ no processo de pirólise influencia diretamente as características superficiais dos biocarvões provenientes da palha de café. Observou-se o aumento no valor do PCZ e no teor de cinzas, seguida da eliminação dos grupos funcionais superficiais de caráter ácido conforme aumentou-se a temperatura de pirólise, além de apresentarem menor densidade aparente. A presença de N₂ na pirólise contribuiu com a perda de diversidade química superficial dos biocarvões. Os biocarvões pirolisados a 600 °C se mostraram mais eficientes na adsorção de íons Cu²⁺ do que biocarvões pirolisados com temperatura menor, mostrando ser um material eficiente para a remoção de metais pesados em solução aquosa.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Análise de área superficial (BET) e porosidade;
- Análise termogravimétrica;
- Otimização do processo de adsorção e realização dos estudos de cinética e termodinâmica.

7. BIBLIOGRAFIA

AGARWAL, G. S. et al., Biosorption of aqueous chromium(VI) by Tamarindus indica seeds. *Bioresource Technology*. v. 97. p. 949, 2006.

AGUIAR, M. R. et al., Removal of heavy metals from wastewaters by aluminosilicate. *Química Nova*. v. 25. p. 1145-1154, 2002.

AHMED, M.J.K. et al. Lignocellulosic-derived modified agricultural waste: development characterization and implementation in sequestering pyridine from aqueous solutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. v. p. 2370-2377, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D2854: apparent density of activated carbon. West Conshohocken: ASTM International, 2009. 3 p. Disponível em: <<http://www.astm.org>>. Acesso em: 29 out.

ANGIN, D. et al. Production and characterization of active carbon prepared from safflower seed cake biochar and its ability to absorb reactive dyestuff. *Applied Surface Science*, v. 2080, p. 705-710, 2013.

BARROS, A. R. B.; Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes. Dissertação (mestrado) – Centro tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. p. 89, 2001.

BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, v. 32, p. 759-769, 1994.

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

CELY, P. et al.; Agronomic properties of biochars from different manure wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 111, p. 173–182, 2015.

COELHO, G. F. et al.; Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. *Journal of agronomic sciences*, v. 3, n. especial, p. 291-317, 2014.

DIAS, D. R. et al.; Management and utilization of wastes from coffee processing. In: Schwan, R. F.; Fleet, G. H. (org). *Cocoa and coffee fermentations*. Cap. 15, p. 376-382, 2014.

DOWNIE, A.; CROSKY, A.; MUNROE, P. Physical properties of biochar. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Ed.). *Biochar for environmental management science and technology*. London: Earthscan, p. 13-29, 2009.

ENDERS, A. et al.; Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance. *Bioresource Technology*. v. 114, p. 644-653, 2012.

FERREIRA, J. M. et al., Estudo do equilíbrio e cinética da biossorção do Pb^{2+} por *Saccharomyces cerevisiae*. *Química Nova*. v. 30. p. 1188-1193, 2007.

FONTANA, K. B. *et al.*; Biossorção de PB (II) por casca de urucum (*Bixa orellana*) em soluções: estudo cinético, equilíbrio e termodinâmico. *Química Nova*. v. 15, n. 00, p. 1-7, 2016.

GUNDOGDU, A. et al.; Biosorption of Pb(II) ions from aqueous solution by pine bark (*Pinus brutia*). *Chemical Engineering Journal*, v. 153, p. 62-69, 2009.

GUPTA, V.K, et al. Amputation of congo red dye from waste water using microwave induced grafted Luffa cylindrical cellulosic fiber. *Carbohydrate Polymers*. v.111, p. 556-66, 2009.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second-order model for sorption process. *Process Biochemistry*, v.34, p.451-465, 1999.

KIM, K.H. et al. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*). *Bioresource Technology*. v. 118, p. 158–162, 2012.

KUMAR, U. et al.; Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. *Bioresource Technology*. v. 97, p. 104-109, 2006.

KUMAR, U. et al.; Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. *Bioresource Technology*. V. 97, p. 104-109, 2006.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Biochar for environmental management: an introduction. In: _____. (Ed.). *Biochar for environmental management science and technology*. New York: Earthscan 2009. p. 1–9.

LI, H., et al.; Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. *Chemosphere*. v. 178, p. 466-478, 2017.

LIU, Y. et al.; Biosorption of Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} ions from aqueous solutions by pretreated biomass of brown algae. *Journal Hazardous Mater.* 163, 931, 2009.

LORENZ, K.; LAL, R. Biochar application to soil for climate change mitigation by soil organic carbon sequestration. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, v. 177, n. 5, p. 651–670, 2014.

LOUKIDOU, M. et al.; Diffusion kinetic study of cadmium(II) biosorption by *Aeromonas caviae*. *Journal of chemical technology an biotechnology*. v. 79, p. 711-719, 2004.

MCBEATH, A. V. et al.; Influence of feedstock properties and pyrolysis conditions on biochar carbon stability as determined by hydrogen pyrolysis. *Biomass and Bioenergy*, v. 73, p. 155–173, 2015.

MOHAN, D., et al.; Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent e a critical review. *Bioresource Technology*. v. 160, p. 191-202, 2014

MONTEIRO, J. I. Z., Remoção de arsênio de águas naturais utilizando biochar magnético. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Ciência e Tecnologia (Campus de Sorocaba), 2017.

MONTES-MORÁN, M. A. et al.; On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview. *Carbon*, v. 42, p. 1219-1225, 2004.

MOREIRA, S. A. et al., Remoção de metais de solução aquosa usando bagaço de caju. *Química Nova*. v. 32. p. 1717-1722, 2009.

OLIVEIRA, W. E. et al., Untreated coffe husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. v. 152, p. 1073-1081, 2008.

PINO, G. H.; Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (*Cocos nucifera*). Dissertação de mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Brasil, 2005.

RAJKOVICH, S. et al.; Corn growth and nitrogen nutrition after additions of biochars with varying properties to a temperate soil. *Biology and Fertility of Soils*, New York, v. 48, p. 271-284, 2011.

RAMOS, P. H. et al.; Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. *Química Nova*. V. 32, p. 1139-1143, 2009.

REGALBUTO, J. R.; Robles, J.; *The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation*, University of Illinois: Chicago, 2004.

REZENDE, E. I. P.; Preparação e caracterização química e espectroscópica de “biochar” por pirólise de biomassa em baixa temperatura. Tese de doutorado, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2013.

RONDA, A. et al.; Comparison of two models for the biosorption of Pb(II) using untreated and chemically treated olive stone: Experimental design methodology and adaptive neural fuzzy inference system (ANFIS). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. v. 54. p. 45-56, 2015.

SCHETTINO Jr, M. A. *et al.*; Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. *Química Nova*. v. 30, p. 1663-1668, 2007.

SHI, K. et al.; Natural oxidation of a temperature series of biochars: Opposite effect on the sorption of aromatic cationic herbicides. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 114, p. 102–108, 2015.

SOHI, S. P.; KRULL, E.; LOPEZ-CAPEL, E.; BOL, R. A review of biochar and its use and function in soil. *Advances in Agronomy*, v. 105, p. 47-82, 2010.

SONG, W. et al.; Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 94, p. 138 145, 2012.

TAG, A. T. TAGHIZADEH-TOOSI, A.; CLOUGH, T. J.; SHERLOCK, R. R.; CONDRON, L. M. Effects of Feedstock Type and Pyrolysis Temperature on Potential Applications of Biochar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016.

TANG, J. et al.; Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 116, n. 6, p. 653–659, 2013.

TIBURTIUS, E.R.L. et al.; Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. *Química Nova*, v.27, n.3, p.441-446, 2004.

TITO, G.A. et al.; Isotermas de adsorção de cobre por bentonita. *Caatinga*, v.21, n.3, p.16-21, 2008.

ZHAO, L.; CAO, X.; MAŠEK, O.; ZIMMERMAN, A. Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures. *Journal of Hazardous Materials, Amsterdam*, v. 256-257, p. 1-9, 2013.

ZORNOZA, R. MORENO-BARRIGA, F.; ACOSTA, J. A.; MUÑOZ, M. A.; FAZ, A. Stability, nutrient availability and hydrophobicity of biochars derived from manure, crop residues, and municipal solid waste for their use as soil amendments. *Chemosphere*, v. 144, p. 122–130, 2016.