

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

FERDINANDO CLEBER DE CARLI

**BIOCARVÃO SUPERMICROPOROSO DE BIOMASSA RESIDUAL
AGROFLORESTAL: PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E REMOÇÃO DE
RESORCINOL**

Bagé

2024

FERDINANDO CLEBER DE CARLI

**BIOCARVÃO SUPERMICROPOROSO DE BIOMASSA RESIDUAL
AGROFLORESTAL: PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E REMOÇÃO DE
RESORCINOL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Flávio André Pavan

**Bagé
2024**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais).

C282b Carli, Ferdinando Cleber De

Biocarvão supermicroporoso de biomassa residual
agroflorestal: Produção, Caracterização e Remoção de
Resorcinol / Ferdinando Cleber De Carli.

83 p.

Dissertação(Mestrado)-- Universidade Federal do Pampa,
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, 2024.

"Orientação: Flávio André Pavan".

1. Biocarvão. 2. Pirólise lenta. 3. Adsorção. 4. Baru. 5.
Resorcinol. I. Título.

FERDINANDO CLEBER DE CARLI

**Biocarvão supermicroporoso de biomassa residual agroflorestal: produção,
caracterização e remoção de resorcinol**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Tecnologia de materiais

Dissertação de mestrado defendido e aprovado em 18 de julho de 2024.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Flávio André Pavan
Orientador (UNIPAMPA)

Prof. Dra. Adriane Roedel Hirdes
(UNIPAMPA)

Prof. Dr. Augusto Cezar Dotta Filho
(UNIPAMPA)

Prof. Dra. Manuela Gomes Cardoso

(UFFS)



Assinado eletronicamente por **FLAVIO ANDRE PAVAN, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 20/07/2024, às 09:59, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **ADRIANE ROEDEL HIRDES, Técnico de Laboratório Área**, em 22/07/2024, às 17:46, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **AUGUSTO CEZAR DOTTA FILHO, Usuário Externo**, em 22/07/2024, às 19:54, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **Manuela Gomes Cardoso, Usuário Externo**, em 25/07/2024, às 22:56, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1497626** e o código CRC **A8F51F44**.

AGRADECIMENTOS

À minha família, pelo apoio, carinho e compreensão nos momentos tensos. Especialmente, à minha esposa Michely, pela dedicação e incentivo para a conclusão deste trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Flavio André Pavan, pela paciência e confiança no nosso trabalho.

Aos meus colegas e amigos de trabalho no laboratório, por compreender minhas ausências e apoiar o nosso trabalho.

À Banca de Examinadores a Prof^a. Dr^a. Adriane Hirdes, que além de avaliadora é colega, amiga e incentivadora ao Prof. Dr. Augusto Cezar Dotta, o qual não conhecia, mas já tenho em elevada estima pela clareza, franqueza e simplicidade pelas valiosas contribuições na minha qualificação e agora na defesa do mestrado e a Prof^a. Dr^a. Manuela Gomes Cardoso que aceitou o convite com celeridade, mesmo com pouco tempo para avaliação.

Agradeço aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPCEM) que contribuíram com novos conhecimentos.

RESUMO

A presente pesquisa visa o aproveitamento da casca de baru (*Dypteryx alata* Vogel), fruto do barueiro uma árvore do cerrado brasileiro, como uma matéria-prima para a produção de biocarvão (biocarvão). A casca do fruto baru representa a maior parte do volume da fruta, e sua reutilização é crucial para evitar problemas ambientais e custos adicionais de descarte. O processo de conversão da biomassa em biocarvão envolve a pirólise lenta em forno convencional, sob atmosfera parcial de oxigênio. O biocarvão produzido foi caracterizado por técnicas analíticas e usado como adsorvente para adsorção de resorcinol de meio aquosos. seguido por testes de caracterização e adsorção. Os resultados mostram que a casca de baru é uma matéria-prima adequada para a produção de biocarvão, destacando-se pela sua alta porosidade e área superficial do biocarvão produzido, fundamentais para a eficácia do material na adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos. Os resultados mostram que o biocarvão produzido apresentou rendimento de 42% apresentando elevada área superficial ($324,86 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) e com poros distribuídos por toda sua extensão superficial, sendo estes, predominantemente supermicroporos, com tamanhos variando entre 0,7 e 2,0 nm. O biocarvão tem superfície levemente ácida e com Ponto de carga zero de 6,5. A espectroscopia FT-IR e RAMAN mostram a presença de diversos grupos funcionais presentes no biocarvão, dentre eles, álcoois, fenóis, carbonila e ácidos carboxílicos. Os modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem foram utilizados para estudar a cinética de adsorção e a condição de equilíbrio foi atingida após 30 minutos. Os modelos de equilíbrio não lineares de Langmuir, Freundlich e Sips foram utilizados para ajustar os dados experimentais e estudar a condição de equilíbrio. O modelo de Sips é o que melhor descreve a condição de adsorção entre adsorvente-adsorvato, A capacidade máxima de adsorção ($Q_{max} \text{ mg.g}^{-1}$) do biocarvão obtida pelo modelo de Sips foi de $39,4 \text{ mg.g}^{-1}$.

Palavras-Chave: biocarvão; pirólise lenta; adsorção; baru; resorcinol.

ABSTRACT

This research aims to use the bark of the baru tree (*Dypteryx alata* Vogel) as a raw material for biocarvão production. The skin of the baru fruit represents the majority of the fruit's volume, and its reuse is crucial to avoid environmental problems and additional disposal costs. Converting the biomass into biocarvão involves slow pyrolysis in a conventional oven under a partial oxygen atmosphere. The biocarvão produced was characterized using analytical techniques and used as an adsorbent for the adsorption of resorcinol from aqueous media, followed by characterization and adsorption tests. The results show that baru bark is a suitable raw material for producing biocarvão, standing out for its high porosity and surface area, which are fundamental for the material's effectiveness in adsorbing organic and inorganic compounds. The results show that the biocarvão produced had a yield of 42%. It has a high surface area (324.86 m² g⁻¹) and pores distributed throughout its surface, which are predominantly supermicropores, ranging in size from 0.7 to 2.0 nm. The biocarvão has a slightly acidic surface and a zero charge point of 6.5. FT-IR and RAMAN spectroscopy shows the presence of various functional groups in the biocarvão, including alcohols, phenols, carbonyls, and carboxylic acids. The Pseudo-first order and Pseudo-second order kinetic models were used to study the adsorption kinetics and the equilibrium condition was reached after 30 minutes. The Langmuir, Freundlich and Sips non-linear equilibrium models were used to adjust the experimental data and study the equilibrium condition. The maximum adsorption capacity (Q_{max} ; mg.g⁻¹) of the biocarvão obtained by the Sips model was 39.4 mg.g⁻¹.

Keywords: biochar; slow pyrolysis; adsorption; baru; resorcinol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Foto ilustrativa, fruto inteiro, casca (estrutura interna) e amêndoa...	7
Figura 2	Mecanismo de adsorção proposto para contaminantes orgânicos...	16
Figura 3	Fluxograma geral da metodologia adotada.....	21
Figura 4	Curvas termogravimétricas da biomassa e do Ba-BC.....	33
Figura 5	Micrografias (A) da biomassa <i>in natura</i> e (B) do Ba-BC (aumento 1000X)	35
Figura 6	Espectros de FT-IR (a) da biomassa e (b) do Ba-BC.....	35
Figura 7	Espectro Raman do Ba-BC	39
Figura 8	Difratogramas de raios -X da biomassa e do Ba-BC.....	49
Figura 9	Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ do Ba-BC: método BET...	41
Figura 10	Distribuição do tamanho de poros do biocarvão pelo método DFT.	42
Figura 11	Determinação do pH _{PCZ} do Ba-BC	44
Figura 12	Curva analítica para o resorcinol	45
Figura 13	Efeito da massa de Ba-BC na adsorção de resorcinol	46
Figura 14	Efeito do pH na adsorção	48
Figura 15	Efeito do tempo de contato na adsorção	49
Figura 16	Curvas cinéticas de adsorção com concentração inicial de (a) 25,0 mg.L ⁻¹ e (b) 50 mg.L ⁻¹ de resorcinol	51
Figura 17	Isotermas de equilíbrio de adsorção	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Métodos de caracterização e suas respectivas aplicações na caracterização da biomassa e do biocarvão	9
Tabela 2	Características físico-químicas do resorcinol	15
Tabela 3	Modelos matemáticos cinéticos e de equilíbrio não lineares utilizados	20
Tabela 4	Rendimentos gravimétricos da pirólise de diferentes biomassas..	29
Tabela 5	Composição percentual da biomassa precursora e do Ba-BC.....	30
Tabela 6	Intervalos de temperatura, perda de massa e componentes degradados	33
Tabela 7	Grupos ácidos e básicos totais quantificados no Ba-BC	43
Tabela 8	Parâmetros obtidos para modelos cinéticos.....	52
Tabela 9	Parâmetros das isoterms de Langmuir, Freundlich e Sips.....	54

LISTA DE QUADROS

Quadro 1	Bandas de absorção (cm^{-1}) e grupos funcionais presentes no Ba-BC.....	37
----------	---	----

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

Ba-BC – Biocarvão da casca de Baru.

BET – Método de Brunauer, Emmet e Teller para determinação de área superficial específica.

BJH – Método de Barret, Joyner e Halenda para determinação de distribuição do volume de poros

CHNO - Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Oxigênio

Co - Concentração inicial do adsorvato em contato com o adsorvente (mg L^{-1})

Ce - Concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir equilíbrio (mg L^{-1})

Cf - Concentração final de adsorvato após a adsorção (mg L^{-1})

DRX - Difração de raios -X

DFT - Teoria do Funcional da Densidade, do inglês, Density Functional Theory

FT-IR – Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

KL - Constante de Langmuir ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)

KF - Constante de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção [$\text{mgg}^{-1} (\text{mgL}^{-1})^{-1/nF}$]

K₁ - Constante de Pseudo-primeira ordem (min^{-1})

K₂ - Constante de Pseudo-segunda ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

LD – Limites de Detecção

LQ – Limite de Quantificação

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

m - Massa do adsorvente (g)

n - Número de pontos experimentais

nF - Expoente de Freundlich (adimensional).

K ($L\ mg^{-1}$) Constante de Freundlich

nm – Nanômetro

p - Número de parâmetros do modelo

pH – potencial hidrogênionico

pH_{PCZ} - pH no Ponto de Carga Zero

pH_i – Valor de pH inicial

pH_f – Valor de pH final

q_e - Quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio ($mg.g^{-1}$)

q_t - Quantidade de adsorvato adsorvido em tempo t ($mg.g^{-1}$)

$Q_{máx}$ - Capacidade máxima de adsorção ($mg\ g^{-1}$)

R^2 – Coeficiente de determinação

rpm – Rotações por minuto

S_{BET} - área superficial específica

SD - Desvio padrão

t - Tempo de contato (min)

TGA - Análise Termogravimétrica

v - Volume da solução de adsorvato (L)

ΔpH - Variação de pH

σ – Desvio padrão de 10 leituras da concentração do branco analítico

b - Corresponde ao coeficiente angular do gráfico de calibração (sensibilidade do aparelho).

k - Constante da taxa de Pseudo-primeira ordem

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	20
2.1 Objetivo Geral	20
2.2 Objetivos Específicos	20
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
3.1 Biocarvão	21
3.2 Biomassa.....	23
3.3 Baru.....	23
3.4 Conversão térmica da biomassa: pirólise.....	24
3.5 Técnicas de caracterização da biomassa e do biocarvão	25
3.5.1 Espectroscopia de luz no infravermelho (FT-IR)	25
3.5.2 Difratomia de raios-X.....	26
3.5.3 Análise Termogravimétrica (TGA).....	26
3.5.4 Microscopia Eletrônica Varredura (MEV).....	27
3.5.5 Área superficial específica (BET).	27
3.5.6 Espectroscopia Raman	27
3.5.7 Titulação de Boehm.....	28
3.5.8 Análise Elementar (CHNO).....	28
3.5.9 Ponto de Carga Zero (pH_{pocz})	28
3.6 Poluentes emergentes.....	29
3.6.1 Resorcinol	30
3.7 Adsorção	31
3.8 Fatores que influenciam no processo de adsorção	33
3.8.1 Propriedades do adsorvente	33

3.8.2. Propriedades do Adsorvato.....	34
3.8.3 pH.....	34
3.8.4 Massa de adsorvente	34
3.8.5 Concentração inicial do adsorvato	35
3.8.6 Temperatura	35
3.9 Modelos cinéticos.....	35
3.10 Modelos não lineares de equilíbrio.....	37
4 METODOLOGIA.....	38
4.1 Reagentes e Soluções	38
4.2 Coleta da biomassa.....	39
4.3 Sistema de pirólise para produção do Biocarvão	39
4.4 Caracterização do Ba-BC.....	39
4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	39
4.4.2 Rendimento de Ba-BC produzido.....	40
4.4.3 Isotherma de adsorção e dessorção de N ₂ (BET).....	40
4.4.4 Quantificação de grupos ácidos e básicos	40
4.4.5 Ponto de Carga Zero (pH _{pcz})	41
4.4.6 Espectroscopia Raman	41
4.4.7 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).....	41
4.4.8 Difratomia de raios-X (DRX).....	42
4.4.9 Análise Elementar (CHNO).....	42
4.4.10 Análise termogravimétrica (TGA)	42
4.5 Estudos de adsorção.....	42
4.6 Qualidade e avaliação estatística.....	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
5.1 Rendimento da pirólise.....	45

5.2 Análise elementar CNHO	45
5.3 Análise termogravimétrica – TGA.....	48
5.4 Microscopia Eletrônica Varredura (MEV).....	50
5.5 Espectroscopia de infravermelho – FT-IR	51
5.6 Espectroscopia Raman	54
5.7 Difractometria de raios-X.....	55
5.8 Isoterma de adsorção-dessorção N ₂	56
5.10 Determinação do ponto de carga zero	59
5.11 Estudos de adsorção	60
5.11.1 Efeito da massa de adsorvente	61
5.11.2 Efeito do pH na adsorção de resorcinol.....	63
5.11.3 Efeito do tempo de contato e concentração do adsorvato.....	65
5.12 Cinética de equilíbrio	66
5.13 Isotermas de adsorção	69
5.14 Proposição de mecanismo de interação entre adsorvente e adsorvato	71
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	72
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

1 INTRODUÇÃO

A preservação do meio ambiente é uma preocupação governamental e industrial. Os produtos químicos são essenciais para muitos processos, mas também podem ser uma ameaça ao meio ambiente e à saúde humana, pois podem gerar subprodutos tóxicos e contaminar o meio ambiente. A química verde é uma área da química que busca desenvolver processos químicos mais sustentáveis, com o objetivo de reduzir os impactos ambientais dos produtos químicos (RAMBO *et al.*, 2020).

Por sua vez, a água desempenha diversas funções, desde a manutenção dos processos metabólicos celulares até o fornecimento de insumos para a produção de bens de consumo na economia (ELSER, 2012). Ao mesmo tempo, a poluição da água é um desafio global devido ao aumento populacional, urbanização desordenada, industrialização, uso de fertilizantes químicos e exploração desmedida dos recursos hídricos, que resultaram na deterioração exponencial da qualidade da água, devido à intensa contaminação por poluentes orgânicos e inorgânicos derivados das atividades humanas (SRINIVASULU, 2019; RODRIGUEZ *et al.*, 2020).

Conforme Kouahou *et al* (2023), a crescente demanda por produtos químicos, tanto na indústria quanto no cotidiano das pessoas, é a principal causa da poluição ambiental. A lista de contaminantes encontrados em mananciais inclui corantes, metais pesados, pesticidas, compostos fenólicos, agroquímicos, fármacos e hidrocarbonetos, contribuindo para a deterioração da qualidade da água (GUIMARÃES *et al.*, 2019). Alguns desses compostos, em concentrações muito baixas, podem ter efeitos estrogênicos, ou seja, podem interferir no funcionamento do sistema hormonal. Essas substâncias são chamadas de disruptores endócrinos (KOUAHOU *et al*, 2023).

Alguns destes compostos foram observados em níveis elevados em comparação com o limite estabelecido no ambiente, especialmente em águas naturais. Isso suscita diversas indagações quanto à contaminação da água potável, a qual, quando consumida por seres humanos, pode ter efeitos prejudiciais à saúde, dado que esses produtos são reconhecidos por sua toxicidade e potencial carcinogênico (GODSWILL, 2019).

No intuito de minimizar a presença desses contaminantes na natureza, a ciência tem desenvolvido tecnologias e métodos para o tratamento da água com base em princípios físicos, químicos, elétricos, térmicos e biológicos, no entanto, muitos desses processos são dispendiosos para aplicação em larga escala (BHATNAGAR *et al.*, 2015). Tal fato faz com que pesquisadores busquem alternativas acessíveis para o tratamento da água e outras substâncias (ROBLEDO-PERALTA *et al.*, 2022).

Observando este cenário, a comunidade científica está sendo direcionada para a utilização de resíduos orgânicos e biomassas como matérias-primas na fabricação de carvão ativado, devido à sua vasta disponibilidade, custos reduzidos e natureza carbonácea. (JJAGWE *et al.*, 2021).

O barueiro (*Dypteryx alata Vogel*), uma planta frutífera nativa do Cerrado brasileiro, produz resíduos que, quando descartados no meio ambiente, podem causar impactos ambientais significativos. Esses resíduos, compostos por lignina, hemicelulose e celulose, são uma matéria-prima valiosa para a produção de carvão ativado e biocarvão para utilização como adsorventes. (NEMET *et al.*, 2021).

O biocarvão, base deste estudo, é definido por Thines, 2017, como "... resíduo sólido rico em carbono obtido a partir da decomposição térmica de biomassa de origem vegetal na ausência de oxigênio ou em condições parcialmente oxigenadas". Esse processo cria um material poroso com alta área superficial, tornando-o ideal para adsorção, processo pelo qual moléculas de um gás ou líquido se acumulam na superfície de um sólido. No caso do biocarvão, ele pode adsorver uma ampla variedade de poluentes da água e do solo, incluindo metais pesados, contaminantes orgânicos, produtos farmacêuticos, pesticidas, entre outros.

O resorcinol ou 1,3-dihidroxibenzeno é encontrado nos efluentes das mais diversas indústrias, como têxtil, papel e celulose, aço, petroquímica, refinaria de petróleo, borracha, corantes, plásticos, farmacêutica, cosméticos, dentre outras. Os compostos fenólicos são extremamente nocivos aos organismos, mesmo em baixíssimas concentrações, devido à sua toxicidade, odor desagradável e propriedades cancerígenas (Kumar, 2003).

Nesse sentido, o propósito do trabalho é empregar os resíduos agroindustriais do processamento da fruta da *Dypteryx alata Vogel*, popularmente conhecida como castanha de baru, como uma fonte sustentável de biomassa para a produção de biocarvão através do processo de pirólise e posterior emprego como adsorvente para a remoção de resorcinol da água.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

A presente pesquisa tem como objetivo geral produzir biocarvão a partir da casca (endocarpo e pericarpo) do Baru utilizando pirólise convencional (lenta).

2.2 Objetivos Específicos

A pesquisa tem como objetivos específicos:

- Caracterizar química e morfológicamente o biocarvão produzido;
- Aplicar o biocarvão como adsorvente na remoção de Resorcinol de solução aquosa.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O emprego de precursores vegetais na fabricação e aprimoramento de carvões vem apresentando excelentes características de porosidade, área superficial e funcionalidades, está emergindo como uma alternativa promissora na criação de materiais inovadores com alta capacidade de adsorção para purificação de águas residuais, rivalizando com os carvões ativados na remoção de contaminantes, desde metais pesados até contaminantes orgânicos, como o resorcinol, alvo do presente estudo

3.1 Biocarvão

O conceito de biocarvão tem uma relevância global significativa, estando firmemente inserido no contexto das mudanças climáticas como meio de redução de carbono. Além disso, ele está intrinsecamente ligado à geração de energia renovável através da pirólise de biomassa, além de desempenhar papel crucial na produção de alimentos e na transformação do uso da terra. Seu impacto se estende ainda ao aprimoramento da qualidade ambiental e à gestão de resíduos orgânicos, especialmente no que diz respeito ao manejo de nutrientes do solo. (SOHI *et al.* 2010).

A utilização de resíduos agroindustriais oferece diversas vantagens, não apenas devido à viabilidade econômica de sua produção, já que são amplamente disponíveis e de baixo custo, mas também devido ao menor consumo energético associado ao processo. Além disso, a composição abundante em hemicelulose, lignina e celulose das biomassas provenientes dessas fontes possibilita a formação de poros e grupos funcionais superficiais que conferindo ao material propriedades boas de adsorção (KWON *et al.*, 2020).

Apesar de ser um conceito relativamente recente, Lehmann, 2024, relata que há indícios que as técnicas relacionadas ao biocarvão já eram empregadas há séculos e que por volta de 1800, foram feitas observações que evidenciavam os efeitos positivos da poeira de carvão no crescimento das plantas.

Segundo Yu, 2015, biocarvão é um material com propriedades variadas, influenciadas pelas condições de produção e pela biomassa utilizada, tendo como característica mais significativa a presença de altos teores de carbono, principalmente

na forma de estruturas aromáticas e grupos funcionais que incluem oxigênio, além de conter compostos inorgânicos.

Para que o biocarvão seja efetivo como adsorvente, algumas propriedades intrínsecas influenciam sua capacidade de adsorção, dentre elas (QIU, 2021):

Superfície Específica: O biocarvão possui alta área superficial interna devido à presença de poros. Quanto maior a área superficial, maior a capacidade de adsorver moléculas.

Porosidade: A distribuição e o tamanho dos poros (macroporos, mesoporos e microporos) influenciam o acesso das moléculas adsorvidas. Poros menores são mais adequados para adsorção de moléculas menores. De acordo com Ramalho Júnior, 2022, devido ao biocarvão ser um material altamente poroso, com poros de diferentes tamanhos, incluindo microporos (menores que 2 nm), mesoporos (entre 2 e 50 nm) e macroporos (maiores que 50 nm). Além disso, os microporos são subdivididos em ultramicroporos (menos de 0,7 nm) e supermicroporos (entre 0,7 e 2,0 nm), respectivamente (MAMANI, 2019). Os microporos e mesoporos têm maior influência na retenção de contaminantes em biocarvão, onde a sorção de contaminantes orgânicos é principalmente devido ao preenchimento dos poros (QIU, 2021).

Superfície Química: A superfície do biocarvão pode conter grupos funcionais como hidroxila, carboxila e carbonila. Esses grupos funcionais podem interagir com moléculas adsorvidas por meio de ligações químicas.

Carga Superficial: O pH do biocarvão determina sua carga superficial. A carga superficial pode influenciar a adsorção de íons dependendo da carga elétrica deles.

Matéria-Prima e Condições de Produção: A matéria-prima usada para produzir o biocarvão e as condições de produção (temperatura e tempo de pirólise) influenciam todas as características mencionadas acima. Por exemplo, temperaturas de pirólise mais altas tendem a gerar biocarvão com maior área superficial e menor capacidade de troca catiônica.

3.2 Biomassa

Segundo Demirbaş, 2001, "Biomassa" é a denominação dada a toda a matéria viva presente na Terra. Trata-se de um termo abrangente para o material proveniente do crescimento de plantas ou de esterco animal (essencialmente uma forma processada de material vegetal). A expressão é simples e engloba todo o material orgânico originado de plantas, árvores e cultivos. A energia proveniente da biomassa deriva de materiais vegetais e animais, como madeira de florestas naturais, resíduos de processos agrícolas e florestais, além de resíduos industriais, humanos ou animais. Sua composição química é, basicamente de celulose, hemicelulose, lignina, extrativos e cinzas, sendo, portanto, uma fonte rica em carbono.

3.3 Baru

O baru (*Dipteryx alata* Vog.) é uma árvore nativa do Cerrado brasileiro. É uma árvore de grande porte, podendo atingir até 30 metros de altura. As folhas são compostas, com 5 a 7 folíolos. As flores são brancas e perfumadas, e surgem em cachos. O fruto (Figura 1), é um legume lenhoso, com uma única semente comestível (SANO, 2004).

Figura 1 – Foto ilustrativa, fruto inteiro, casca (estrutura interna) e amêndoa



Fonte: Autor (2024)

Segundo Rinaldi (2021), semente (amêndoa) do baru é rica em proteínas, gorduras, vitaminas e minerais além de ser uma boa fonte de energia. O baru é uma espécie importante para o Cerrado brasileiro, fornecendo sombra e alimento para animais silvestres e o seu fruto é uma importante fonte de renda para as comunidades tradicionais do Cerrado.

A aplicação dessas sementes pela agroindústria é economicamente vantajosa, uma vez que a geração de resíduos é mínima, dada a possibilidade de aproveitamento

quase integral dos frutos. A semente, abundante em óleo de alta qualidade na composição de ácidos graxos, apresenta propriedades medicinais (RINALDI, 2021).

A partir do epicarpo, pericarpo e endocarpo, é possível extrair carvão com elevado poder calorífico, embora apresente um ponto de ignição mais alto. Da fumaça destilada, obtêm-se o alcatrão e o ácido pirolenhoso, conforme descrito por Carraza e Ávila (2010). Os frutos sem semente são utilizados na produção de artesanato, com destaque para o endocarpo polido de coloração marrom.

O baru está ameaçado de extinção devido ao desmatamento, à exploração madeireira e às queimadas. Em vista disso, é uma peça de interesse para uso sustentável do Cerrado como forma de promover a melhoria da qualidade de vida e da economia regional, além de contribuir para a conservação do bioma, oferecendo uma solução frente à exploração insustentável dos recursos naturais que o ameaçam.

3.4 Conversão térmica da biomassa: pirólise

A pirólise assume um papel fundamental em diversas vias de conversão termoquímica, sendo uma etapa crucial no processo. Nesse procedimento, a biomassa passa por decomposição térmica mediante a aplicação de calor, em ambiente isento de oxigênio (atmosfera inerte) e em temperaturas moderadas (500-700 °C). Como resultado, são obtidos produtos com propriedades físico-químicas superiores às da biomassa em seu estado inicial (MOREIRA, 2015).

Durante a pirólise, a temperatura favorece a ruptura das ligações químicas na estrutura sólida, liberando compostos de cadeia menor na forma de gás, enquanto uma fração permanece no estado sólido (biocarvão). A distribuição relativa de cada produto da pirólise está sujeita a variações conforme os parâmetros, como taxa de aquecimento, pressão, temperatura final e tempo de residência (DA SILVA, 2021).

A pirólise lenta é um processo utilizado na produção de biocarvão. Esse método envolve a decomposição térmica da biomassa em uma atmosfera com pouco ou nenhum oxigênio, a temperaturas geralmente entre 300°C e 700°C, e ocorre ao longo de um período prolongado. A pirólise lenta maximiza a produção de biocarvão (MAIA, 2013).

3.5 Técnicas de caracterização da biomassa e do biocarvão

Torna-se essencial caracterizar a biomassa e o produto da pirólise para avaliar sua qualidade e aplicações potenciais. As técnicas de caracterização são utilizadas para determinar as propriedades físicas, químicas e estruturais dos produtos do biocarvão. Tais informações podem ser utilizadas para selecionar a aplicação mais adequados ao produto da pirólise. As técnicas analíticas utilizadas na caracterização estão resumidamente descritas na Tabela 1, e, detalhadamente na sequência.

Tabela 1: Métodos de caracterização e suas respectivas aplicações na caracterização da biomassa e do biocarvão

Método	Aplicação na caracterização da biomassa e do biocarvão
Espectroscopia de luz no infravermelho (FT-IR)	Identificação de grupos funcionais na superfície do biocarvão.
Difratometria de raios X	Determinação da estrutura cristalina e da composição mineral do biocarvão.
Análise termogravimétrica (TG)	Avaliação da estabilidade térmica e da composição volátil do biocarvão.
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	Análise da morfologia e da estrutura superficial do biocarvão.
Área superficial específica (Bet)	Medição da área superficial específica e da porosidade do biocarvão.
Espectroscopia Raman	Caracterização das estruturas de carbono (grafítico e amorfo) presentes no biocarvão.
Titulação de Boehm	Quantificação dos grupos ácidos e básicos na superfície do biocarvão.

Fonte: Autor (2024)

3.5.1 Espectroscopia de luz no infravermelho (FT-IR)

A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) é uma técnica analítica que utiliza a interação da radiação infravermelha com as moléculas

de uma amostra para obter informações sobre sua estrutura e composição química; quando a radiação infravermelha incide sobre uma molécula, ela pode induzir vibrações nas ligações químicas da molécula. A frequência dessas vibrações é determinada pelo tipo de ligação química e sua intensidade. A técnica de FT-IR mensura a intensidade da radiação infravermelha absorvida pela amostra em relação à frequência (OLIVEIRA, 2011).

O espectro de absorção infravermelha de uma amostra é uma representação gráfica da intensidade da radiação infravermelha absorvida em relação à frequência. Os picos presentes no espectro correspondem a vibrações específicas das ligações químicas na amostra. A identificação desses picos pode ser empregada para reconhecer a presença de grupos funcionais ou ligações químicas específicas na amostra (SALA, 2011).

3.5.2 Difractometria de raios-X

A Difractometria de raios-X (DRX) é uma técnica analítica que emprega a difração de raios-X para fornecer informações sobre a estrutura cristalina de uma amostra. Os raios-X, sendo uma forma de radiação eletromagnética são utilizados para investigar a estrutura de materiais em escala atômica (RODRIGUES, 2021).

Ainda, segundo o mesmo autor, o fenômeno de difração de raios-X ocorre quando esses raios são dispersados por átomos da estrutura cristalina que interagem com os raios-X, espalhando-os em diversas direções. Contudo, somente os raios-X espalhados em ângulos específicos interferem construtivamente, resultando na formação de um padrão de difração. Esse padrão é uma representação gráfica da intensidade da difração em relação ao ângulo de difração. A análise desse padrão permite a determinação da estrutura cristalina da amostra.

3.5.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

Fundamenta-se na medição contínua da massa da amostra durante um processo de aquecimento. Normalmente, observa-se uma diminuição na massa devido à perda de umidade, componentes voláteis e reações de pirólise. Essa análise pode ser realizada em atmosfera oxidante ou inerte, e a representação gráfica dos resultados permite inferir informações sobre a estabilidade térmica, percentual de umidade, teor de componentes voláteis e cinzas; a curva de análise termogravimétrica

é uma representação gráfica da variação da massa da amostra em função da temperatura (SALA, 2011).

3.5.4 Microscopia Eletrônica Varredura (MEV)

A MEV é utilizada com a finalidade de examinar as características microestruturais da biomassa empregada, além de acompanhar as alterações que ocorrem em decorrência do aumento da temperatura durante o processo de pirólise. A análise possibilita a obtenção de informações sobre a morfologia e composição de uma amostra sólida, incluindo o estudo de carvões ativados. Tem a capacidade de fornecer informações cruciais sobre a estrutura do material em análise, incluindo composição, topografia, textura, forma tridimensional e características de superfície (DEDAVID *et al.*, 2007).

3.5.5 Área superficial específica (BET).

Segundo Costa Junior, 2014, o método de Brunauer Emmett e Teller (BET) é amplamente utilizado para adsorção em multicamadas, permitindo a determinação do volume de microporos (VM), volume de mesoporos (VMS), volume total de poros (VP), área de microporos (SM), distribuição do tamanho dos poros e diâmetro médio dos poros (D). A área superficial e demais parâmetros medidos representam parâmetros cruciais na avaliação de sua capacidade adsorvente.

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio pela técnica BET são representações gráficas que indicam a quantidade de nitrogênio adsorvido em uma superfície sólida em relação à pressão de nitrogênio.

3.5.6 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica analítica que fornece informações detalhadas sobre a estrutura molecular de uma substância. Ela explora a interação entre a luz e a matéria, usando um laser para iluminar uma amostra e detectar a luz dispersa. As mudanças na energia da luz dispersa são registradas e analisadas para identificar as vibrações moleculares específicas.

Quando a luz monocromática incide em uma amostra, algumas das moléculas da amostra absorvem a luz e vibram em uma frequência correspondente à energia da luz absorvida. A luz restante é dispersa em todas as direções. Parte da luz dispersa é

desviada em frequência, o que ocorre quando a energia da luz é alterada pela interação com as vibrações moleculares (MORRIS, 2008).

3.5.7 Titulação de Boehm

A titulação de Boehm é uma ferramenta importante para a caracterização de materiais adsorventes, como carvão ativado e biocarvão. A concentração de grupos funcionais ácidos na superfície de um material pode influenciar suas propriedades de adsorção.

O método de Boehm consiste na neutralização seletiva dos grupos ácidos presentes na superfície do carvão ativado (CA) e biocarvão por meio de bases de diferentes forças, ao passo que os grupos básicos são neutralizados utilizando uma solução de HCl. Conforme Boehm, a quantidade dos vários tipos de grupos ácidos é calculada a partir da consideração de que grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos são neutralizados por NaOH; grupos carboxílicos e lactônicos são neutralizados por Na_2CO_3 e NaHCO_3 neutraliza apenas os grupos carboxílicos (BOEHM, 2002). O método de Boehm fornece informações qualitativa e quantitativa sobre a superfície do carvão.

3.5.8 Análise Elementar (CHNO)

A análise elementar é empregada na quantificação dos conteúdos de elementos químicos, tais como carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) em base seca. No decorrer do procedimento, a amostra é submetida à combustão em uma atmosfera de oxigênio puro, e os gases resultantes (N_2 , CO_2 , H_2O) são conduzidos por uma corrente de hélio e identificados por meio de um detector de condutividade térmica (TCD).

A análise elementar do biocarvão desempenha um papel crucial no desenvolvimento de aplicações para esse material. A composição química do biocarvão exerce influência direta em suas propriedades físicas, químicas e biológicas (PARIKH *et al*, 2007).

3.5.9 Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

O ponto em que a carga superficial do carvão ativado se anula é designado como ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Em outras palavras, em valores de pH abaixo do pH_{PCZ} ,

a superfície do carvão ativado é positivamente carregada, enquanto acima desse valor, a carga torna-se negativa. A interação entre o adsorvato e o adsorvente segue o seguinte padrão: quando o pH da solução é superior ao pH_{PCZ} , a superfície do adsorvente adquire uma carga negativa, permitindo a interação com espécies positivas. Por outro lado, quando o pH da solução é inferior ao pH_{PCZ} , a superfície sólida adquire uma carga positiva, possibilitando a interação com espécies negativas (FIOL, 2009).

3.6 Poluentes emergentes

De acordo com Riguetto *et al.* (2021), os contaminantes emergentes incluem fármacos, produtos de higiene pessoal, pesticidas, corantes, plastificantes e outros. Os produtos de higiene pessoal têm recebido atenção especial devido à sua detecção em águas superficiais, residuais e de consumo, levantando preocupações em relação aos danos que podem causar à saúde humana e ao ecossistema, como apontado por Nguyen *et al.* (2020).

Existe ainda pouca compreensão sobre os efeitos dos contaminantes emergentes nos seres vivos, mas muitas pesquisas têm sido realizadas devido à persistência e bioacumulação desses compostos no meio ambiente (Streit *et al.*, 2021).

A poluição ambiental continua a ser um dos maiores problemas decorrentes do desenvolvimento tecnológico. Os compostos fenólicos e seus derivados são reconhecidos como poluentes e são liberados no meio ambiente durante sua produção e uso. Eles provêm principalmente de descargas de indústrias têxteis, petroquímicas, refinarias de petróleo, corantes, plásticos, farmacêuticas e cosméticas (AMOLA *et al.* 2022).

Portanto, para atender aos padrões regulatórios, os efluentes contendo esses poluentes devem ser tratados antes do seu lançamento. Vários processos de tratamento de águas contaminadas com derivados fenólicos têm sido recomendados, incluindo processos físicos, químicos ou biológicos convencionais, como oxidação química, redução química, precipitação química, adsorção, troca iônica, extração por solvente, osmose reversa e biodegradação aeróbica e anaeróbica (Amola, 2022). No entanto, a aplicação de alguns desses métodos é restrita não apenas por razões

técnicas e econômicas, mas também porque alguns deles não são acessíveis a países em desenvolvimento. Por essa razão, pesquisadores têm investigado o desenvolvimento de métodos menos dispendiosos, incluindo a adsorção em adsorventes de menor custo (Li *et al*, 2020). Esses adsorventes menos caros podem ser biomassa simples ou carvões ativados preparados a partir de resíduos agroindustriais (Alwi *et al*, 2020).

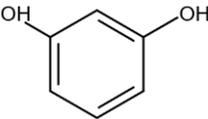
3.6.1 Resorcinol

O resorcinol, entre outros compostos fenólicos têm sido identificados como poluentes emergentes perigosos devido à sua potencial toxicidade (Zhang, 2019). A presença desses compostos em águas residuais é prejudicial ao meio ambiente em geral e ao meio aquático em particular, pois eles se dissolvem facilmente e podem infiltrar-se no ambiente. Embora os efeitos carcinogênicos de desses compostos em humanos sejam controversos, causam toxicidade aguda em vários órgãos, como rins e estômago (Suresh, 2011), e são suspeitos de serem desreguladores endócrinos. O limite de exposição humana ao resorcinol é 10 mg/L. (Base de données Fiches Toxicologiques INRS, 2018).

Classificado como produto químico perigoso, sua inalação pode causar dor abdominal, náusea e perda de consciência, enquanto o contato com a pele pode resultar em vermelhidão e dor. Além disso, é prejudicial ao meio ambiente, pois se dissolve facilmente e pode contaminar cursos d'água, ameaçando peixes e outros organismos aquáticos. Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), estudos em animais mostram que o resorcinol pode causar disfunção da tireoide, efeitos no sistema nervoso central, disfunção do sistema imunológico e alterações nas células vermelhas do sangue (AGARWAL, 2017).

A Tabela 2 traz as características químicas do adsorvato (resorcinol). Tais propriedades são de extrema relevância, pois são determinantes na adsorção pelo biocarvão. Destaca-se o tamanho molecular no preenchimento de poros do biocarvão, o *Pka* e sua importância na interação eletrostática e a alta solubilidade em água, que o torna potencial poluente em corpos hídricos

Tabela 2 - Características químicas do resorcinol

Resorcinol (resorcina)	
Fórmula molecular	C ₆ H ₆ O ₂
IUPAC	1,3-Diidroxibenzeno
Massa molar(g/mol)	110,1
λ (nm)	272
<i>pka</i>	9,32 e 9,81
Solubilidade em água (20°C) gL ⁻¹	1400
Tamanho molecular estimado(nm)	0,69
Estrutura	

Fonte: CAS Common Chemistry (2024)

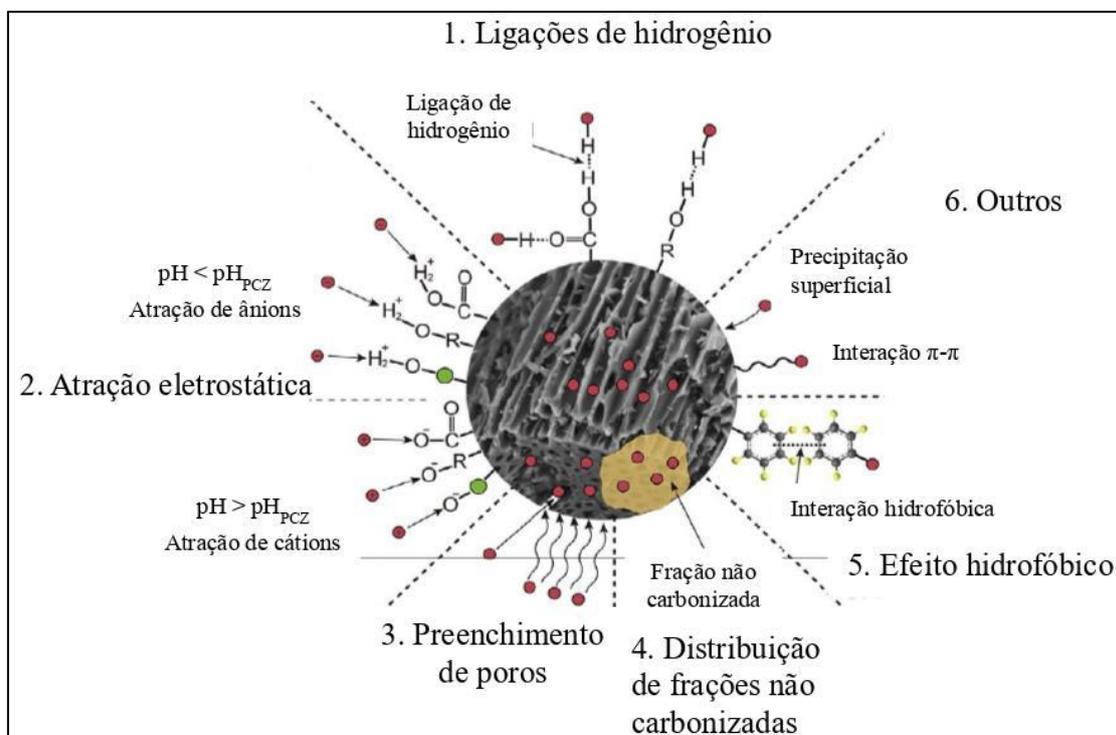
3.7 Adsorção

De Gisi *et al.* (2016) definem o princípio da adsorção como um processo de transporte de massa que se manifesta na interface entre duas fases distintas quando estas são colocadas em contato. O processo envolve o acúmulo de um componente ou conjunto de componentes específicos na interface, caracterizando a adsorção. Os agentes envolvidos no processo são chamados de adsorvente é o material sólido que possui uma superfície com alta capacidade de atrair e reter moléculas de outras substâncias. Imagine-o como um "ímã" que atrai moléculas específicas e o adsorvato, substância gasosa, líquida ou dissolvida que se acumula na superfície do adsorvente. São as moléculas que são "atraídas" e retidas pelo adsorvente.

A adsorção é uma técnica promissora para remover contaminantes emergentes devido ao seu baixo custo, alta eficiência e facilidade de operação. Os principais adsorventes são carbonáceos, sílicas e zeólitas, mas materiais residuais também mostraram resultados promissores. A adsorção permite a recuperação e reutilização do adsorvente após o tratamento. (DOTTO E MCKAY, 2020).

A Figura 2 apresenta os principais mecanismos de adsorção e interação entre o biocarvão e contaminantes orgânicos.

Figura 2 – Mecanismo de adsorção proposto para contaminantes orgânicos



Fonte: adaptado de Tan *et al.* (2015).

Materiais adsorventes apresentam uma estrutura porosa, o que significa que possuem muitos poros minúsculos em sua superfície. Essa estrutura aumenta consideravelmente a área superficial disponível para a interação com outras moléculas. Essa grande área superficial é crucial para a eficiência do adsorvente, pois cria grande número de sítios ativos onde o adsorvato pode se ligar (PONNUCHAMY, 2023).

Além da quantidade de poros e dos grupos superficiais, o tamanho dos poros é fundamental na função de adsorção do biocarvão, relacionando-se com a especificidade das dimensões moleculares dos poluentes (ESCALANTE, 2016).

Os poros do material funcionam como estruturas em forma de funil, ramificadas sucessivamente, com diversos grupos funcionais que interagem com o poluente, facilitando a retenção de moléculas de baixo peso molecular (DĄBROWSKI, 2005).

A natureza da ligação entre o adsorvente e o adsorvato pode ser física ou química, o que determina o tipo de processo de adsorção (PONNUCHAMY, 2023):

- **Fississorção:** quando as interações entre o adsorvente e o adsorvato são forças físicas fracas, como dipolo-dipolo ou dispersão de London. Essa forma de interação é viável para grupos orgânicos que podem ser ionizados, tanto para os contaminantes quanto para os compostos presentes na superfície do biocarvão. No entanto, essa interação está sujeita a algumas condições, como a afinidade de adsorvatos aniônicos por biocarvão com superfície com cargas positivas. Além disso, o pH e a força iônica também afetam as interações eletrostáticas entre o biocarvão e o adsorvato orgânico.
- **Quimissorção:** quando as interações entre o adsorvente e o adsorvato são ligações químicas fortes, como ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo, forças de van der Waals ou interações de íons. Sendo o biocarvão composto principalmente por hidrocarbonetos e compostos oxigenados, existe a possibilidade de interação intermolecular entre átomos de hidrogênio do biocarvão e ligantes eletronegativos presentes nos contaminantes orgânicos ou a interação do oxigênio dos grupos funcionais do biocarvão com átomos de hidrogênio dos contaminantes.

3.8 Fatores que influenciam no processo de adsorção

Sabe-se que a eficácia da adsorção depende de vários aspectos, incluindo a propriedades do adsorvente, propriedade do adsorvato, pH da solução do adsorvato, a quantidade de adsorvente utilizado, o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato, concentração inicial do adsorvato e temperatura.

3.8.1 Propriedades do adsorvente

As propriedades texturais dos adsorventes, como área superficial, volume e tamanho de poros, são cruciais para a eficiência da adsorção. A eficácia do processo depende do tamanho da molécula do adsorvato em questão: moléculas pequenas são eficientemente adsorvidas por microporos, enquanto moléculas grandes são mais facilmente removidas por mesoporos (BAZZO, 2015).

3.8.2. Propriedades do Adsorvato.

A taxa de adsorção é influenciada pelas interações intermoleculares, sendo o tamanho da partícula do adsorvato um fator crucial que afeta essa taxa. Além disso, a polaridade do adsorvato também desempenha um papel significativo, pois espécies polares tendem a ter maior afinidade pelo solvente ou pelo adsorvente, dependendo da polaridade.

3.8.3 pH

O pH é um dos parâmetros mais importantes que influenciam a adsorção de diferentes moléculas em diversos materiais. Através da modificação do pH da solução, podemos alterar a carga superficial do adsorvente e do adsorvato, impactando diretamente as interações eletrostáticas e as forças de ligação entre ambos. Em pH baixo, a superfície do adsorvente tende a ser protonada, adquirindo carga positiva. Isso facilita a adsorção de ânions (carga negativa) através da atração eletrostática. Já em pH alto, a superfície do adsorvente se torna desprotonada, assumindo carga negativa. Nesse cenário, a adsorção de cátions (carga positiva) é favorecida (WAN, 2020). Essa variação influencia a atração ou repulsão eletrostática entre o adsorvato e adsorvente, impactando diretamente a eficácia da adsorção. Além disso, o pH pode modificar a ionização dos grupos funcionais na superfície do biocarvão, afetando sua capacidade de adsorver contaminantes

3.8.4 Massa de adsorvente

A quantidade (g) de material empregada exerce uma influência direta na capacidade de adsorção do material. Aumentar a massa de adsorvente, geralmente se traduz em uma maior capacidade de adsorção, pois proporciona um número mais expressivo de sítios ativos para a captura do adsorvato presentes na solução. No entanto, existe um ponto de equilíbrio crucial a ser ponderado. O acréscimo excessivo de biocarvão pode ocasionar uma redução na eficiência do processo de adsorção. Isso se deve à dificuldade que adsorvato tem para alcançar os sítios de adsorção, especialmente em sistemas onde a transferência de massa se configura como um fator limitante.

3.8.5 Concentração inicial do adsorvato

A maior concentração inicial do adsorvato aumenta diretamente a capacidade de adsorção (q). Esse efeito ocorre devido ao aumento da força motriz, que supera a resistência à transferência de massa do adsorvato entre as fases líquida e sólida, permitindo maior quantidade adsorvida (q_e) (CARDOSO, 2012). No entanto, uma vez que os sítios ativos do adsorvente estejam saturados, a eficiência de remoção pode diminuir (BAZZO, 2015).

3.8.6 Temperatura

Na adsorção, a temperatura exerce influência significativa na constante de velocidade do processo. Um aumento na temperatura eleva a energia cinética e a mobilidade das moléculas do adsorvato, acelerando a difusão dentro das partículas adsorventes. No entanto, em certas circunstâncias, o aumento da temperatura pode não ser benéfico para a adsorção, podendo afetar a solubilidade e o potencial químico do adsorvato. Portanto, variações na temperatura durante o processo alteram a capacidade de adsorção.

3.9 Modelos cinéticos

Cinética de adsorção auxilia compreender o mecanismo de interação entre adsorvente e adsorvato. Neste estudo a cinética de adsorção do resorcinol no biocarvão produzido foi investigada empregando os modelos cinéticos não lineares de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem (Tabela 3).

Tabela 3 – Modelos matemáticos cinéticos e de equilíbrio não lineares utilizados.

	Equações	Modelos
Modelos cinéticos		
Eq.1	$q_t = q_e \cdot [1 - \exp(-k_1 \cdot t)]$	Pseudo-primeira ordem
Eq.2	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{[k_2 (q_e) \cdot t + 1]}$	Pseudo-segunda ordem
Modelos de equilíbrio		
Eq.3	$q_e = \frac{QL_{e\max}}{1 + K_L \cdot C_e}$	Langmuir
Eq.4	$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n_F}}$	Freundlich
Eq.5	$q = \frac{q_{\max} K C^n}{1 + K C^n}$	Sips

Fonte: Autor (2024)

O modelo de Pseudo-primeira ordem (Eq.1, Tabela 3), é um modelo empírico que descreve a taxa de reações químicas. Ele assume que a taxa de reação é proporcional à diferença entre a quantidade de adsorvente adsorvida no equilíbrio e a quantidade de adsorvente adsorvida no tempo (DE MATOS TEIXEIRA, 2020). O modelo sugere ainda que a adsorção não é influenciada pela quantidade de adsorvato e que a difusão externa é o fator determinante da cinética, permitindo que as moléculas do adsorvato fluam livremente entre o adsorvente (DA SILVA, *et al.*, 2018).

O modelo de Pseudo-segunda ordem (Eq.2, Tabela 3), é um modelo empírico que é usado para descrever a taxa de reações químicas. O modelo assume que a taxa de reação é proporcional ao quadrado do número de sítios de adsorção vazios na superfície do adsorvente (BLANCHARD *et al.*, 1984). Ainda, segundo Umpierrez, 2021, o modelo pode ser usado para analisar dados cinéticos de adsorção para determinar a capacidade máxima de adsorção e a constante de taxa de Pseudo-segunda ordem, além de poder prever a quantidade de adsorvente que será adsorvida em um determinado tempo.

3.10 Modelos não lineares de equilíbrio

As isotermas de adsorção descrevem o equilíbrio entre a quantidade de adsorvato adsorvido e a concentração remanescente em solução, em uma temperatura específica (HARO, 2017). Essas curvas são essenciais para calcular a capacidade de adsorção do adsorvente, mecanismos de adsorção e as propriedades superficiais do material adsorvente. Foram utilizados diferentes modelos para analisar os dados experimentais das isotermas de equilíbrio de adsorção neste estudo, incluindo Langmuir, Freundlich e Sips.

O modelo de Langmuir (Eq3, Tabela 3), propõe que a adsorção em superfícies sólidas ocorre de forma específica e limitada, onde a superfície do sólido possui um número fixo de sítios específicos, como pequenos compartimentos, onde as moléculas do adsorvato podem se fixar. Cada sítio só pode acomodar uma única molécula. Para que a adsorção ocorra, as moléculas precisam ter energia suficiente para se ligar aos sítios da superfície. O modelo de Langmuir descreve a formação de uma monocamada de moléculas adsorvidas na superfície do sólido. Uma vez que todos os sítios da superfície estejam ocupados, a adsorção não aumenta mais. (CARDOSO, 2020).

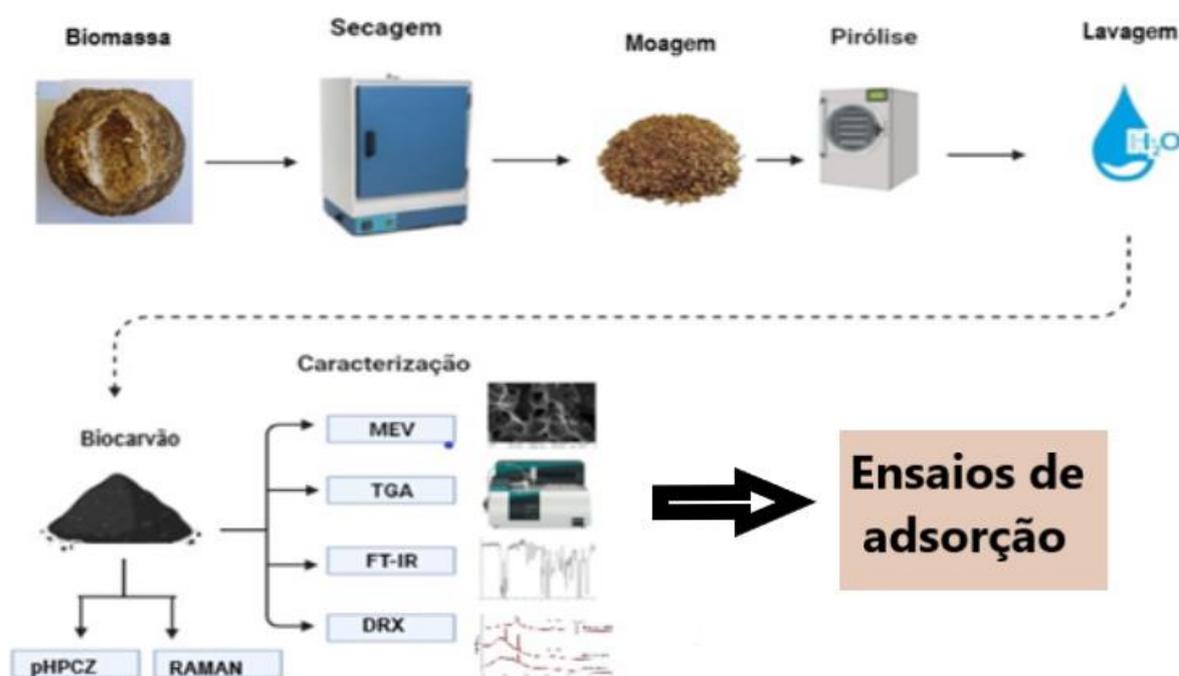
O modelo de Freundlich (Eq.4, Tabela 3), pressupõe que a superfície do adsorvente gerado consiste em sítios de adsorção energeticamente heterogêneos, possibilitando assim a adsorção em várias camadas (FITO *et al*, 2019). O modelo de Langmuir indica que a adsorção ocorre em uma superfície homogênea com um número limitado de sítios de adsorção, enquanto o modelo de Sips sugere que a adsorção ocorre em uma superfície heterogênea com diferentes tipos de sítios de adsorção.

O modelo de Sips (Eq5, Tabela 3) é uma equação empírica comumente usada na cinética de adsorção para descrever a relação entre a quantidade de adsorvato adsorvido em uma superfície e a concentração do adsorvato na fase líquida. Este modelo é uma generalização dos modelos de Langmuir e Freundlich. Matematicamente, o modelo de Sips relaciona a quantidade de adsorvato adsorvida com a concentração do adsorvato no equilíbrio. A equação inclui parâmetros que refletem a heterogeneidade da superfície e a interação entre as moléculas (expoente de Sips, n). (DWIVEDI, *et al.*, 2010).

4 METODOLOGIA

O diagrama representando a etapa metodológica utilizada nesta pesquisa encontra-se na Figura 3, nesta, são apresentadas as etapas que englobam desde a aquisição da biomassa precursora até os ensaios de adsorção de resorcinol, passando pela separação do resíduo, procedimentos de limpeza e preparação, pirólise e caracterização. A descrição detalhada de cada uma dessas etapas será apresentada a seguir.

Figura 3 – Fluxograma geral da metodologia adotada



Fonte: Autor (2023)

4.1 Reagentes e Soluções

Os químicos utilizados nos experimentos foram de grau analítico (P.A.), incluindo:

- Ácido clorídrico a 37% (Merck, Brasil), (para produção de solução HCl, 0,1M)
- Hidróxido de sódio, (Merck, Brasil) (para produção de solução NaOH, 0,1M)
- Resorcinol (resorcina), (Êxodo Científica, Brasil)
- Foi preparada uma solução aquosa de resorcinol a 1000 mg L⁻¹, a partir da qual foram feitas diluições sucessivas para obter as concentrações desejadas.

4.2 Coleta da biomassa

Os frutos de Baru foram doados por produtores rurais da cidade de Campo Grande, Mato Grosso do Sul, Brasil, e enviados ao Laboratório de Materiais e Meio Ambiente da Universidade Federal do Pampa (Unipampa), localizado em Bagé, para a realização dos ensaios experimentais propostos.

4.3 Sistema de pirólise para produção do Biocarvão

A técnica de pirólise lenta foi aplicada para a produção do biocarvão com em forno convencional. O processo pirólise térmica da biomassa ocorreu da seguinte maneira: Cadinhos de porcelana de volume de 100 mL foram completados com a biomassa até o limite do volume, tampados para limitar presença de oxigênio (ausência parcial de oxigênio) e levados a mufla de marca JUNG modelo 0612 para tratamento térmico utilizando uma taxa de aquecimento de 8,5 °C/min até atingir 530 °C e mantido nesta condição por 1h30. O material carbonoso obtido (biocarvão) foi então, resfriado, lavado, seco, moído e peneirado (peneira 160 mesh). O Biocarvão foi denominado de Ba-BC.

4.4 Caracterização do Ba-BC

A caracterização do Ba-BC produzido foi realizada através das técnicas analíticas de Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada em Fourier – FT-IR, Difratomia de raios-X - DRX, Análise Termogravimétrica - TGA, Microscopia Eletrônica Varredura - MEV, Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ - BET, Espectroscopia Raman, Análise elementar, Ponto de carga zero (pH_{PCZ}) e Rendimento gravimétrico (CIMIRRO *et al.*, 2020; Schneider, 2018).

4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia superficial do Ba-BC foi analisada através de ensaios de MEV realizados em um aparelho FEI Quanta 250, empregando tensão de 20 kV e 60 pA. As amostras foram colocadas em um suporte metálico (stub), utilizando-se fita de carbono e em seguida metalizadas em um equipamento metalizador. As análises foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul (CEME-Sul) da Universidade Federal do Rio Grande- FURG.

4.4.2 Rendimento de Ba-BC produzido

O rendimento percentual do Ba-BC produzido foi calculado através da Equação 6.

$$\%R = \left(\frac{m_f}{m_i} \right) \cdot 100 \quad (\text{Eq. 6})$$

onde:

%R = rendimento da carbonização (%),

m_f = massa final (g) de biocarvão

m_i = massa (g) de biomassa *in natura*

4.4.3 Isoterma de adsorção e dessorção de N₂ (BET)

A isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foi obtida na temperatura de ebulição do nitrogênio, no Equipamento Micromeritics Tristar II Kr 3020. A amostra foi previamente aquecida a 70 C, sob vácuo, por 30h. A área específica foi estimada usando-se o método BET (Brunauer, Emmett and Teller) (WEBB, 1997) e a distribuição de tamanho de poros, usando-se o método DFT (Density Functional Theory). As medidas foram conduzidas no Laboratório de Sólidos e Superfícies do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Campus do Vale da UFRGS.

4.4.4 Quantificação de grupos ácidos e básicos

A titulação de Boehm, é uma técnica clássica e versátil para quantificar os grupos funcionais ácidos presentes na superfície de materiais diversos, como carvão ativado, biocarvão, óxidos metálicos e argilas. Essa técnica fornece informações valiosas sobre a química da superfície do material, permitindo uma melhor compreensão de suas propriedades e comportamentos (CUNHA, 2019).

Para determinar os grupos ácidos, foram adicionados 25 mL de uma solução padronizada de HCl (0,0800 mol/L) em três frascos Erlenmeyer de 250 mL contendo 0,5g de Ba-BC. Os frascos Erlenmeyer com a mistura foram vedados com filme plástico e mantidos sob agitação constante a 130 rpm, a 25°C, por 24 horas. Após esse período, uma alíquota de 10 mL da solução de HCl 0,0800 mol/L foi retirada, e o excesso de ácido foi titulado novamente com uma solução padronizada de NaOH 0,0800 mol/L, utilizando fenolftaleína como indicador. Para a determinação dos grupos

básicos, o mesmo procedimento foi seguido, exceto que uma alíquota de 10 mL da solução de NaOH foi retirada, e o excesso da base foi titulado com uma solução de HCl 0,0800 mol/L, também utilizando fenolftaleína como indicador.

A quantidade de acidez total e basicidade total, normalmente expressa em mmol/g de carvão, é calculada pela diferença entre a quantidade utilizada para titular a solução inicial e a solução final de massa conhecida.

4.4.5 Ponto de Carga Zero (pH_{pzc})

Para determinar o pH_{pzc} do Ba-BC, realizou-se o seguinte procedimento: adicionou-se 20 mL de uma solução de NaCl 0,05 mol/L a frascos de Erlenmeyer contendo diferentes valores iniciais de pH (ajustados previamente para 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 através de HCl ou NaOH 0,1 mol/L). Em seguida, foram acrescentados 50 mg de BA-BC a cada Erlenmeyer. Os frascos foram tampados, agitados a 150 rpm e mantidos a 25°C por 24 h para atingir o equilíbrio. Após a fase de equilíbrio, as suspensões foram filtradas, e os valores de pH final foram medidos utilizando um pHmetro digital da marca DEL Lab. O pH_{pzc} foi determinado como o ponto em que a curva de ΔpH (diferença entre pH final e pH inicial) em função do pH inicial cruzou a linha zero.

4.4.6 Espectroscopia Raman

As medições de espectroscopia Raman foram feitas à temperatura ambiente usando um sistema de microposicionamento B&W Tek e um monocromador Andor Shamrock 303i. Um dispositivo de depleção profunda com resfriamento termoelétrico de carga a -80°C foi utilizado para a detecção do sinal, permitindo uma corrente escura desprezível. Um microscópio equipado com uma lente objetiva de 40x foi usado para focalizar o feixe do laser de excitação de 532 nm na amostra e coletar o sinal Raman na direção do retroespalhamento. A potência de excitação foi mantida em 0,20 $\text{mW}\cdot\mu\text{m}^{-2}$ para evitar quaisquer efeitos térmicos.

4.4.7 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

A identificação dos grupos químicos presentes na superfície da biomassa precursora e do BA-BC foi realizada utilizando um espectrofotômetro Spectrum-Two

FT-IR (Perkin Elmer, EUA). A preparação da amostra de BA-BC envolveu a maceração de KBr em uma proporção de 10:1 mg em um almofariz de ágata, resultando em um pó fino e homogêneo. Os espectros foram registrados utilizando uma pequena amostra dos materiais, na faixa de número de onda de 400 a 4000 cm^{-1} , com 32 varreduras por espectro e resolução de 4 cm^{-1} .

4.4.8 Difratometria de raios-X (DRX)

A análise de DRX da biomassa e do BA-BC foi realizada utilizando um difratômetro de raios-X Rigaku (Modelo ULTIMA IV), equipado com uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), e seguindo a geometria Bragg-Brentano. O equipamento operou com uma tensão de 40 kV e uma corrente de 20 mA. A amostra foi posicionada em uma placa de vidro, e as varreduras foram realizadas na faixa de 20° a 80° em temperatura ambiente, com um tempo de integração de 5 segundos.

4.4.9 Análise Elementar (CHNO)

As análises de CHNO foram realizadas tanto na biomassa in natura quanto no biocarvão produzido, utilizando um analisador elementar Perkin Elmer CHN/SO PE modelo 2400. Cerca de 10 mg da amostra foram pesados em cápsulas de estanho e incinerados a uma temperatura próxima de 1000°C por 600 segundos, sob fluxo de gás hélio. Foram determinadas as frações mássicas de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), e a fração mássica de oxigênio foi calculada por diferença.

4.4.10 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA) da biomassa e do Ba-BC foram realizadas com um analisador termogravimétrico DTG-60H da Shimadzu, utilizando um cadinho de platina. Os testes foram conduzidos em atmosfera de nitrogênio, com um fluxo constante de 10 mL/min, uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, começando a partir de 25 °C até alcançar 1000 °C.

4.5 Estudos de adsorção

Importantes parâmetros que podem influenciar na eficiência de remoção do resorcinol tais como: pH da solução, quantidade de massa de adsorvente, tempo de contato, e concentração inicial foram investigados. Os experimentos de adsorção

foram conduzidos com a avaliação desses diversos parâmetros, com o objetivo de maximizar a adsorção.

Para os estudos de adsorção, foram utilizadas diferentes quantidades de massa de biocarvão (10mg-200mg) que foram suspensas em 20,0 mL de soluções de resorcinol (10 mg.L⁻¹ a 200 mg.L⁻¹) em diferentes valores de pH (2-10), em Erlenmeyers de vidro de 125 mL. Em seguida, os Erlenmeyers foram mantidos sob agitação constante (130 rpm), por um período (5 a 90 min) a 25°C. Posteriormente, a fase sólida (biocarvão) foi separado da fase líquida através de centrifugação a 3000 rpm por 20,0 min. A concentração final remanescente de resorcinol que permaneceu em solução após a adsorção foi determinada por espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta utilizando um espectrofotômetro UV- Vis (Agilent, Cary 50 Bio, EUA), considerando o comprimento de onda (λ nm) de máxima absorção do resorcinol em 272 nm. A capacidade de adsorção (q_e , q_t) de resorcinol e a porcentagem de remoção (R%), são obtidos pelas Equações 7, 8 e 9, respectivamente.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad (\text{Eq.7})$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} V \quad (\text{Eq. 8})$$

$$R\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} 100 \quad (\text{Eq.9})$$

Onde q_e e q_t representam a capacidade de adsorção (mg g⁻¹), C_0 representa a concentração inicial (mg/L) de resorcinol, C_f a concentração final (mg/L) de resorcinol após adsorção, m a massa do adsorvente (mg), e V é o volume da solução (L) de resorcinol

4.6 Qualidade e avaliação estatística

Todos os experimentos foram conduzidos em triplicata para assegurar a reprodutibilidade, confiabilidade e precisão dos dados experimentais. Os desvios padrão relativos de todas as medições foram inferiores a 5% (n=3)

Os modelos cinéticos e de equilíbrio foram ajustados empregando os métodos não lineares como o método Simplex e o algoritmo de Levenberg-Marquardt usando as instalações de ajuste do software Origin 8.0.

A adequação dos modelos de equilíbrio e cinético foi avaliada por meio do coeficiente de determinação (R^2), e do desvio padrão dos resíduos (SD) (CUNHA, 2019). As expressões matemáticas para os respectivos R^2 , e SD são apresentadas nas Equações 10 e 11, respectivamente.

$$R^2 = \frac{\sum_i n(qi_{experimental} - \bar{qi}_{experimental})^2 - \sum_i n(qi_{experimental} - qi_{modelo})^2}{\sum_i n(qi_{experimental} - \bar{qi}_{experimental})^2} \quad (\text{Eq.10})$$

$$SD = \sqrt{\left(\frac{1}{n-p}\right) \cdot \sum_i n (qi_{experimental} - qi_{modelo})^2} \quad (\text{Eq.11})$$

onde, q_i, exp é um valor q experimental particular; \bar{q}_{exp} é a média de todos os valores de q experimentais medidos; q_i, modelo é o valor teórico individual de q previsto pelo modelo; p é o número de parâmetros no modelo de ajuste e n é o número de experimentos.

Estudos cinéticos

Os dados cinéticos de adsorção do resorcinol pelo biocarvão foram analisados utilizando os modelos cinéticos não lineares de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem apresentados na Tabela 2, correspondentes as Eq1 e Eq2 respectivamente.

Estudos de equilíbrio

Os dados de equilíbrio de adsorção do resorcinol pelo biocarvão foram analisados utilizando os modelos cinéticos não lineares de Langmuir, Freundlich e Sips apresentados na Tabela 2 (Equações 3, 4 e 5, respectivamente), correspondentes a Eqx, Eqye Eqx respectivamente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Rendimento da pirólise

O rendimento do processo de obtenção de biocarvão representa a quantidade de biocarvão obtida a partir da matéria-prima inicial. Esse rendimento varia conforme as condições específicas de pirólise, como temperatura, tempo de exposição e tipo de biomassa utilizada. O objetivo principal é maximizar esse rendimento para otimizar a produção de biocarvão. O rendimento do processo de obtenção do biocarvão foi calculado a partir da Equação 6. Com base na Equação 6, o rendimento obtido foi de 42%. considerado satisfatório quando comparado aos rendimentos apresentados por outras biomassas fontes de carbono para obtenção de biocarvão (Tabela 3). Segundo Dunnigan *et al.*, 2018, o aumento da temperatura de pirólise faz com que o rendimento da conversão em biocarvão diminua, pela maior degradação dos componentes e formação de compostos gasosos.

A Tabela 4, mostra rendimentos da pirólise de diferentes biomassas utilizadas na produção de biocarvão. Ao analisarmos os dados da Tabela 4, verifica-se que o rendimento da pirólise (530°C) da casca de baru foi superior aos rendimentos apresentados pelas diferentes biomassas submetidas as mesmas condições de pirólise deste estudo. A Tabela 4 mostra os rendimentos obtidos em estudos realizados na conversão térmica de algumas biomassas em biocarvão.

Tabela 4: Rendimentos gravimétricos da pirólise de diferentes biomassas

Autor	Biomassa	Rendimento
Shneider, 2018	Fibra de coco verde	29,90%
Shneider, 2018	Resíduo da indústria de café	29,40%
Zhang, 2020	Resíduos agrícolas	32,75%
Selvarajoo, 2020	Fibra de palma	28,37%
Presente estudo	Casca de baru	42,00%

Fonte: Autor (2024)

5.2 Análise elementar CNHO

Na pesquisa sobre biocarvão e biomassa, a análise dos elementos carbono, nitrogênio, hidrogênio e oxigênio (CNHO) desempenha um papel crucial para

compreender as alterações químicas durante processos como a pirólise. Esta análise revela a composição dos materiais antes e após a pirólise, ajudando a elucidar a estrutura molecular e a estabilidade química do biocarvão produzido. Além disso, permite ajustar as condições de pirólise para produzir biocarvões com características desejadas. Por exemplo, a razão H/C pode indicar o nível de aromaticidade do material, já que a redução dessa razão sugere a quebra de ligações mais fracas e a formação de estruturas aromáticas. Além disso, a análise dos teores de carbono e oxigênio pode fornecer informações sobre a eficiência da conversão térmica e a presença de grupos funcionais de oxigênio residuais. A Tabela 4 apresenta a composição elementar (C, H, N e O), da biomassa precursora e do biocarvão produzido

Tabela 5. Composição percentual da biomassa precursora e do Ba-BC

Composição percentual	Matéria-prima	Biocarvão
C	58,70	81,40
H	3,61	2,30
N	0,48	0,70
*O	30,50	15,40
H/C	0,73	0,34
**Cinzas	6,80	1,20

Fonte: Autor (2023)

*Determinado por $\%O = 100 - (\%C + \%H + \%N + \% \text{ **cinzas})$

** Determinado por TGA usando ar sintético entre 800-1000°C

Os resultados apresentados na Tabela 5 estão em conformidade com a literatura, que inclui diversos estudos reportando valores semelhantes aos obtidos nesta pesquisa, como por exemplo os estudos realizados por SCHNEIDER, 2018 com 76,43 % de carbono no biocarvão de fibra de coco verde e 69,48% no biochar de palha de cana-de-açúcar; e SANTOS, 2021 que obteve porcentagem de carbono entre 68% B e 80% para biocarvão de casca de pinhão, mostrando que as conversões térmicas foram eficientes na dada temperatura pela alta quantidade de carbono nas amostras após a pirólise.

Com base nos resultados da Tabela 5, considera-se:

1. Elementos Químicos:

- **Carbono (C):** A biomassa apresenta 58,70% de carbono, enquanto o biocarvão possui 81,40%. Este aumento indica que o processo de carbonização concentra o carbono, através da perda de voláteis (H, O) durante a pirólise.
- **Hidrogênio (H):** O teor de hidrogênio na biomassa (3,61%) é consideravelmente maior do que no biocarvão (2,30%). A pirólise libera hidrogênio na forma de gases como H₂, CH₄, e H₂O diminuindo sua presença no biocarvão final.
- **Oxigênio (O):** Similarmente ao hidrogênio, a biomassa possui maior teor de oxigênio (30,50%) do que o biocarvão (15,40%). A pirólise reduz o teor de oxigênio substancialmente no biocarvão, indicando a perda de oxigênio através da liberação de gases (como CO₂ e H₂O) durante a carbonização. O oxigênio remanescente forma grupos funcionais diversos, conforme comprovado na análise de FT-IR.
- **Nitrogênio (N):** O nitrogênio é retido no biocarvão em quantidade similar à biomassa (0,48% vs. 0,70%). A temperatura e as condições de pirólise influenciam a retenção de nitrogênio, pelo fato de que pode ocorrer a concentração de compostos nitrogenados ou a fixação de nitrogênio durante a carbonização.

2. Razões Elementares:

- **Razão H/C:** A razão C/H da biomassa (0,738) é maior que a do biocarvão (0,34), indicando um aumento na aromaticidade e no caráter carbônico do biocarvão após a pirólise (SUN *et al*, 2017). A redução da razão H/C nos biocarvões em relação às biomassas indica a clivagem e quebra de ligações fracas durante a pirólise. Isso leva à formação de produtos aromáticos e, conseqüentemente, a um menor teor de hidrogênio (KIM, 2012). Pode-se concluir que a pirólise foi efetiva no aumento da porcentagem de carbono e diminuição de materiais voláteis, diminuindo a quantidade de hidrogênio e oxigênio, conforme a literatura mostra.

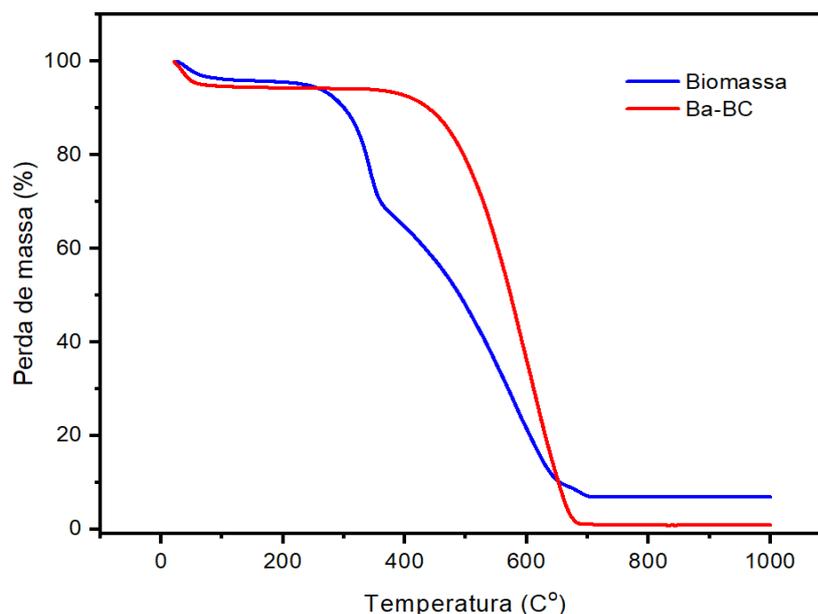
- **Razão O/C:** A razão O/C é um parâmetro para a polaridade da superfície, quanto maior a razão, mais grupos funcionais polares estão presentes na superfície do biocarvão. A razão O/C do biocarvão (0,19) é relativamente baixa. Isso evidencia a menor oxidação e maior estabilidade química do biocarvão, com predominância de grupos apolares (SPOKAS, 2010).

Diante do exposto, durante a carbonização, a matéria-prima se transforma em biocarvão pela remoção de componentes voláteis, como hidrogênio e oxigênio, resultando em um material com maior conteúdo de carbono e menos cinzas. Essas mudanças proporcionam ao biocarvão maior estabilidade e resistência à decomposição.

5.3 Análise termogravimétrica – TGA

A análise termogravimétrica (TGA), foi empregada para investigar os efeitos do aquecimento na biomassa e no biocarvão produzido, permitindo assim determinar a faixa de temperatura em que esses materiais alcançam uma composição química estável e definida, além de identificar o ponto inicial de decomposição. Os resultados desses estudos são apresentados na Figura 4. A Figura 4 ilustra os perfis das curvas termogravimétricas de perda de massa (%) em função da temperatura (°C) para a biomassa *in natura* e o Ba-BC. A análise destas curvas mostra a decomposição térmica dos materiais, possibilitando o estudo de suas propriedades e comportamentos sob diferentes temperaturas empregadas.

Figura 4: Curvas termogravimétricas da biomassa e do Ba-BC



Fonte: Autor (2023)

A Tabela 6 mostra, intervalos de temperatura, a perda de massa (%) e prováveis componentes degradados em cada estágio da pirólise.

TABELA 6: Intervalos de temperatura, perda de massa e componentes degradados

Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de Massa Biomassa (%)	Perda de Massa Biocarvão (%)	Componentes Degradados
0 - 200	~10	~5	Água e compostos voláteis leves
200 - 400	~40	~20	Hemicelulose e parte da celulose
400 - 600	~30	~50	Celulose e início da lignina
600 - 800	~10	~20	Lignina e materiais carbonáceos
800 - 1000	~10	~5	Materiais inorgânicos e resíduos

Fonte: Autor (2024)

Conforme demonstrado na Figura 4 (linha azul) e na Tabela 5, durante a decomposição térmica da biomassa *in natura*, observa-se uma perda gradual de massa de aproximadamente 10% entre 20°C e 200°C, devido à perda de umidade, reações de desidratação e decomposição parcial da hemicelulose. Com relação a perda de massa em torno de 70% entre a faixa de temperatura de 200°C e 600°C, é atribuída da degradação completa da hemicelulose, seguida das decomposições parciais de celulose e lignina (180 - 300 °C). A decomposição total de celulose e

parcial da lignina (300 - 370 °C); e acima de 370 °C ocorre a degradação total da lignina e consequente aumento do grau de carbonização. Já, entre as temperaturas 600°C e 800°C ocorre perda de massa mais lenta, de aproximadamente 10%, podendo ser atribuída à decomposição de compostos orgânicos mais estáveis (CUNHA *et al.*, 2018; LIMA *et al.*, 2019; ZHAO, 2017). O resíduo final em torno de 6,80% a temperatura 1000°C, corresponde a cinzas e outros componentes inorgânicos.

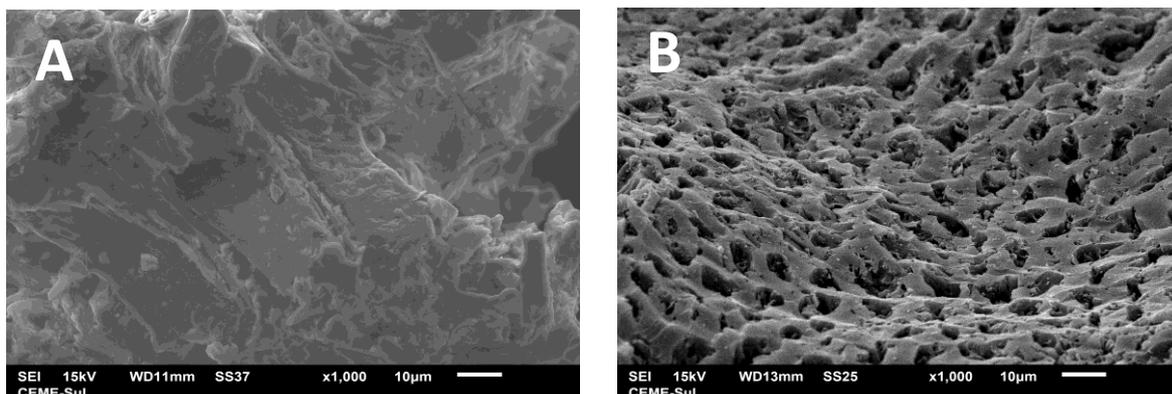
Com relação ao perfil termogravimétrico do Ba-BC (Figura 4, linha vermelha), é perceptível uma perda gradual de massa de aproximadamente 5% entre 20°C e 400°C, possivelmente atribuída à dessorção de água adsorvida. Observa-se também, uma significativa perda de massa entre 400°C e 600°C, devido à presença de componentes carbonáceos e lignina que se decompõem nessa faixa de temperatura, resultando na completa decomposição da matriz carbonácea. Por fim, observa-se perda de massa gradual em torno de 10% entre as temperaturas de 600°C e 800°C, atribuídas à decomposição de compostos mais estáveis, além disso, pode ocorrer degradação ou transformação de resíduos inorgânicos e minerais presentes no biocarvão. Estes materiais são mais estáveis, mas ainda podem apresentar alguma perda de massa ou reações químicas a altas temperaturas. (BENSIDHOM *et al.*, 2018; ZHAO, 2017; LIMA *et al.*, 2019). O resíduo (cinzas e inorgânico) a 1000°C foi de 1,2% de, considerado um excelente valor para biocarvão com aplicações adsorptivas. Os resultados das análises termogravimétricas confirmam a bem-sucedida conversão da casca de baru em biocarvão sob as condições de pirólise utilizadas. Os resultados apresentados na análise termogravimétrica corroboram com os resultados da espectroscopia no infravermelho (seção 5.5), onde é possível confirmar a degradação acentuada de grupos presentes na celulose e hemicelulose, como C-O de éter e O-H.

5.4 Microscopia Eletrônica Varredura (MEV)

As informações morfológicas da biomassa e do biocarvão produzido foram obtidas por imagens da superfície das amostras, capturadas por MEV. Os resultados da MEV estão demonstrados nas Figuras 5 A e 5B. A Figura 5A apresenta a micrografia da biomassa *in natura*, sem tratamento térmico, revelando uma superfície heterogênea, irregular e sem porosidade. Em contraste, a Figura 5B ilustra o Ba-BC submetido a uma preparação térmica a 530 °C, mostrando uma superfície porosa com

poros distribuídos uniformemente. A presença de poros sugere a formação de canais no biocarvão, o que aumenta sua superfície de contato e facilita as interações químicas entre o adsorvente e o adsorvato. A porosidade observada confirma que o processo de fabricação do Ba-BC foi bem-sucedido.

Figura 5– Micrografias **(A)** da biomassa *in natura* e **(B)** do Ba-BC (aumento 1000X)

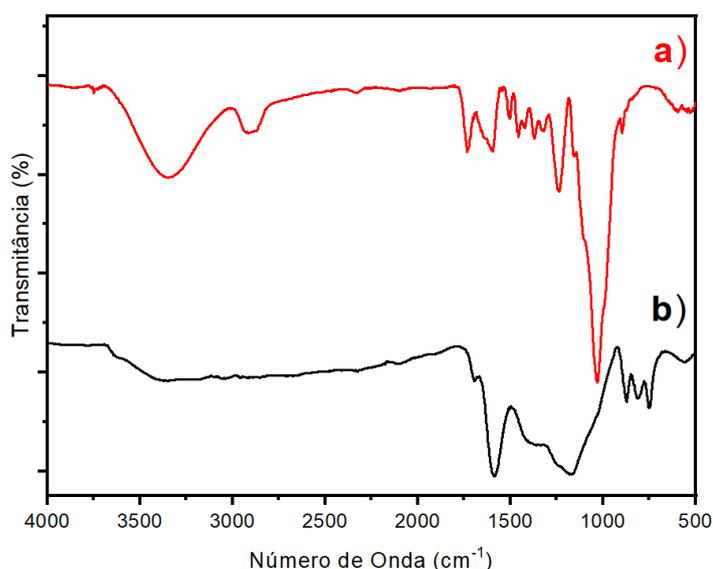


Fonte: Autor (2023)

5.5 Espectroscopia de infravermelho – FT-IR

Com objetivo de obter informações acerca da estrutura molecular, ligações químicas e grupos funcionais presentes superfície tanto na biomassa como no Ba-BC, os materiais foram submetidos a técnica de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), e os resultados são apresentados nas Figura 6.

Figura 6: Espectros de FT-IR da biomassa (a) e Ba-BC (b)



Fonte: Autor (2023)

A partir dos espectros na região do infravermelho gerados pela biomassa e pelo biocarvão, foi elaborado o Quadro 1, que mostra as principais bandas de absorção de cada amostra, juntamente com o grupo funcional atribuído para aquela banda.

Quadro 1: Bandas de absorção (cm^{-1}) e grupos funcionais presentes no Ba-BC

Banda (cm^{-1}) de absorção da biomassa	Banda (cm^{-1}) de absorção do biocarvão	Grupo funcional atribuído
3350	3220	Estiramento OH, NH (fenol e amina alifática)
2937	2958	Estiramento aldeídico CH,
2867	2850	Estiramento assimétrico CH_3
1729	-	Estiramento C=O (carbonila)
1613	1695	(C=O)
1507	1550	estiramento C=C em anéis aromáticos
1460	1450	Estiramento C=O (carboxílico)
1430	-	Deformação C-H em grupos metila
1370	-	deformação O-H em álcoois
1322	-	Estiramento C-O em álcoois, fenóis ou éteres
1243	-	Estiramento C-O-C em éteres ou ésteres
1032	1075	Estiramento C-O em álcoois, éteres, ácidos carboxílicos
-	960	Estiramento CH
890	890	(alcanos e aromáticos)

Fonte: Autor (2024)

Analisando o espectro da biomassa (Figura 6a) observa-se uma **banda absorção larga** em 3350 cm^{-1} : indicando a presença de grupos hidroxila (O-H), que são comuns em compostos orgânicos de biomassa, como celulose, hemicelulose e lignina (SUBRATTI *et al.*, 2021); já em 2937 cm^{-1} e 2867 cm^{-1} : estão associadas às vibrações de estiramento C-H de aldeídos e em grupos metila ($-\text{CH}_3$) e metileno ($-\text{CH}_2-$) (YANG, 2007). A banda absorção em 1729 cm^{-1} : sugere a presença de grupos carbonila (C=O), encontrados em compostos como ácidos carboxílicos, ésteres e

cetonas (MUNAJAD, 2018). A banda 1613 cm^{-1} está associada à vibração de estiramento C=C em anéis aromáticos, indicando a presença de estruturas aromáticas como as encontradas na lignina; também indicando a presença de lignina na biomassa pode ser mencionada a banda em 1507 cm^{-1} , relacionada às vibrações de estiramento C=C em anéis aromáticos, presentes na lignina (YANG, 2007). as bandas entre **$1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$** : indicam estiramentos C-O em álcoois, éteres, e ésteres indicando a presença de grupos funcionais na celulose, hemicelulose e lignina; finalmente, os picos **menores que 1000 cm^{-1}** : podem estar associados a deformações fora do plano de C-H em anéis aromáticos (BEHAZIN *et al*, 2016).

Já o espectro do biocarvão (Figura 6b), mostra ausência ou diminuição significativa da banda entre **3350 cm^{-1}** : sugerindo a redução ou remoção de grupos hidroxila (O-H) devido ao processo de pirólise, que elimina compostos voláteis e desidrata a biomassa (SUBRATTI *et al.*, 2021). Mostra, também, a diminuição das bandas entre **$3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$** indicando a redução dos estiramentos C-H, sugerindo a perda de grupos alquila e a aromatização da estrutura carbonácea. A banda entre **1695 cm^{-1}** corresponde à vibração de estiramento C=O (carbonila) e pode indicar a presença de grupos funcionais como aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos (Umpierrez *et al.*, 2018; Thue *et al.*, 2016). A presença da banda **1550 cm^{-1}** indica a presença de estruturas aromáticas e possivelmente novas ligações C=C formadas durante a pirólise. O pico **1450 cm^{-1}** corresponde ao estiramento C=O (carboxílico) podendo estar também associada a anéis aromáticos (YIN, 2013). Já, os picos **1075 cm^{-1} , 960 cm^{-1} e 890 cm^{-1}** são atribuídos a vibrações de deformação de ligações C-H fora do plano de alcanos e anéis aromáticos indicam a formação de novas estruturas aromáticas e a carbonização da biomassa. (BEHAZIN *et al*, 2016). Na Tabela 6, são apresentadas as principais bandas de absorção e seus respectivos grupos funcionais presentes na biomassa e no biocarvão produzido.

Ainda, com base na figura 6, a comparação entre os espectros da biomassa e do biocarvão (Figuras. 6a e 6b) evidencia claramente as mudanças químicas causadas pelo processo de pirólise:

1. **Redução de Grupos Hidroxila (O-H):** A pirólise remove água e outros compostos voláteis, resultando na diminuição dos grupos hidroxila observados na biomassa.
2. **Desaparecimento de Grupos Alquila (C-H):** A diminuição das bandas de C-H indica a quebra de ligações C-H e a formação de estruturas mais aromáticas e condensadas.
3. **Modificação de Grupos Carbonila (C=O):** Embora grupos carbonila ainda estejam presentes, sua estrutura e quantidade podem ter mudado, refletindo a formação de novos compostos durante a pirólise.
4. **Aumento de Estruturas Aromáticas:** As bandas persistentes e possivelmente mais definidas na região de $1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ sugerem um aumento na aromatização e na complexidade estrutural do biocarvão.

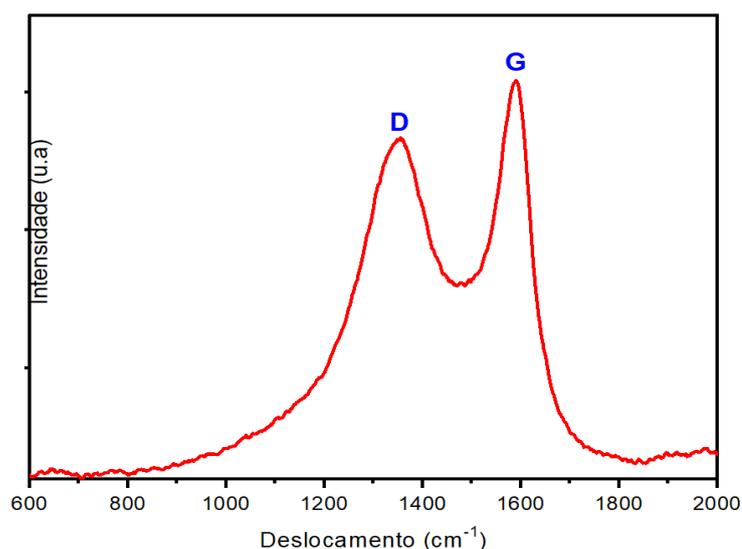
Essas observações são consistentes com a transformação da biomassa em biocarvão, onde a estrutura orgânica se torna mais rica em carbono e aromática, com uma diminuição dos grupos funcionais oxigenados.

5.6 Espectroscopia Raman

Neste estudo, a espectroscopia Raman foi empregada como ferramenta para avaliar a estrutura do carbono no biocarvão, com o objetivo de determinar o grau de proximidade da forma do carbono com a estrutura grafítica.

O espectro Raman do biocarvão (Fig.7), apresenta duas bandas principais: uma em aproximadamente 1345 cm^{-1} conhecida como banda D (desordenado) e outra em 1600 cm^{-1} denominada como banda de G (ordenado ou grafítico). A banda em 1345 cm^{-1} é atribuída às vibrações de deformação C-H em grupos metila ($-\text{CH}_3$) e metileno ($-\text{CH}_2-$), surge devido à quebra de simetria na estrutura hexagonal dos átomos de carbono. Defeitos na rede causam essa assimetria, também devido à configuração híbrida do átomo de carbono sp^3 , representada por uma estrutura grafítica amorfa e desordenada. Já a banda em torno de 1600 cm^{-1} apresentada no espectro é característica da configuração híbrida do átomo de carbono sp^2 ($\text{C}=\text{C}$), relacionada à rede de carbono semelhante a estrutura do grafite (GONZÁLEZ-HOURCADE *et al*, 2022).

Figura 7: Espectro Raman do Ba-BC

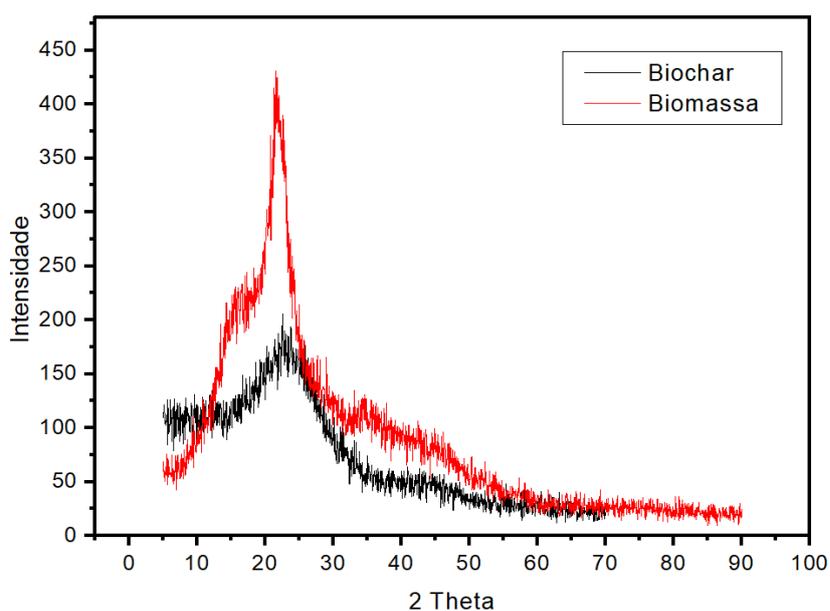


Fonte: Autor (2023)

5.7 Difratomia de raios-X

A difração de raios-X (DRX) foi utilizada para obter informações acerca da organização atômica e molecular do biocarvão e da biomassa, identificando arranjos cristalinos, fases minerais e características estruturais. Os resultados estão apresentados na Figura 8, mostram os espectros de difração de raios-X da biomassa *in natura* precursora e do Ba-BC, respectivamente.

Figura 8: Difratomogramas de raios-X da biomassa e do Ba-BC



Fonte: Autor (2023)

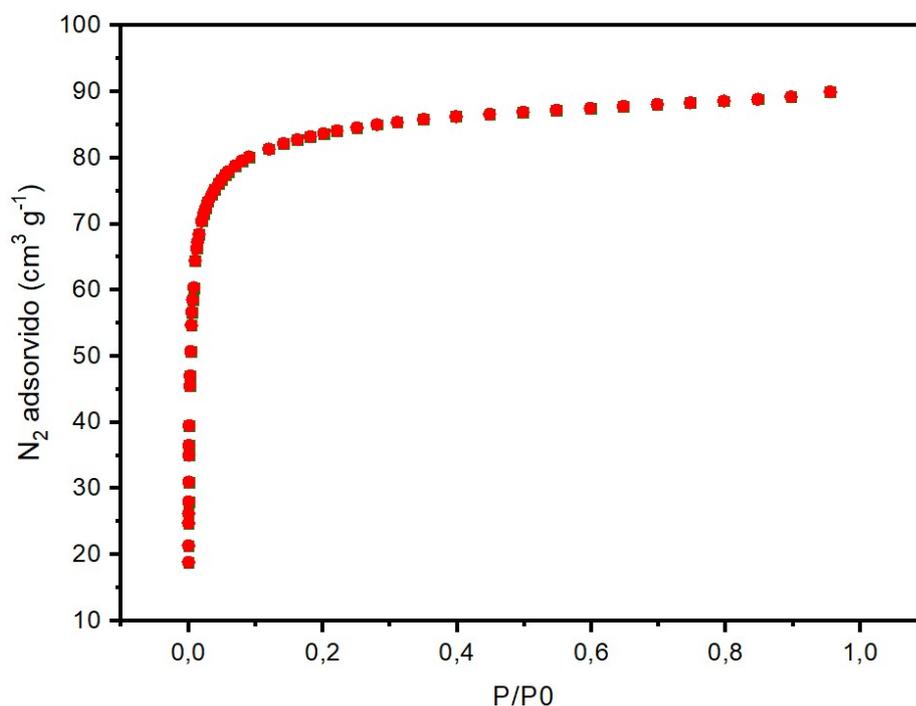
Através da análise do difratograma de raios-X da biomassa *in natura* apresentado (Figura 8, linha vermelha), é possível observar halo principal 2θ entre $15 - 30^\circ$, referente a presença de celulose, hemicelulose e lignina. Os picos menores podem estar presentes devido a outras estruturas semicristalinas ou amorfas da biomassa, como hemicelulose e lignina. (NUNES, 2023; SCHNEIDER, 2018).

Já o difratograma de raios-X do Ba-BC (Figura 8, linha preta), apresenta halo em $2\theta = 22^\circ$, menos intenso quando comparado ao difratograma da biomassa *in natura*. Tal resultado decorre da degradação térmica dos componentes orgânicos da biomassa, resultando na formação de estruturas amorfas de carbono. A largura do e a redução na intensidade dos halos sugerem uma transformação da estrutura original da biomassa em uma matriz predominantemente amorfa no biocarvão (NUNES, 2023; SCHNEIDER, 2018).

A análise do difratograma sugere mudanças significativas na estrutura da biomassa ao ser convertida em biocarvão, visto que durante a carbonização (pirólise), a biomassa sofre uma reorganização estrutural que reduz a cristalinidade original e cria estruturas aromáticas e grafiticas. A perda de cristalinidade durante a carbonização leva à formação de materiais com maior desordem estrutural, rede de poros mais desenvolvida e com maior área superficial específica.

5.8 Isoterma de adsorção-dessorção N_2

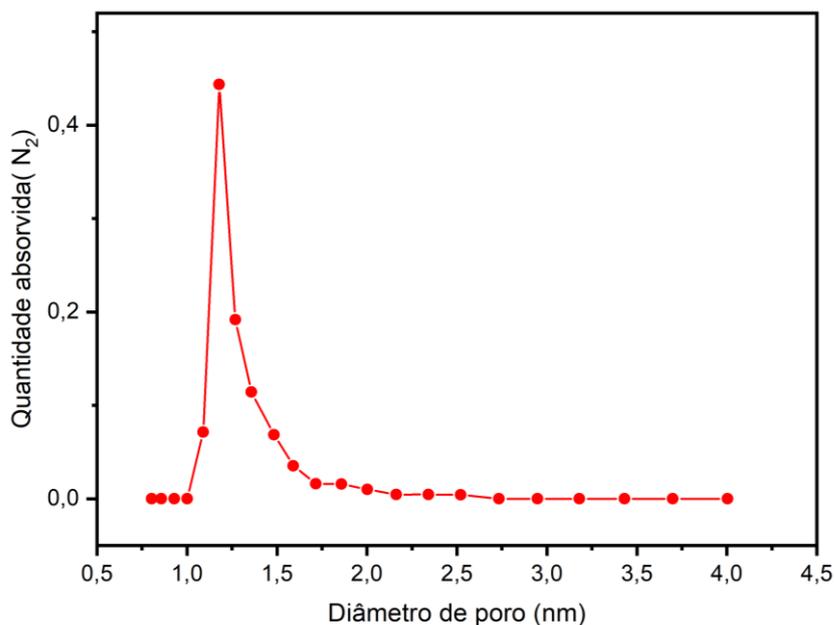
A isoterma de adsorção-dessorção de N_2 (Figura 9) do Ba-BC, mostra a relação entre a quantidade de nitrogênio adsorvido (N_2) e a pressão parcial do nitrogênio (P/P_0). A isoterma de adsorção do Ba-BC assemelha-se ao Tipo I, de acordo com o sistema de classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), indicando estrutura microporosa (supermicroporosa).

Figura 9: Isotermas de adsorção-dessorção N₂ do Ba-BC pelo método BET

Fonte: Autor (2023)

Com base na isoterma de adsorção-dessorção do Ba-BC, tem-se área superficial específica de 324,86 m² g⁻¹. O volume de poro calculado utilizando o método BJH foi de 0,013 cm³ g⁻¹. O gráfico da distribuição do tamanho médio de poros do biocarvão usando o método matemático DFT é mostrado na Figura 10. Comparado com outros biocarvões reportados na literatura, pode-se considerar que Ba-BC apresenta área superficial específica competitiva. Em seu estudo, Santos, 2021 obteve 170,50 m² g⁻¹ para o biocarvão de casca de pinhão; Batista, 2018 obteve 255,50 m² g⁻¹ para biocarvão Bagaço de cana-de-açúcar, 261,23 m² g⁻¹ para o biocarvão de Bagaço de laranja e 248,84 m² g⁻¹ para o biocarvão de cachos de dendê.

Figura 10: Distribuição do tamanho de poros do Ba-BC pelo método DFT



Fonte: Autor (2023)

A classificação dos materiais de acordo com o tamanho dos seus poros é estabelecida pela IUPAC conforme segue (THOMMES *et al.*, 2015):

- 1) Microporos: poros de diâmetro inferior a 20 Å (2 nm), subdivididos em ultramicroporos (menos de 0,7 nm) e supermicroporos (entre 0,7 e 2,0 nm)
- 2) Mesoporos: poros de diâmetro entre 20 e 500 Å (2 a 50nm);
- 3) Macroporos: poros de diâmetro maior que 500 Å (>50nm).

O diâmetro médio de poros do Ba-BC calculado pelo método DFT foi entre 1.0 e 1.5 nm, classificando-o assim em material supermicroporoso, conforme (MAMANI, 2019).

A distribuição de poros no biocarvão é crucial, pois influencia sua capacidade de adsorver e reter moléculas. Poros maiores são mais adequados para a adsorção de moléculas grandes, enquanto poros menores são mais eficazes na adsorção de moléculas pequenas, como o resorcinol. Com base nos resultados das análises de área superficial, volume e diâmetro dos poros, conclui-se que a porosidade do

biocarvão é adequada para a adsorção de resorcinol, cuja dimensão molecular é de 0,56 nm x 0,47 nm, conforme Ahmad *et al.* (2018).

5.9 Grupos ácidos e básicos total

A quantificação dos grupos ácidos e básicos totais na superfície do biocarvão foi realizada utilizando o método de titulação de Boehm. Esses índices são indicadores cruciais da capacidade do biocarvão em adsorver compostos orgânicos e inorgânicos. Os dados experimentais obtidos estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Grupos ácidos e básicos totais quantificados no Ba-BC

Grupos ácidos totais:	0,358776 mmol.g ⁻¹
Grupos básicos totais	0,142846 mmol.g ⁻¹

Fonte: Autor (2023)

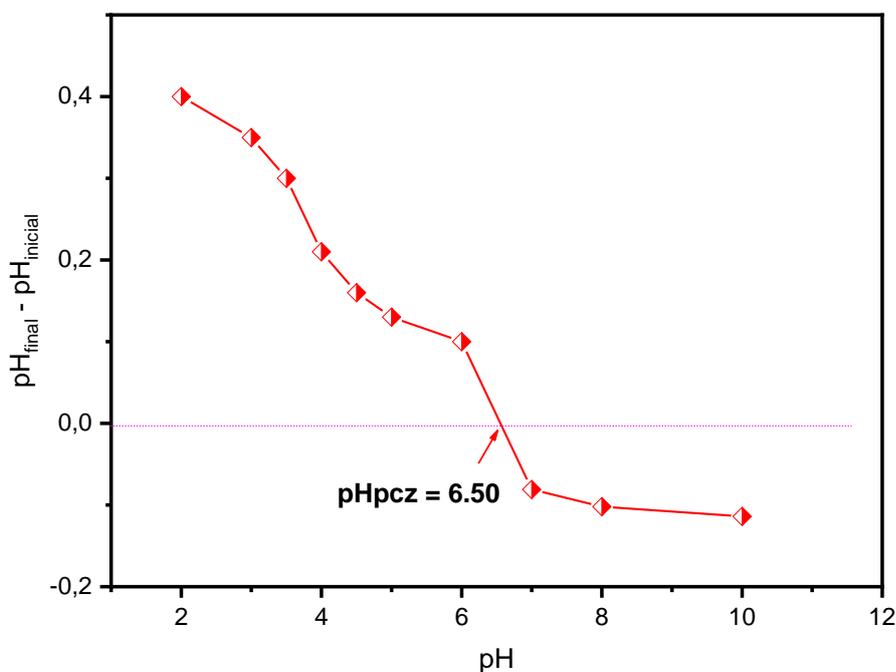
Os dados da Tabela 7 revelam que o Ba-BC possui uma proporção maior de grupos ácidos em comparação aos grupos básicos, o que confere uma característica ácida ao material. Esses resultados são consistentes com os obtidos pelo pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) e pela espectroscopia de infravermelho (FT-IR), que indicam a presença de grupos carboxílicos e fenólicos, responsáveis pelo caráter ácido do biocarvão. De acordo com a literatura, a razão entre grupos ácidos e básicos (2,53) indica que o biocarvão é um material ácido, o que é consistente com a literatura sobre biocarvões produzidos a partir de matérias-primas vegetais (AHMAD, 2014; INYANG, 2016; TAN *et al.*, 2015).

5.10 Determinação do ponto de carga zero

O pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é definido como o pH em que a carga líquida superficial de um material é zero. Neste ponto, as cargas positivas e negativas na superfície se equilibram, resultando em um estado neutro. As cargas na superfície do biocarvão podem influenciar na adsorção, visto que o pH determina o grau de distribuição das espécies químicas.

A Figura 11 apresenta o resultado das titulações potenciométricas para a determinação do pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Seu valor é calculado plotando ΔpH em função do pH da solução e é obtido pela interseção com o eixo zero.

Figura 11: Determinação do pH_{PCZ} do Ba-BC



Fonte: Autor (2023)

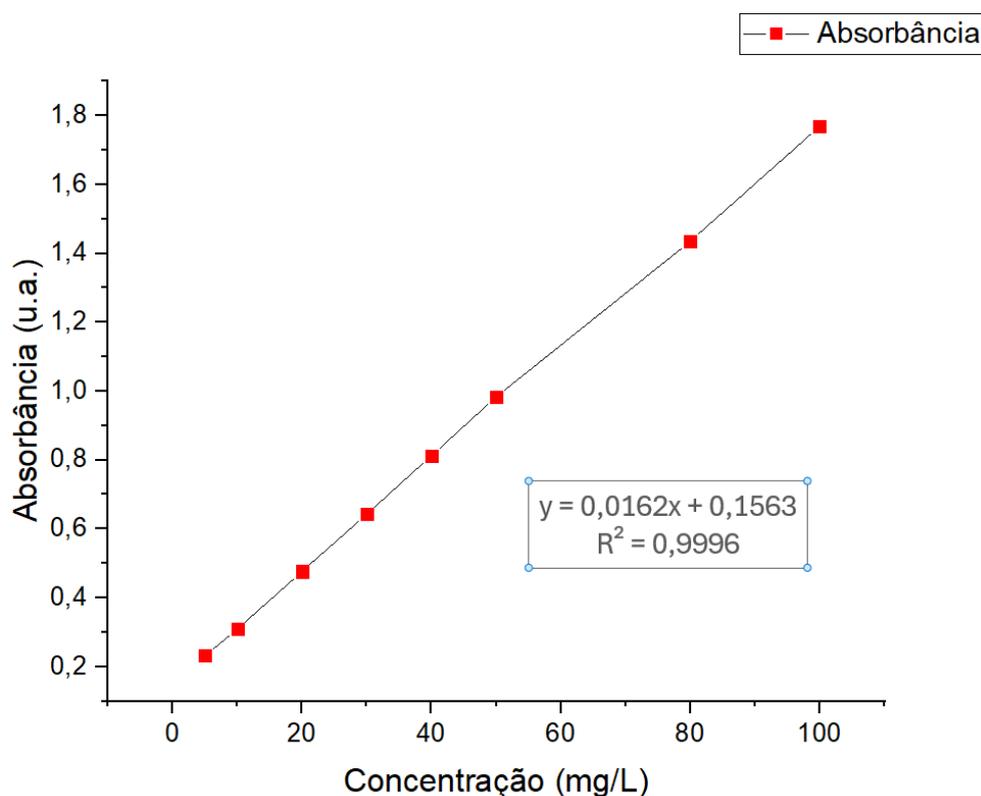
A análise da Figura 11 revela que o pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do Ba-BC foi de 6,50, indicando uma leve positividade na superfície (caráter ácido). Esse resultado é consistente com o FT-IR, que demonstra a presença de grupos ácidos na superfície do Ba-BC e com a titulação de Boehm, a qual mostra predominância de grupos ácidos na superfície.

5.11 Estudos de adsorção

Com objetivo de estudar a capacidade adsortiva do Ba-BC para remoção de resorcinol de solução aquosa foram realizados estudos das condições ideais, da cinética de adsorção e o estudo de equilíbrio.

Utilizando os dados obtidos por UV-Vis das soluções padrões conhecidos do resorcinol foi possível confeccionar a curva analítica segundo a lei de Lambert-Beer utilizada como base para os estudos adsortivos, conforme demonstrado na Figura 12.

Figura 12 - Curva analítica para o resorcinol



Fonte: Autor (2023)

O Limite de detecção (LD) e Limite quantificação (LQ) foram calculados a partir da curva analítica utilizando as Equações 12 e 13, respectivamente. Os LD e LQ calculados para o resorcinol foram $0,75 \text{ mg. L}^{-1}$ e $7,5 \text{ mg. L}^{-1}$, respectivamente

$$LD = 3 \frac{\sqrt{\sigma}}{S} \quad (12)$$

$$LQ = 10 \cdot LD \quad (13)$$

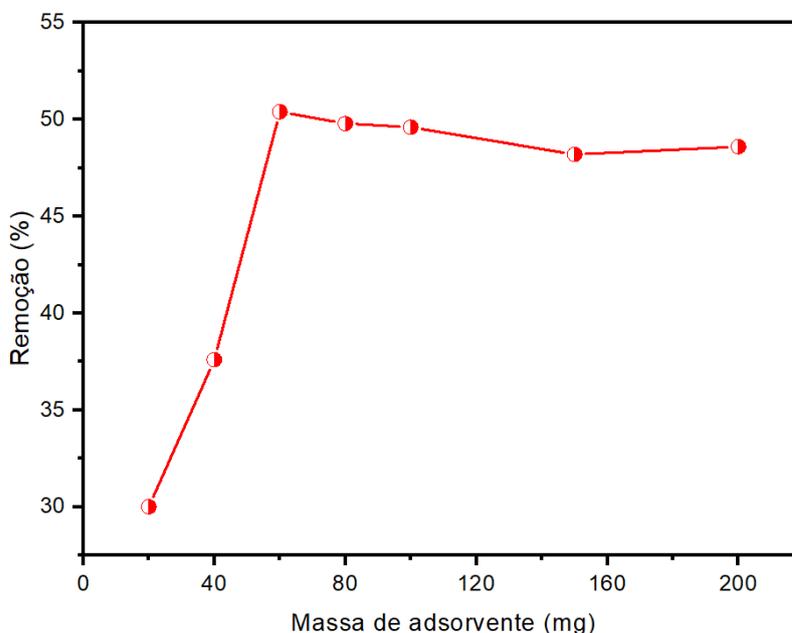
Onde σ é desvio padrão e S coeficiente angular da curva analítica.

5.11.1 Efeito da massa de adsorvente

A massa de adsorvente (m), desempenha um papel crucial na adsorção, influenciando diretamente a capacidade de retenção de moléculas do adsorvente. Neste experimento, o processo de adsorção foi realizado com agitação constante (130 rpm), de 20 mL de solução resorcinol (50 mg.L^{-1}), a temperatura de 25°C , em pH em torno de 7 e em meio aquoso. Os resultados experimentais destes estudos estão apresentados na Figura 13.

A Figura 13 descreve a relação entre a massa de Ba-BC (adsorvente) e a porcentagem de remoção de resorcinol para diferentes massas utilizadas.

Figura 13: Efeito da massa de Ba-BC na adsorção de resorcinol



Fonte: Autor (2023)

Conforme mostrado no gráfico da Figura 13, aumentar a massa do adsorvente de 20 mg para 40 mg aumenta a remoção em 7,5%. Ao aumentar a massa para 60 mg, obtém-se uma remoção de 51%. A curva de adsorção exibe uma inclinação ascendente, sugerindo uma relação direta entre a quantidade de adsorvente e a quantidade adsorvida. Em determinado momento, todos os sítios ativos do adsorvente estarão saturados, e a adição de mais adsorvente não aumentará a quantidade de moléculas adsorvidas. Nesse ponto, a curva de adsorção se estabiliza, indicando que a capacidade máxima de adsorção foi alcançada. Conforme os resultados mostrados na Figura 13, a saturação máxima foi atingida com uma massa de 60 mg de adsorvente. A partir do ponto de máximo, a curva se estabiliza, indicando que a adição de mais biocarvão não aumenta significativamente a eficiência da adsorção. Segundo Hadiani *et al.* (2018), isso ocorre porque os sítios disponíveis para biossorção podem permanecer não saturados durante o processo ou já estar ocupados.

Outros fatores que podem influenciar na adsorção pelo aumento de massa de adsorvente são o aumento do trajeto difusivo e o efeito da camada limite hidrodinâmica

(CRITTENDEN, 2012). O aumento de massa resulta em uma maior espessura do leito de biocarvão, o que prolonga o caminho que as moléculas precisam percorrer dentro da matriz do biocarvão se torna mais longo e intrincado, aumentando a resistência à difusão interna. Um percurso de difusão mais longo resulta em uma menor taxa de moléculas alcançando esses sítios, o que pode reduzir a eficiência de adsorção ao longo do tempo. (RUTHVEN, 1984).

A camada limite hidrodinâmica é a região próxima à superfície do biocarvão onde ocorre uma diminuição significativa na velocidade do fluxo de líquido, devido à proximidade com a superfície sólida. À medida que mais biocarvão é adicionado ao sistema, a espessura da camada limite hidrodinâmica aumenta, o que significa que o transporte do contaminante da fase líquida para a superfície do biocarvão fica mais lento. O aumento da resistência ao transporte de massa devido à camada limite hidrodinâmica e ao maior trajeto difusivo faz com que a adsorção atinja um ponto de saturação, onde o aumento da massa de biocarvão não resulta em maior remoção do contaminante (CRITTENDEN, 2012).

Com o aumento da espessura da camada limite e o prolongamento do trajeto difusivo, o analito precisa atravessar uma região onde a transferência de massa é restrita. Essa limitação pode ser tão expressiva que neutraliza o benefício de haver um maior número de sítios de adsorção disponíveis.

Os resultados indicaram que a massa otimizada de Ba-BC para a adsorção de resorcinol foi de 60 mg. Essa quantidade demonstrou ser a mais eficiente na maximização da capacidade de adsorção, equilibrando a disponibilidade de sítios ativos com a difusão do analito, garantindo assim o melhor desempenho do processo.

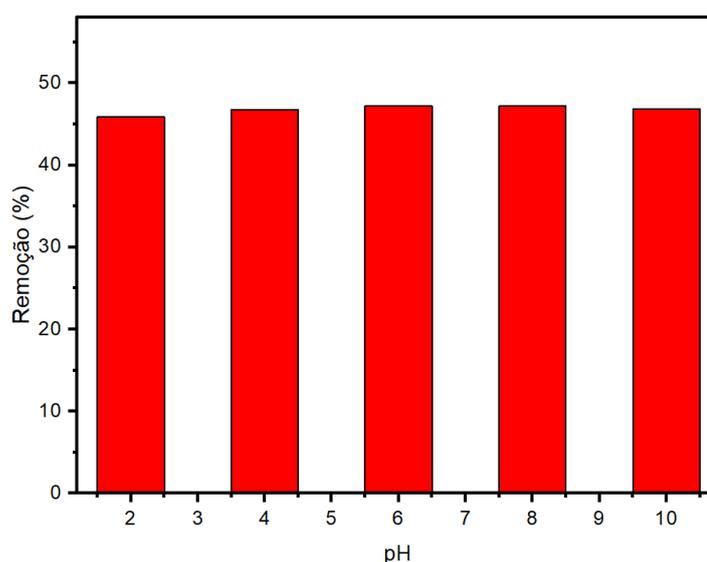
5.11.2 Efeito do pH na adsorção de resorcinol

Como é amplamente reconhecido, o pH da solução pode, em muitos casos, influenciar significativamente a capacidade de adsorção do material. O pH da solução pode afetar a carga superficial do adsorvente e a forma do adsorvato, alterando sua interação. Em soluções ácidas, a alta concentração de íons H^+ pode protonar os grupos funcionais no adsorvente, diminuindo sua capacidade de adsorver moléculas negativas. Já em soluções básicas, a desprotonação pode aumentar a carga negativa dos sítios ativos, favorecendo a adsorção de cátions. Assim, ajustar o pH é uma

maneira eficaz de melhorar a capacidade da adsorção, otimizando a interação entre adsorvente e adsorvato.

Neste experimento, o efeito do pH na capacidade de adsorção do resorcinol no Ba-BC foi analisado em uma faixa de pH de 2 a 10. Os ensaios foram realizados sob as seguintes condições: agitação contínua a 130 rpm, 20 mL de solução de resorcinol com concentração de 50 mg.L^{-1} , temperatura de 25°C e massa de 60 mg de adsorvente. Os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 14

Figura 14: Efeito do pH na adsorção



Fonte: Autor (2023)

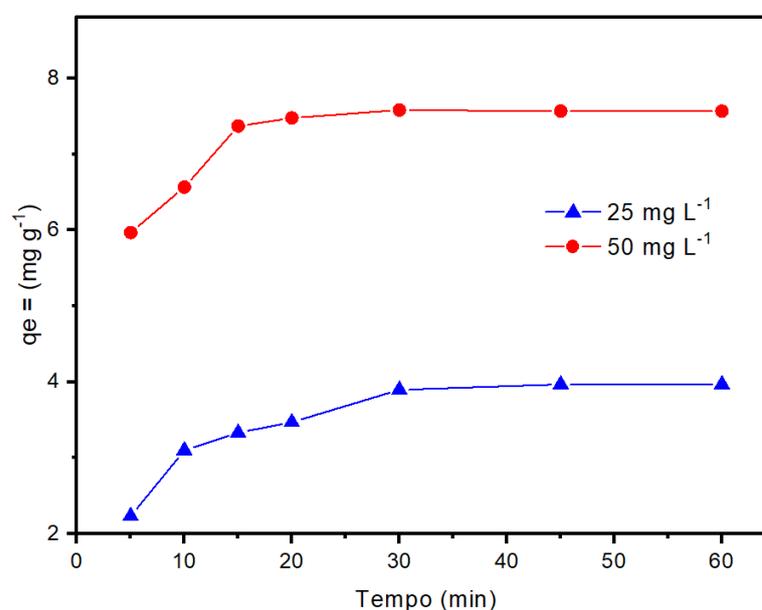
A análise da Figura 14 indica que a variação do pH da solução não tem um impacto significativo na remoção percentual do resorcinol pelo Ba-BC. A resultados mostram que a eficiência de adsorção permanece praticamente constante ao variar o pH da solução (de 2 a 10). A remoção do resorcinol para todos os valores de pH estudados foi de 46,8%. Esses resultados sugerem que o mecanismo de adsorção não é predominantemente eletrostático, mas sim envolve o preenchimento de poros por meio de forças intermoleculares como Van der Waals e forças de London, além da formação de ligações químicas entre o adsorvente e o adsorvato. Com base nos resultados obtidos, optou-se por utilizar o pH natural das amostras, que está em torno de 7.

5.11.3 Efeito do tempo de contato e concentração do adsorvato

O tempo de contato e a concentração do adsorvato são cruciais no processo de adsorção, pois afetam a eficiência e a capacidade de remoção do adsorvente. É conhecido que o tempo de contato define a duração da interação entre o adsorvato e o adsorvente, influenciando tanto a taxa de adsorção quanto o equilíbrio final do processo. A concentração do adsorvato define a quantidade disponível para adsorção, afetando diretamente a eficiência do processo. A combinação desses fatores é crucial para ajustar as condições e aprimorar o desempenho da adsorção.

Para esse fim, foram realizados experimentos de adsorção em períodos de tempo determinados, utilizando duas concentrações de resorcinol (25 e 50 mg), agitação constante (130 rpm), temperatura de 25°C, massa de adsorvente 60 mg e em pH 7. Os resultados desses estudos estão apresentados na Figura 15. A Figura 15, ilustra a relação entre o tempo de contato e a quantidade de adsorvato adsorvido (q_e) para as duas concentrações analisadas.

Figura 15: Efeito do tempo de contato na adsorção



Fonte: Autor (2023)

A análise da Figura 15 revela que a quantidade de resorcinol adsorvida (q_e) no Ba-BC aumenta com o tempo de contato para ambas as concentrações estudadas (25,0 e 50,0 mg/L). Além disso, observa-se que a taxa de adsorção é mais rápida nos

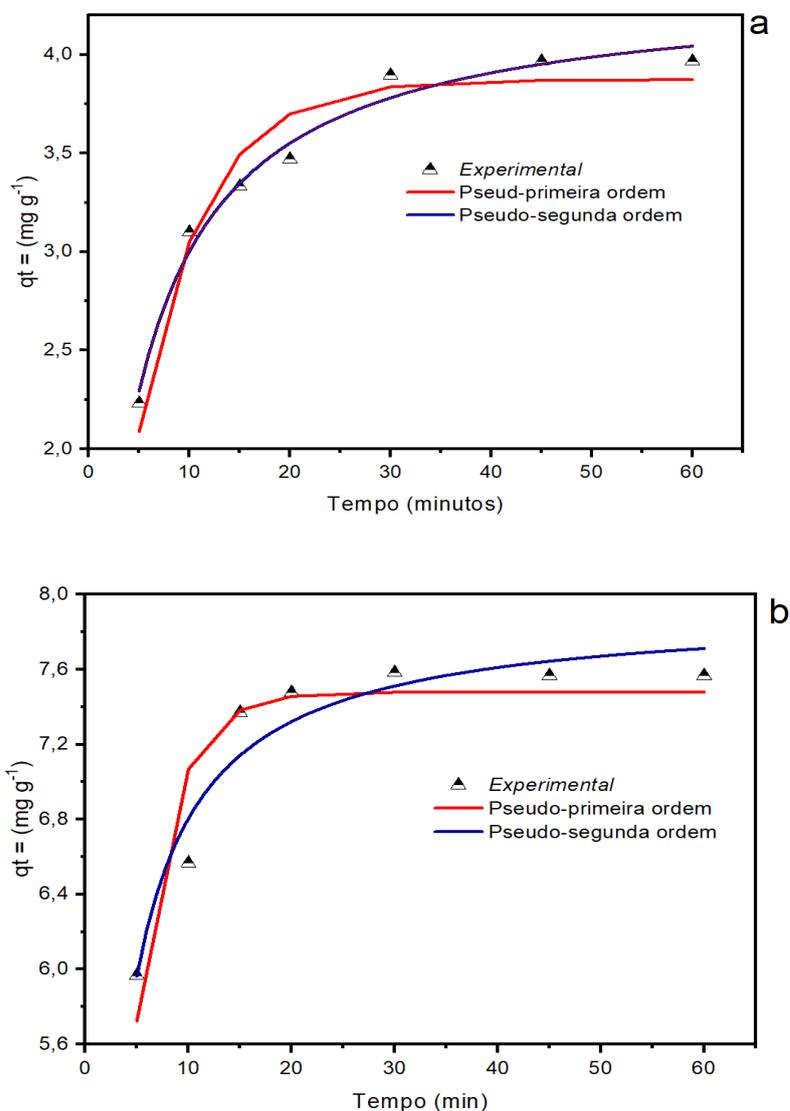
primeiros 5 -10 minutos de contato. Com 30 minutos de agitação, o sistema atinge o equilíbrio, e a quantidade de resorcinol adsorvido estabiliza, com variações mínimas a partir desse ponto. A rápida velocidade inicial de adsorção pode ser atribuída à abundância de sítios de ligação vazios na superfície do biocarvão e ao alto gradiente de concentração entre a solução e o adsorvente. À medida que o tempo de contato aumenta, esse gradiente diminui, assim como a disponibilidade de sítios de adsorção, levando a uma taxa de adsorção mais lenta até que o processo atinja o equilíbrio, mantendo a taxa de remoção constante.

A Figura 15 também revela um aumento na capacidade de adsorção (q_e) do biocarvão, que passa de $3,3 \text{ mg.g}^{-1}$ para $7,8 \text{ mg.g}^{-1}$ quando a concentração inicial do adsorvato é elevada de $25,0 \text{ mg.L}^{-1}$ para $50,0 \text{ mg.L}^{-1}$, ou seja, a capacidade de adsorção dobrou com o aumento da concentração do adsorvato. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que, com concentrações iniciais mais altas, aumenta a quantidade de soluto nas fases sólida e líquida, o que intensifica a força motriz para a transferência de massa entre essas fases. Além disso, para uma mesma massa de biocarvão, mais moléculas estão inicialmente disponíveis, o que favorece uma maior quantidade de adsorção.

5.12 Cinética de equilíbrio

No propósito de entender a dinâmica do processo da cinética de adsorção do resorcinol no Ba-BC, e, portanto, obter informações detalhadas da interação entre adsorvente-adsorvato, foram aplicados modelos matemáticos não lineares de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem aos dados experimentais. Os dados cinéticos experimentais e seus ajustes correspondentes utilizando os modelos de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem estão apresentados na Figura 16 e na Tabela 8.

Figura 16: Curvas cinéticas de adsorção com concentração inicial de (a) 25,0 mg.L⁻¹ e (b) 50 mg.L⁻¹ de resorcinol



Fonte: Autor (2023)

Ao analisar os perfis das curvas cinéticas mostradas nas Figuras 16a e 16b para as concentrações de 25 e 50 mg/L de resorcinol, conclui-se que os modelos não lineares de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem são adequados para descrever o processo cinético de adsorção do resorcinol no Ba-BC. A análise também indica que os valores de q_t obtidos com a equação não linearizada de Pseudo-segunda ordem estão mais próximos dos valores experimentais de q_t em comparação com os valores calculados pela equação não linearizada de Pseudo-primeira ordem.

Os parâmetros de ajustes cinéticos estão referentes as Figuras 16a e 16 b são apresentados na Tabela 8. A adequação dos modelos foi determinada através do tratamento estatístico usando os valores de coeficiente de determinação (R^2), desvio padrão dos resíduos (SD) e capacidade máxima de adsorção (q_t) para avaliar a qualidade do ajuste do modelo para os dados cinéticos experimentais.

Tabela 8 – Parâmetros obtidos para modelos cinéticos

Concentração (mg L ⁻¹)	25,0	50,0
Pseudo-primeira ordem		
q_t (mg g ⁻¹)	3,87	7,47
k_f (min ⁻¹)	0,155	0,290
R^2	0,950	0,901
SD (mg g ⁻¹)	0,111	0,152
Pseudo-segunda ordem		
q_t (mg g ⁻¹)	4,34	7,92
k_s (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,051	0,076
R^2	0,983	0,941
SD (mg g ⁻¹)	0,06	0,12

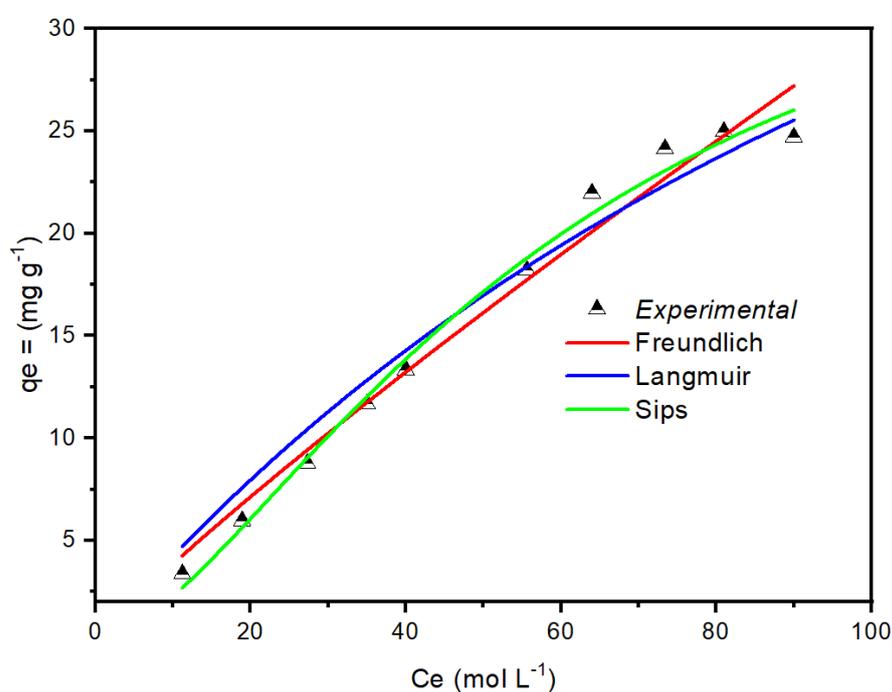
Fonte: Autor (2024)

Na Tabela 8, estão apresentados os parâmetros obtidos para os modelos não lineares de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem bem como os coeficientes de determinação (R^2) e desvio padrão (SD) calculados. Nota-se que o modelo de Pseudo-segunda ordem apresenta valores de R^2 maiores (0.983-0.941), em torno de 1, e valores de SD menores (0,06 – 0,12), quando comparado os valores de R^2 (0,950 - 0,901) e SD (0,111 – 0,152) obtidos para o modelo de Pseudo-primeira ordem. Conclui-se então que o modelo Pseudo-segunda ordem é que melhor descreve o processo de adsorção, sugerindo que o processo de adsorção é predominantemente devido à quimissorção, envolvendo uma interação química significativa entre o solvato e o adsorvente.

5.13 Isotermas de adsorção

Os modelos de equilíbrio não lineares de Langmuir, Freundlich e Sips foram aplicados para ajustar e interpretar os dados experimentais, permitindo uma análise detalhada da capacidade de adsorção e da natureza das interações entre o adsorvente e o adsorvato. Esses modelos ajudam a compreender melhor a eficiência e os mecanismos envolvidos no processo de adsorção. Os resultados desses estudos estão apresentados na Figura 17 e Tabela 9.

Figura 17: Isotermas de equilíbrio de adsorção



Fonte: Autor (2024)

Os resultados mostrados na Figura 17 indicam que os modelos não lineares de Langmuir, Freundlich e Sips produzem valores calculados de (q_e) que se aproximam bastante dos valores experimentais de q_e . A Tabela 9 apresenta os parâmetros de equilíbrio como também dos valores R^2 e SD para os modelos estudados.

Tabela 9 – Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips

Modelos	Valores
Langmuir	
Q_{max} (mg g ⁻¹)	69,02
K_L (L mg ⁻¹)	0,00652
R^2	0,971
SD (mg g ⁻¹)	0,32
Freundlich	
K_F (mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/n_F})	0,4982
n_F	1,12
R^2	0,976
SD (mg g ⁻¹)	0,976
Sips	
Q_{max} (mg.g ⁻¹)	39,40
K (L mg ⁻¹)	0,01697
n	0,63517
R^2	0,990
SD (mg.g ⁻¹)	0,19

Fonte: Autor (2024)

Comparando os valores dos parâmetros dos três modelos equilíbrio, consta-se com base nos valores obtidos de valores R^2 e SD , que o modelo de Sips é o que melhor descreve a adsorção do resorcinol pelo Ba-BC apresentando maior valor de R^2 (0,99) e menor valor de SD (0,19) em relação aos modelos de Langmuir e Freundlich. O modelo de Sips propõe que o mecanismo de interação entre resorcinol e Ba-BC ocorre por quimissorção. A capacidade máxima de adsorção (q_e) no equilíbrio é 39,4 mg g⁻¹.

5.14 Proposição de mecanismo de interação entre adsorvente e adsorvato

Compilando os resultados da caracterização do Ba-BC e os estudos de adsorção do resorcinol, sugere-se um mecanismo provável de interação entre o adsorvato e o adsorvente, com base em algumas hipóteses.

Uma hipótese é que as interações π - π entre as estruturas aromáticas do biocarvão, como anéis benzênicos e regiões grafíticas formadas durante a pirólise, e o anel aromático do resorcinol possam ter desempenhado um papel importante na adsorção.

Outra hipótese a ser considerada é de que a superfície do biocarvão, que possui grupos funcionais como carbonilas, carboxilas e hidroxilas, pode formar ligações de hidrogênio com os elétrons no anel aromático do resorcinol.

Além disso, a hipótese do preenchimento de poros é válida, uma vez que o resorcinol tem uma dimensão molecular que se encaixa bem nos poros do Ba-BC, conforme discutido no tópico 5.8.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo comprova a viabilidade de aplicação da casca do baru como fonte de carbono para a produção de biocarvão. A transformação da biomassa em material carbonoso foi bem-sucedida utilizando pirólise lenta (8,5°C por minuto) com aquecimento de 550 °C por 1 h. A estrutura orgânica ordenada (biomassa) é convertida em uma matriz amorfa rica em carbono (81%), com baixo teor de cinzas em torno 1,2%, resultados estes considerados bastante satisfatórios quando almeja-se empregar biocarvões em processo adsorptivos. Ademais, o biocarvão produzido possui elevada área superficial específica de 324,86 m²g⁻¹, estrutura porosa bem desenvolvida, composta predominantemente por supermicroporos (0,7-2,0 nm).

A superfície do biocarvão tem características ácidas e uma ampla gama de grupos funcionais, incluindo álcoois, fenóis, carbonilas e ácidos carboxílicos que atribuem propriedades específicas ao material.

Biocarvão devido suas propriedades obtidas mediante as condições de preparo e procedimento de pirólise apresentou satisfatória capacidade adsorptiva para a remoção de resorcinol (poluente emergente) de solução aquosa pelo método de batelada a temperatura de 25 °C. A adsorção ocorre logo nos primeiros momentos da adsorção atingindo equilíbrio com 30 minutos de tempo de contato. O modelo de Pseudo-segunda ordem foi o que melhor descreve a cinética de adsorção entre adsorvato e adsorvente. Dentre os modelos de equilíbrio estudados, o de Sips foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, apresentado capacidade de máxima de adsorção de 39,4 mg g⁻¹. O mecanismo de adsorção do resorcinol no biocarvão envolve o preenchimento de poros por meio de forças intermoleculares como Van der Waals e forças de London, além da formação de ligações químicas entre o adsorvente e o adsorvato. A interação eletrostática entre adsorvato e adsorvente não é predominante, não sendo descartada sua ocorrência, porém em menor proporção.

Por fim, o presente estudo mostra o potencial do biocarvão da casca de baru como um adsorvente sustentável para remoção de resorcinol de matriz aquosa, oferecendo uma alternativa promissora aos outros adsorventes utilizados para o tratamento de águas contaminadas. Além disso, este estudo valoriza o resíduo das cascas de baru, demonstrando seu potencial no desenvolvimento de materiais

adsorventes que poderão ser utilizados em diversas aplicações tecnológicas no futuro, alinhando-se aos princípios da economia circular.

7 REFERÊNCIAS

- AGARWAL, Swarnima; RANI, Ashu. Adsorption of resorcinol from aqueous solution onto CTAB/NaOH/flyash composites: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 526-538, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.11.035>. Acesso em: 22 out. 2023.
- AHMAD, Mahtab *et al.* Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. **Chemosphere**, v. 99, p. 19-33, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.071>. Acesso em: 17 mar. 2024.
- AHMAD, Zaki Uddin *et al.* Molecular simulation and experimental validation of resorcinol adsorption on Ordered Mesoporous Carbon (OMC). **Journal of hazardous materials**, v. 354, p. 258-265, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.072>. Acesso em: 03 fev. 2024
- ALWI, Ratna Surya *et al.* Adsorption characteristics of activated carbon for the reclamation of Eosin Y and indigo carmine colored effluents and new isotherm model. **Molecules**, v. 25, n. 24, p. 6014, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/molecules25246014>. Acesso em: 07 abr. 2024.
- AMOLA, Liouna Adoum *et al.* Optimized removal of hydroquinone and resorcinol by activated carbon based on shea residue (*Vitellaria paradoxa*): thermodynamics, adsorption mechanism, nonlinear kinetics, and isotherms. **Journal of chemistry**, v. 2022, n. 1, p. 1125877, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2022/1125877>. Acesso em: 15 jan. 2024.
- ATEMKENG, Cyrille Donlifack, *et al.* Thermodynamic, Nonlinear Kinetic, and Isotherm Studies of Bisphenol A Uptake onto Chemically Activated Carbons Derived from Safou (*Dacryodes edulis*) Seeds. **Journal of Chemistry**, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2022/7717148>. Acesso em: 3 dez. 2023.
- AZEVEDO, Diana., *et al.* Caracterização química e propriedades de adsorção de biocarvão de casca de arroz. **Química Nova** 36.6 (2013): 831-836.
- Base de données Fiches Toxicologiques, **INRS**, Resorcinol edition, Quebec City, Canadá, 2018. Disponível em: https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?reflNRS=FICHETOX_178 Acesso em: 10 nov. 2023.
- BATISTA, Estela Mari da C. C. **Biochar como ligante macromolecular no solo visando aumentar a capacidade de retenção de água nos solos do nordeste do Brasil**. Tese de doutorado, Curitiba (2018). Disponível em <https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/59431> Acesso 21 fev. 2024.
- BAZZO, Alexandre. Aplicação e caracterização do caroço de abacate (persea americana mill) como adsorvente na remoção do corante violeta cristal. Dissertação de mestrado, 2015. Porto Alegre, disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/117661> Acesso 03 fev. 2024

BEHAZIN, Ehsan *et al.* Mechanical, Chemical, and Physical Properties of Wood and Perennial Grass Biocarvãos for Possible Composite Application. **Bioresources**. 11. 1334-1348.). Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/288833739>. Acesso em: 19 mar. 2024.

BENSIDHOM, Gmar.; *et al.* Pyrolysis of Date palm waste in a fixed-bed reactor: Characterization of pyrolytic products. **Bioresource Technology**, v. 247, n. July 2017, p. 363–369, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.066> Acesso em: 10 nov. 2023.

BHATNAGAR, Amit; SILLANPÄÄ, Mika; WITEK-KROWIAK, Anna. Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification – A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 270, p.244-271, jun. 2015. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.135>. Acesso em: 22 out. 2023.

BLANCHARD, Gilbert., MAUNAYE, Marcel. MARTIN, Guy. Removal of Heavy Metals from Waters by Means of Natural Zeolites. 1984, **Water Research**, 18, 1501-1507. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354\(84\)90124-6](http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354(84)90124-6). Acesso em: 10 nov. 2023.

BLENIS, Nicholas.; *et al.* **Biocarvão Production, Modification, and Its Uses in Soil Remediation: A Review**. *Sustainability* **2023**, 15, 3442. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/su15043442>. Acesso em: 03 fev. 2024

BOEHM, Hanns-Peter, Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, **Carbon**, 40: 145, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00165-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00165-8). Acesso em: 05 fev. 2024

BRAZIL, Tayra; *et al.* Sustainable process to produce activated carbon from Kraft lignin impregnated with H₃PO₄ using microwave pyrolysis, **Biomass and Bioenergy**, Volume 156, 2022, Disponível em: DOI:[10.1016/j.biombioe.2021.106333](https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106333) Acesso em: 22 out. 2023.

CARDOSO, Carlos Magno Marques. **Estudo da remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso por carvão ativado alternativo produzido com cascas do fruto de Jatobá (*Hymenaea stigonocarpa* Mart.), utilizando sistema combinado CA-MO**. 2020. Tese de doutorado – Universidade de Brasília (PPGTQB/IQ), BRASÍLIA/DF, 2020. Disponível em: <http://repositorio2.unb.br/jspui/handle/10482/43025>. Acesso em: 23 nov. 2024

CARRAZA, Luis Roberto; ÁVILA, João Carlos Cruz e. (2010). Aproveitamento do baru (*Dipteryx alata* Vog.) na produção de biocarvão. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, 14(2), 184-189.

CAS *Common Chemistry*. CAS, a division of the **American Chemical Society**, n.d. https://commonchemistry.cas.org/detail?cas_rn=108-46-3 (retrieved 2024-08-07) (CAS RN: 108-46-3). Licensed under the Attribution-Noncommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

COSTA JUNIOR, S. S. C. **Carvão ativado produzido a partir do endocarpo de coco da baía (*Coccus nucifera*) aplicado no tratamento de efluente têxtil**. 2014. 108p. Dissertação. (Mestrado em Química) – Universidade de Évora, Évora, 2014.

CRITTENDEN, John C. et al. **MWH's water treatment: principles and design**. Third Edition, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, USA, 2012.

CUNHA, M. R. *et al.* Conversion of *Eragrostis plana* Nees leaves to activated carbon by microwave-assisted pyrolysis for the removal of organic emerging contaminants from aqueous solutions. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 23, p. 23315–23327, 2018. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-018-2439-7>. Acesso em: 10 nov. 2023.

CUNHA, M. R. *et al.* Removal of captopril pharmaceutical from synthetic pharmaceutical industry wastewaters: Use of activated carbon derived from *Butia catarinensis*. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 6, p. 104506, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104506>. Acesso em: 22 out. 2023.

DA SILVA J. E. *et al.* Estudo de Cinética e Equilíbrio de Adsorção empregando a casaca do coco modificada quimicamente para a remoção de Pb(II) de Banho Sintético. **Revista Virtual de Química**. - Quixadá, outubro 2018. - 5: Vol. 10.

DA SILVA, J. C. G. **Efeito da torrefação como pré-tratamento na pirólise e na gaseificação com vapor de água de resíduos agroindustriais para a produção de gás de síntese**. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2022. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/231130>. Acesso em: 18 nov. 2023.

DĄBROWSKI, A. *et al.* Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. **Chemosphere**,. 2005. Vol. 58, no. 8, p. 1049–1070. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.09.067>. Acesso em: 18 nov. 2023.

DAMASIO, F. Q. **Remoção de diclofenaco do meio aquoso utilizando sementes de Moringa Oléifera**. 2015. 91f. Dissertação (Mestrado em Química – PPQ) Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. 2015. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/18264>. Acesso em: 18 nov. 2023.

DE GISI, S, *et al.* Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: a review. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 9, p. 10-40, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2016.06.002>. Acesso em: 12 nov. 2023.

DE MATOS TEIXEIRA, Henrique et al. Propriedades energéticas do endocarpo de baru (*Dipteryx alata* Vog.). **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 9, p. 72110-72119, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.34117/bjdv6n9-599>. Acesso em: 18 nov. 2023.

DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. EdiPUCRS, Porto Alegre, 2007. Disponível em: <https://repositorio.pucrs.br/dspace/handle/10923/22337>. Acesso em: 12 nov. 2023.

DEMIRBAŞ, Ayhan. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. **Energy conversion and Management**, v. 42, n. 11, p. 1357-1378, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(00\)00137-0](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(00)00137-0). Acesso em: 12 nov. 2023.

DEMIRBAS, Ayhan. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 72, n. 2, p. 243-248, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.07.003>. Acesso em: 12 nov. 2023.

DOTTO, Guilherme L.; MCKAY, Gordon. Current scenario and challenges in adsorption for water treatment. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 8, n. 4, p. 103988, 2020.

DU, Hong *et al.* Autocatalytic co-upgrading of biochar and pyrolysis gas to syngas. **Energy**, v. 221, p. 119837, 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2021.119837>. Acesso em: 07 mar. 2024.

DUNNIGAN, Lewis *et al.* Production of biochar from rice husk: Particulate emissions from the combustion of raw pyrolysis volatiles. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 1639-1645, 2018.

DWIVEDI, Amarendra Dhar *et al.* Strengthening adsorptive amelioration: Isotherm modeling in liquid phase surface complexation of Pb (II) and Cd (II) ions. **Desalination**, v. 267, n. 1, p. 25-33, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.09.002>. Acesso em: 07 mar. 2024.

ELSER J. J.: A limiting nutrient for humanity? *Current Opinion In Biotechnology*, v. 23, n. 6, p.833-838, dez. 2012. **Elsevier BV**. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.copbio.2012.03.001>. Acesso em: 17 mar. 2024.

ESCALANTE REBOLLEDO, Ariadna *et al.* Biocarbón (biochar) I: Naturaleza, historia, fabricación y uso en el suelo. **Terra Latinoamericana**, v. 34, n. 3, p. 367-382, 2016. Disponível em: http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0187-57792016000300367&lng=es&nrm=iso. Acesso em: 22 jan. 2024.

FIOL, Núria; VILLAESCUSA, Isabel. Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. **Environmental chemistry letters**, v. 7, p. 79-84, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10311-008-0139-0>. Acesso em: 17 jun. 2023.

FITO, Jemal *et al.* Fluoride removal from aqueous solution onto activated carbon of *Catha edulis* through the adsorption treatment technology. **Environmental Systems Research**, v. 8, n. 1, p. 1-10, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s40068-019-0153-1>. Acesso em: 17 out. 2023.

FONSÊCA, M. **Avaliação da adsorção de fármacos presentes em amostras aquosas usando biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar**. Dissertação de mestrado, Araraquara – SP 2020. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstreams/f8558fbb-1c75-4fc2-8d32-5a04e634782f/download> Acesso em: 10 nov. 2023.

FOO, Keng Yuen.; HAMEED, Hameed, Bassim. Coconut husk derived activated carbon via microwave induced activation: effects of activation agents, preparation parameters and adsorption performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 184, p. 57-65, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.084>. Acesso em: 20 jun. 2023.

GODSWILL, Awuchi Chinaza; GODSPEL, Awuchi Chibueze. Physiological effects of plastic wastes on the endocrine system (Bisphenol A, Phthalates, Bisphenol S, PBDEs, TBBPA). **International Journal of Bioinformatics and Computational Biology**, v. 4, n. 2, p. 11-29, 2019. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/337312788>. Acesso em: 10 jun. 2023.

GONZÁLEZ-HOURCADE, María et al. Microalgae biomass as a sustainable precursor to produce nitrogen-doped biochar for efficient removal of emerging pollutants from aqueous media. **Journal of Cleaner Production**, v. 348, p. 131280, 2022. Disponível em: [10.1016/j.jclepro.2022.131280](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131280) Acesso em: 10 nov. 2023.

GUIMARÃES, Rodrigo Mazza et al. Qualidade da água da chuva com barreira de proteção instalada em um sistema de captação e armazenamento de águas pluviais. **10º Simpósio Brasileiro de Captação e Manejo de Água de Chuva, Belém-PA**, 2019.

HADIANI, Mohammad Rasoul et al. Biosorption of low concentration levels of Lead (II) and Cadmium (II) from aqueous solution by *Saccharomyces cerevisiae*: Response surface methodology. **Biocatalysis and agricultural biotechnology**, v. 15, p. 25-34, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2018.05.001>. Acesso em: 04 mar. 2024.

INYANG, Mandu I. et al. A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 46, n. 4, p. 406-433, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1080/10643389.2015.1096880>. Acesso em: 03 mar. 2024.

JJAGWE, Joseph et al. Synthesis and application of granular activated carbon from biomass waste materials for water treatment: A review. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, v. 6, n. 4, p. 292-322, 2021.

KIM, Kwang Ho 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.

KOUAHOU, Gédéon Nzetchuen et al. Exploring the Sorption Mechanism of Endocrine Disruptors on a Newly Developed Cost-Effective Microporous Material Derived from Puck (*Afroxytrax lepidophyllus*) Shell: Experimental and Theoretical

Approaches. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 235, n. 6, p. 1-24, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-3470153/v1>. Acesso em: 10 jun. 2024.

KUMAR, Arinjay; KUMAR, Shashi; KUMAR, Surendra. Adsorption of resorcinol and catechol on granular activated carbon: equilibrium and kinetics. **Carbon**, v. 41, n. 15, p. 3015-3025, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00431-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00431-7). Acesso em: 03 jun. 2024.

KWON, Gihoon et al. A review of recent advancements in utilization of biomass and industrial wastes into engineered biochar. **Journal of Hazardous Materials**, v. 400, p. 123242, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123242>. Acesso em 10 jun. 2024.

LEHMANN, Johannes; JOSEPH, Stephen (Ed.). **Biochar for environmental management: science, technology and implementation**. 3rd Edition, Taylor & Francis, Sterling, USA 2024.

LI, Longcheng et al. Biochar as a sorbent for emerging contaminants enables improvements in waste management and sustainable resource use. **Journal of Cleaner Production**, v. 210, p. 1324-1342, 2019.

LI, Tianyu; HE, Yuzhe; PENG, Xingxing. Efficient removal of tetrabromobisphenol A (TBBPA) using sewage sludge-derived biochar: Adsorptive effect and mechanism. **Chemosphere**, v. 251, p. 126370, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126370>. Acesso em: 10 jun. 2024.

LIMA, Diana R. *et al.* Efficient acetaminophen removal from water and hospital effluents treatment by activated carbons derived from Brazil nutshells. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 583, p. 123966, 2019.

MAIA, CMB de F. Produção de biocarvão por pirólise lenta: potencial agrícola e ambiental. 2013. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/93658/1/2013-ClaudiaM-EBSH-Producao.pdf>. Acesso em: 20 jun. 2024.

MAMANI, Arminda et al. Highly microporous carbons from olive tree pruning: Optimization of chemical activation conditions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102830, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102830>. Acesso em: 22 set. 2023.

MOREIRA, Renata. **Estudo da pirólise lenta da casca da castanha de caju**. 2015. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

MUNAJAD, Abi; SUBROTO, Cahyo; SUWARNO. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy analysis of transformer paper in mineral oil-paper composite insulation under accelerated thermal aging. **Energies**, v. 11, n. 2, p. 364, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/en11020364>. Acesso em: 10 nov. 2023.

NEMET, Yara Karla de Salles. Caracterização de bioprodutos da pirólise de biomassa de baru (*Dipteryx alata* Vog) e seu potencial como coadjuvantes

tecnológicos. 2020. **Revista Desafios**, v. 8, n. 01, 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.20873/uftv8-9984> Acesso em: 10 nov. 2023.

NGUYEN, Dong Thanh *et al.* Adsorption process and mechanism of acetaminophen onto commercial activated carbon. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 6, p. 104408, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104408>. Acesso em: 08 jun. 2024.

NUNES, Isaac dos Santos *et al.* **Desenvolvimento de materiais carbonáceos a partir de subprodutos do processamento de butiá (*Butia spp.*) e aplicação como adsorventes de fenol e CO₂**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Maria. Disponível em: <http://repositorio.ufsm.br/handle/1/28791>. Acesso em: 05 mai. 2024.

OLIVEIRA, Elvio N. et al. Highly effective adsorption of caffeine by a novel activated carbon prepared from coconut leaf. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 33, p. 50661-50674, 2021. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-022-18788-w>. Acesso em: 18 out. 2023.

OLIVEIRA, L. M.; **Espectroscopia no infravermelho: aplicações na química e na ciência dos materiais**. 2011, Química Nova, 34(2), 345-354.

PARIKH, Jigisha; CHANNIWALA, S. A.; GHOSAL, G. K. A correlation for calculating elemental composition from proximate analysis of biomass materials. **Fuel**, v. 86, n. 12-13, p. 1710-1719, 2007.

PATRICIA, Nono Nguemjom et al. Non-linear regression, a better approach for the optimisation of hydroquinone, resorcinol and catechol adsorption by chemically activated carbon based on monkey kola (*Cola lepidota* k. schum) waste. **Chemical Science International Journal**, v. 25, n. 1, p. 1-18, 2018. Disponível em: <https://journalcsij.com/index.php/CSIJ/article/view/601>. Acesso em: 18 out. 2023

PONNUCHAMY, Muthamilselvi et al. Adsorptive removal of endocrine disruptor bisphenol A from aqueous environment using sugarcane bagasse derived biochar. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, p. 105216, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2023.105216>. Acesso em: 14 mar. 2024.

QIU, Bingbing et al. Biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal: A review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 155, p. 105081, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105081>. Acesso em: 03 fev. 2024.

RAMBO, Magale KD et al. Sustainability of biorefinery processes based on Baru biomass waste. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, p. 273-279, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190169>. Acesso em: 04 mar. 2024.

RIGUETO, Cesar Vinicius Tonicilli et al. Adsorption of diclofenac sodium by composite beads prepared from tannery wastes-derived gelatin and carbon nanotubes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 105030,

2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105030>. Acesso em: 04 mar. 2024.

RINALDI, M. M. et al. Produção, caracterização física, química e funcional de frutos e sementes de baru (*Dipteryx alata* Vog., Fabaceae) oriundos da Embrapa Cerrados e Arinos, MG: safra 2019. 2021.

ROBLEDO-PERALTA, Adriana et al. Zr-based biocomposite materials as an alternative for fluoride removal, preparation and characteristics. **Polymers**, v. 14, n. 8, p. 1575, 2022. Disponível em: DOI: [10.3390/polym14081575](https://doi.org/10.3390/polym14081575). Acesso em: 14 set. 2023.

RODRIGUES, José de Anchieta **Raios X - Difração e espectroscopia**. Editora EdUFSCar. 1ª edição, São Carlos – SP, 2021

RODRIGUEZ, Jessica et al. Food production link to underground waters quality in A Limia river basin. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 297, p. 106969, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.agee.2020.106969>. Acesso em: 15 set. 2023.

RUTHVEN, Douglas M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. John Wiley & Sons, 1984.

SALA O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho - 2ª edição**, Editora UNESP, SP. 2011.

SANO, Sueli M.; RIBEIRO, José F.; DE BRITO, M. A. Baru: biologia e uso. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2004.

SANTOS, Carlos Alberto Ferreira dos et al. Preparo de biocarvões obtidos a partir da biomassa de casca de pinhão para sorção de espécies de cromo em solução aquosa. 2021, disponível em: <https://tede2.uepg.br/jspui/bitstream/prefix/3601/1/Carlos%20Alberto%20Ferreira%20Odos%20Santos.pdf> Acesso em: 22 mar. 2024.

SCHNEIDER, Jaderson Kleveston. Utilização de biomassas brasileiras para produção de carvão ativado de alta qualidade: caracterização e aplicação como adsorvente. 2018. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/180633>. Acesso em: 12 mar. 2024.

SELVARAJOO, Anurita; OCHIT, Dooshyantsingh. Effect of pyrolysis temperature on product yields of palm fibre and its biochar characteristics. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 3, p. 575-583, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mset.2020.06.003>. Acesso em: 15 mar. 2024.

SOHI, Saran P. et al. A review of biochar and its use and function in soil. **Advances in agronomy**, v. 105, p. 47-82, 2010. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(10\)05002-9](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(10)05002-9). Acesso em: 18 mar. 2024.

SPOKAS, Kurt A. Review of the stability of biochar in soils: predictability of O: C molar ratios. 2010. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.4155/cmt.10.32>. Acesso em: 22 mar. 2024.

SRINIVASULU, D.; NAIDU, G. R. K.; PK, Pindi. Evaluating the effectiveness of Tamarindus indica partially activated seed coat biomass in removing of nitrates from aqueous solutions. **Pollution**, v. 5, n. 1, p. 123-133, 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.22059/poll.2018.259755.460>. Acesso em: 10 de jun. 2024.

STREIT, Angélica FM *et al.* Adsorption of ibuprofen, ketoprofen, and paracetamol onto activated carbon prepared from effluent treatment plant sludge of the beverage industry. **Chemosphere**, v. 262, p. 128322, 2021.

SUBRATTI, Afraz *et al.* 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, p. 100421, 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scp.2021.100421>. Acesso em: 05 abr. 2024.

SUN, Xiaoyin *et al.* Characterization of 60 types of Chinese biomass waste and resultant biochars in terms of their candidacy for soil application. **Gcb Bioenergy**, v. 9, n. 9, p. 1423-1435, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/gcbb.12435>. Acesso em: 07 jun. 2024.

SURESH, S.; CHANDRA SRIVASTAVA, Vimal; MANI MISHRA, Indra. Adsorption of hydroquinone in aqueous solution by granulated activated carbon. **Journal of Environmental Engineering**, v. 137, n. 12, p. 1145-1157, 2011. Disponível em: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0000443](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000443). Acesso em: 10 jun. 2024.

TAN, Xiaofei *et al.* Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 125, p. 70-85, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.058>. Acesso em: 05 de jun. 2024.

THINES, K. R. *et al.* Synthesis of magnetic biochar from agricultural waste biomass to enhancing route for waste water and polymer application: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 67, p. 257-276, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.057>. Acesso em: 10 de jun. 2024.

THOMMES, Matthias *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and applied chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.

THUE, Pascal S. *et al.* Preparation, characterization and application of microwave-assisted activated carbons from wood chips for removal of phenol from aqueous solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 223, p. 1067-1080, 2016.

TRAN, Hai Nguyen *et al.* Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review. **Water research**, v. 120, p. 88-116, 2017.

TRAZZI, Paulo André et al. Biocarvão: realidade e potencial de uso no meio florestal. **Ciência Florestal**, v. 28, n. 2, p. 875-887, 2018. Disponível em: <https://periodicos.ufsm.br/cienciaflorestal/article/view/32128>. Acesso em: 15 set. 2023.

UMPIERRES, Cibele S. et al. Microwave-activated carbons from tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) seed for efficient removal of 2-nitrophenol from aqueous solutions. **Environmental technology**, v. 39, n. 9, p. 1173-1187, 2018.

UMPIERRES, Cibele Santanna. Utilização de materiais a base de biocarbone ativados derivados da semente de tucumã, como adsorventes para remoção de contaminantes emergentes. Tese de doutorado, Porto Alegre, 2021. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/235562>. Acesso em: 10 jun. 2024.

WEBER JR, W. J.; SMITH, E. H. Activated carbon adsorption: the state of the art. **Studies in Environmental Science**, v. 29, p. 455-492, 1986.

YANG, Haiping et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12-13, p. 1781-1788, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>. Acesso em: 10 mai. 2024.

YIN, Renzhan et al. Characterization of bio-oil and bio-char obtained from sweet sorghum bagasse fast pyrolysis with fractional condensers. **Fuel**, v. 112, p. 96-104, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.04.090>. Acesso em: 10 mai. 2024.

YU, Kai Ling et al. Recent developments on algal biochar production and characterization. **Bioresource technology**, v. 246, p. 2-11, 2017.

ZHANG, Miao et al. Sensitive and Simultaneous Determination of Hydroquinone and Catechol in Water Using an Anodized Glassy Carbon Electrode with Polymerized 2-(Phenylazo) Chromotropic Acid. **Journal of Chemistry**, v. 2019, n. 1, p. 2327064, 2019.

ZHANG, Xiaoxiao et al. Effect of pyrolysis temperature and correlation analysis on the yield and physicochemical properties of crop residue biochar. **Bioresource technology**, v. 296, p. 122318, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122318>. Acesso em: 07 abr. 2024.

ZHAO, Shi-Xiang; TA, Na; WANG, Xu-Dong. Effect of temperature on the structural and physicochemical properties of biochar with apple tree branches as feedstock material. **Energies**, v. 10, n. 9, p. 1293, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/en10091293>. Acesso em: 07 abr. 2024.

ZHAO, Xuchen et al. Properties comparison of biochars from corn straw with different pretreatment and sorption behaviour of atrazine. **Bioresource technology**, v. 147, p. 338-344, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.042>. Acesso em: 07 abr. 2024.