



ÍISIS MARIA VILAS BÔAS PINHEIRO

**SONDAGEM MOLECULAR DA SUPERFÍCIE DE BIOCARVÕES
DE CASCA DE CAFÉ MODIFICADOS COM ÓXIDO DE
GRAFENO E BORO**

LAVRAS- MG

2021

ÍSIS MARIA VILAS BÔAS PINHEIRO

**SONDAGEM MOLECULAR DA SUPERFÍCIE DE BIOCÁRVÕES DE CASCA DE CAFÉ
MODIFICADOS COM ÓXIDO DE GRAFENO E BORO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração Química/Bioquímica, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador
Prof. Dr. Juliano Elvis, de Oliveira
Coorientador
Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira

LAVRAS – MG

2021

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Pinheiro, Ísis Maria Vilas Bôas.

Sondagem molecular da superfície de biocarvões de casca de café modificados com óxido de grafeno e boro / Ísis Maria Vilas Bôas Pinheiro. - 2021.

42 p. : il.

Orientador(a): Juliano Elvis de Oliveira.

Coorientador(a): Guilherme Max Dias Ferreira.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2021.

Bibliografia.

1. Adsorção. 2. Biocarvão. 3. Cumarinas. I. Oliveira, Juliano Elvis de. II. Ferreira, Guilherme Max Dias. III. Título.

ÍSIS MARIA VILAS BOAS PINHEIRO

**SONDAGEM MOLECULAR DA SUPERFÍCIE DE BIOCÁRVÕES DE CASCA DE CAFÉ
MODIFICADOS COM ÓXIDO DE GRAFENO E BORO**

**MOLECULAR PROBING OF THE SURFACE OF COFFEE HUSK BIOCARBONS
MODIFIED WITH GRAPHENE AND BORON OXIDE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração Química/Bioquímica, para a obtenção do título de mestre.

Aprovada em 26 de março de 2021

Profa. Maria Alice Martins – EMBRAPA instrumentação

Prof. Juliano Elvis de Oliveira – UFLA

Prof. Gabriel Max Dias Ferreira – UFLA

Orientador

Juliano Elvis de Oliveira

Coorientador

Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira

LAVRAS – MG

2021

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Química pela infraestrutura e pela oportunidade, juntamente ao programa de pós-graduação ao qual estou inserida.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, pelo financiamento do projeto.

Ao Departamento de Física, em especial a Pr^a. Dr^a. Jenaina Ribeiro Soares e ao José Romão, pela síntese e fornecimento dos biocarvões.

Ao Laboratório de Análise de Qualidade de Aguardente, pela disponibilidade na execução das medidas de absorção molecular no UV-visível.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos que foi fundamental para a continuidade da pesquisa. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG)

Aos meus orientadores Juliano e Guilherme, por não medirem forças para que essa conquista fosse alcançada, este trabalho é um mérito de todos nós.

Aos meus pais, por sempre me apoiarem em minhas escolhas e sempre estarem ao meu lado em todos os momentos bons e ruins dos últimos tempos. Ao meu tio Paulo por ser sempre uma pessoa solícita e incrível, á todas essas pessoas importantes que estão ao meu lado desde pequena, meu mais sincero obrigado.

A todos os meus amigos da graduação que mesmo distantes e depois da formatura, sempre estiveram presentes em minha vida me ajudando e me dando suporte. Um agradecimento especial à Natália e Marina, que sempre me ouviu e me ajudou nas minhas decisões mais importantes, inclusive a decisão de não desistir de tudo, vocês são amigas incríveis. Guilherme, Laura e Jorge por sempre tirarem um tempo para me ouvir e por toda a nossa trajetória do passado até aqui, sou imensamente grata.

Um agradecimento especial as pessoas que eu nunca imaginei encontrar e que a quarentena me trouxe e me acolheram de braços abertos quando eu mais precisei. Independentemente do que aconteça, eu agradeço ao universo por, de todas as pessoas ter me colocado no caminho de vocês. Desejo a todos toda felicidade e as melhores realizações para vocês: Batata, Bucky, Faber, Fernandes, Finy, Hard, Kaowe, Kell, Lari, Mauzirio, Nathalia. Patabom, Sein e Tiago. Vocês são pessoas incríveis e merecem o mundo. Vocês me ajudaram a entender o significado de Casa.

A todos os professores e funcionários, tanto da UFLA, como do departamento por todo conhecimento oferecido e pela convivência durante todos esses anos.

Aos meus colegas de laboratório, especialmente Amanda e Felipe. Sem a ajuda de vocês este trabalho não existiria, sou e sempre serei muito grata por toda a ajuda que vocês dispuseram para que este trabalho fosse realizado.

Por fim, um agradecimento a todos que por alguma falha de memória esqueci de mencionar anteriormente, vocês são igualmente importantes para mim. Muito obrigada por sempre estarem ao meu lado.

“A menos que modifiquemos à nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”.
(Albert Einstein)

RESUMO

Os biocarvões são materiais versáteis com elevado potencial para ajudar na resolução de alguns problemas ambientais. Entretanto, são materiais complexos e que necessitam de estudos detalhados sobre a forma como atuam no ambiente, principalmente no que se refere às capacidades adsorptivas deles. Este trabalho, portanto, teve como intuito avaliar as características adsorptivas de biocarvões de casca de café modificados com óxido de grafeno e boro (BCOG) em diferentes temperaturas de pirólise (400, 500, 750 e 900°C), frente às moléculas de dicumarol e 4-hidroxicumarina, que atuaram como moléculas sonda para avaliação da capacidade adsorptiva dos materiais investigados. Estudos de equilíbrio de adsorção das moléculas foram realizados avaliando-se o efeito do pH e da força iônica do meio. Os resultados mostraram que a mudança estrutural do biocarvão associada à temperatura de pirólise teve mais influência sobre a capacidade adsorptiva dos biocarvões do que as forças eletrostáticas envolvidas. A adsorção do dicumarol foi 5 vezes maior em relação a 4-hidroxicumarina para os biocarvões obtidos nas maiores temperaturas de pirólise, indicando papel importante de interações hidrofóbicas para o processo adsorptivo. A análise das isotermas de adsorção de 4-hidroxicumarina mostraram que a capacidade de adsorção aumentou na ordem BCOG400 \approx BCOG500 > BCOG750 \approx BCOG900 em baixas concentrações de equilíbrio, sendo que para as concentrações de equilíbrio mais altas, o BCOG400 mostrou uma maior capacidade adsorptiva.

Palavras-chave: Biocarvões. Cumarinas. Casca de café.

ABSTRACT

Biochars are materials with a high potential to help in the solving of some environmental problems. However, they are complex materials that need thorough studies to evaluate how they work in nature, especially when it comes to their absorbing capabilities. That is why this study was aimed to evaluate the absorbing characteristics of coffee husk biochars modified with graphene oxide and boron (BCOG) put in different pyrolysis temperatures (400, 550, 700, 900°C), regarding molecules of dicumarol and 4-hydroxycoumarin that acted like guideline molecules to evaluate the absorbing capabilities of the materials studied. Balance tests on molecule's absorption were held evaluating the effect of environment's ph. and ionic strength. The results showed that the biochar's structural transformation associated to the pyrolysis temperature has more influence over absorbing capabilities than the electrostatic forces in the system. The dicumarol absorption was 5 times bigger than the 4-hydroxycoumarin for biochars obtained in higher pyrolysis temperature, showing the importance of hydrophobic interactions to the absorbing process. At last, the analysis of 4-hydroxycoumarin absorption isotherms informed that the absorption capability increases following the order BCOG400 \approx BCOG500 > BCOG750 > BCOG900 in low equilibrium concentrations, being that for higher equilibrium concentrations BCOG400 showed greater absorbing capability.

Keywords: Biochars. Coumarin. Coffee husk.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO GERAL	3
2.1. Objetivos Específicos.....	3
3. REFERENCIAL TEÓRICO	4
3.1. Biocarvões	4
3.1.1. Obtenção de Biocarvões	5
3.1.2. Caracterização de Biocarvões: Estrutura e Propriedades	6
3.1.3. Aplicações	8
3.2. Cumarinas.....	9
4. ADSORÇÃO.....	11
4.1. Isotermas de adsorção.....	11
4.1.1. Modelo de Langmuir	12
4.1.2. Modelo de Freundlich	13
4.1.3. Modelo de Dubinin-Radushkevich	14
5. MATERIAIS E MÉTODOS	15
5.1. Produção dos biocarvões.....	15
5.2. Ponto de carga zero dos biocarvões.....	15
5.3. Efeito do pH sobre a adsorção de cumarinas em BCOG.....	16
5.4. Efeito de força iônica	17
5.5. Obtenção das isotermas de adsorção	17
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	18
6.1. Efeito do pH sobre a capacidade de remoção das cumarinas	18
6.2. Efeito da força iônica do tampão sobre a capacidade de remoção de 4-HC	21
6.3. Efeito da estrutura do adsorvato sobre a capacidade de remoção das cumarinas..	23
6.4. Isotermas de adsorção.....	25
7. CONCLUSÕES	27
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	28

1. INTRODUÇÃO

Com o aumento da população mundial e o conseqüentemente o aumento da demanda por alimentos, cada vez mais ocorre a necessidade de que solos poucos férteis sejam produtivos. Neste contexto, existe um grande interesse no desenvolvimento de materiais que possam contribuir para o aumento da disponibilidade de nutrientes nestes solos, fazendo com que eles voltem a ser produtivos.

Um material promissor é o biocarvão, que é produzido pela decomposição térmica da matéria orgânica por meio da pirólise. O biocarvão é capaz de modular as propriedades físico-químicas do solo e, dentre os benefícios de sua utilização, podem-se destacar a maior retenção de água e nutrientes pelo solo, aumento do pH e diminuição da liberação de gases do efeito estufa (Ding et al., 2016). Essas propriedades fazem desse material uma base para o desenvolvimento de fertilizantes nanoestruturados ambientalmente amigáveis.

A produção de biocarvões utiliza-se, muitas vezes, de resíduos de biomassa, sendo assim um material financeiramente viável e cuja utilização abre campo para o reaproveitamento de resíduos da agroindústria. O Brasil, maior exportador de café no mercado mundial, ocupa a segunda posição dentre os países consumidores da bebida, sendo responsável por um terço da produção total de café, o que o coloca como maior produtor mundial, posto que detém há mais de 150 anos, conforme dados do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Nas lavouras cafeeiras são geradas quantidades elevadas de resíduos, na ordem de 45% do total do café colhido (LIMA, 2014), sendo a casca do café um resíduo gerado em grande quantidade e que pode ser reaproveitada no desenvolvimento de fertilizantes nanoestruturados baseados em biocarvões.

Diante da complexidade desses materiais e da própria natureza do solo, existe a necessidade de compreender como se dá o comportamento destes materiais diante o contato com a solução do solo em processos adsorptivos, onde esses processos modulam o comportamento de troca de matéria entre o nano fertilizante e o solo. Neste contexto, avaliar o comportamento de adsorção desses materiais frente a moléculas com diferentes características estruturais pode trazer respostas importantes sobre o comportamento destes materiais no solo.

Neste trabalho, cumarinas foram escolhidas como moléculas para a sondagem da superfície dos biocarvões, permitindo então avaliar e descrever o comportamento adsorptivo dos biocarvões modificados estudados. As cumarinas são metabolitos secundários encontrados em diversas plantas, sendo uma vasta série de compostos que possuem em comum um anel aromático fundido a um anel de lactonas condensado. A maioria das cumarinas possuem propriedades farmacológicas e são utilizadas como fixadores de perfume, aditivos de tintas e sprays, além de possuir propriedades antibióticas (Cardoso et al., 2002). Devido a suas características estruturais, que podem ser moduladas por diversos processos de síntese, é possível avaliar qual é o efeito que mudar a estrutura de uma molécula de adsorvato tem sobre a capacidade de ligação dessa molécula sobre biocarvões nano estruturados utilizados como fertilizantes.

O conhecimento detalhado dos processos de adsorção em biocarvões nanoestruturados serão fundamentais para a proposição de novos materiais com especificidades de aplicação para diferentes tipos de solo.

2. OBJETIVO GERAL

Investigar as características superficiais de biocarvões de casca de café modificados com óxido de grafeno e boro por meio de estudos adsortivos com moléculas sondas de cumarinas.

2.1. Objetivos Específicos

- Determinar o potencial de carga zero dos biocarvões avaliados;
- Avaliar o efeito do pH sobre a adsorção do dicumarol e da 4-hidroxycumarina nos biocarvões modificados;
- Avaliar o efeito da temperatura de pirólise dos biocarvões sobre os processos adsortivos;
- Avaliar o efeito da força iônica sobre a capacidade adsortiva dos materiais;
- Obter as isotermas de adsorção para a 4-hidrocumarina.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

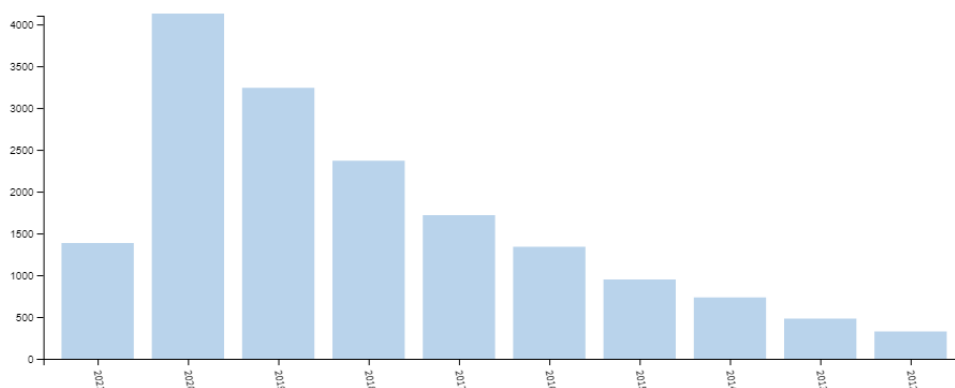
3.1. Biocarvões

Resíduos orgânicos carbonizados vem sendo resgatados e avaliados como alternativa para diversas aplicações, desde melhoramento do solo até tratamento de efluentes residuais, tendo como nome biocarvão ou biochar. Este material pode ser obtido através da decomposição térmica de diferentes tipos de biomassas em condições limitadas de suprimento de oxigênio, e em temperaturas relativamente baixas (< 700 °C), o material produzido é conhecido como biocarvão (Lehmann e Joseph, 2009; Sohi et al., 2010).

Um dos efeitos do processo de formação do biocarvão é a promoção de um rearranjo dos átomos de carbono, aumentando a porosidade do material, e isto proporciona melhoria nas propriedades químicas, principalmente pela alta superfície específica resultando em aumento da capacidade de troca de cátions e adsorção de nutrientes (Madari et al., 2009).

A descoberta de propriedades adsorptivas nos biocarvões fez com que o interesse em pesquisas sobre este material aumentasse consideravelmente em áreas multidisciplinares. Uma das áreas de pesquisa com grande avanço foi a utilização de biocarvões para remoção de poluentes em soluções aquosas, onde o número de publicações em revistas indexadas aumentou nos últimos 10 anos, mostrando grande relevância dessa classe de material, não apenas para pesquisas acadêmicas, mas para a indústria.

Figura 3.1: Publicações anuais relacionadas com *biochar*.



Fonte: Web of Science (2021)

3.1.1. Obtenção de Biocarvões

O biocarvão é um dos produtos resultantes da pirólise de biomassa utilizando um processo de pirólise que varia de 300 a 800°C, o processo é realizado na ausência total ou parcial de oxigênio. Além da biomassa o biocarvão pode ser obtido através da pirolise de outros materiais entre eles: ossos, resíduos alimentícios (SOHI, 2010).

Do processo de pirolise também podem ser obtidos outros dois materiais entre eles: o bio-óleo, que pode ser utilizado como biocombustível e o gás combustível, contendo basicamente hidrocarbonetos, CO e CO₂ (BRICK, 2010). As proporções dos produtos irão depender do tipo da pirólise, do tempo e da temperatura da queima. Outro fator que é de suma importância para a definição e proporção dos produtos são as características da biomassa utilizada (GHANI, 2013). A matéria-prima para a obtenção dos biocarvão é essencialmente derivada de biomassa vegetal, que por sua vez é composta por lignina, celulose e hemicelulose, que com o aumento da temperatura são gradualmente degradados (GHANI et al. 2013).

A celulose e a hemicelulose se degradam em temperaturas mais baixas que a lignina, sendo esta mais recalcitrante. CHEN & CHEN em 2009, descreveu o comportamento da biomassa quando submetida à pirólise por meio da técnica de termogravimetria (TG-DTG), nesse estudo a biomassa estava pura sob condições anaeróbicas. Primeiramente existe uma grande perda de massa, sendo atribuída ao processo de secagem a baixa temperatura. Após isso, mais resultados notáveis de perda de massa foram observados entre 200 e 500°C, seguindo então 4 etapas importantes: primeiro acontece a decomposição parcial das hemiceluloses, após isso a decomposição completa das hemiceluloses, após essa decomposição a celulose começa a se decompor parcialmente, seguindo da decomposição total da celulose e início da decomposição da lignina, seguindo por fim para a decomposição sucessiva e aumento do grau de carbonização (CHEN & CHEN, 2009; KUMAR et al, 2011; RUTHERFORD et al, 2012; SHEN et al., 2012).

Outros métodos também utilizados são a pirólise rápida, sendo esta realizada de maneira contrária ao processo lento, sendo sua duração curta e sua rampa de aquecimento variando com uma taxa elevada. Seu produto consistirá principalmente em aerossóis e vapores, além do carvão/biocarvão (LEHMANN, 2009). E por último outra técnica bastante utilizada é a carbonização hidrotérmica onde a biomassa é pirolisada em água em temperaturas moderadas variando de 180°C à 350°C em reator

fechado, sob pressão gerada pela vaporização da água em tempos que podem variar entre 30 minutos e 16 horas (KIM et al., 2015; RILLIG et al., 2010; VIEIRA, 2016).

Em todas as metodologias de obtenção de biocarvões, a temperatura é um fator importante, pois irá influenciar diretamente nas propriedades do material produzido. Temperaturas muito altas irão aumentar a porcentagem de carbono na superfície do carvão, diminuindo assim o número de grupos funcionais presentes da estrutura, podendo então afetar nos processos adsorptivos que são regidos por interações eletrostáticas (JESUS, 2015).

3.1.2. Caracterização de Biocarvões: Estrutura e Propriedades

Após a obtenção dos biocarvões, um passo importante é a sua caracterização. Esta pode se dar por duas vias: a caracterização física e a caracterização química. Algumas diretrizes e protocolos são seguidos, em que inicialmente é necessário fazer uma análise química imediata respeitando a Norma 8112 da Associação Brasileira de Normas e Técnicas, para determinação da porcentagem de material volátil e de cinzas, bem como o teor de biocarvão obtido a partir da pirólise (ABNT 1986).

Análises termogravimétricas são necessárias para avaliar o comportamento e a estabilidade do biocarvão, bem como a microscopia eletrônica de varredura necessária para trazer informações quanto à morfologia de sua estrutura microscópica do biocarvão. Por fim, a análise espectroscópica vibracional, na região do infravermelho, é utilizada a fim de identificar a presença de grupos funcionais e possíveis alterações em virtude do aumento da temperatura durante o processo de pirólise.

Estruturalmente, os biocarvões são formados geralmente por folhas não ordenadas e nanocristalinas de grafeno variando de 3 a 8 nm. Essa variação pode acontecer de acordo com a metodologia utilizada para a síntese, que inclui as condições de pirólise e o tipo de matéria prima usada (PAGANO *et al.*, 2016). Sendo encontrados predominantemente O, N, P e S como heteroátomos, incorporados dentro dos anéis aromáticos (BOURKE et al., 2007). Outra característica importante é a elevada área superficial e alta porosidade final dos biocarvões estando estas características diretamente ligadas às estruturas das células e dos poros do material de origem. Outro fator que pode causar interferência na porosidade é a composição química da matéria prima, que pode ocasionar alterações devido às transformações químicas durante o processo de obtenção (BORGES, 2016).

A química que está relacionada com a superfície dos biocarvões depende muito da matéria prima e das condições de obtenção dos biocarvões, com a variação desses fatores os biocarvões podem assumir um comportamento ácido, básico, hidrofóbico ou hidrofílico (CHAN XU, 2009). As propriedades físicas tais como área superficial específica e porosidade, também são influenciadas pela composição da matéria prima e pelas condições de obtenção. Outras características importantes de serem observadas nos biocarvões são: alta condutividade elétrica, alta capacidade de troca de cátions (CTC) e alto teor de nutrientes, que podem variar com a temperatura de pirólise e matéria prima utilizada (VEIGA, 2016).

A temperatura é um fator muito importante, a partir da temperatura e do tempo de pirólise, estará definida a quantidade de grupos funcionais presentes na superfície do biocarvão. Estes grupos são de extrema importância pois muitos processos adsorptivos se dão a partir deles, contribuindo então para a interação do biocarvão com o adsorvato em estudo. A presença de grupos funcionais está ligada a grande capacidade de troca de cátions, sendo essa a capacidade de reter nutrientes na forma de cátions que estão presentes nos solos (NOVOTNY et al. 2009). A capacidade da troca de cátions provém da presença de grupos oxigenados que estão presentes no material e são liberados conforme a temperatura de pirólise aumenta.

Um outro parâmetro importante para o aperfeiçoamento do processo de adsorção é o pH da solução. O pH influencia o processo adsorptivo dependendo do tipo de biocarvão e das moléculas que serão absorvidas. O pH é um importante parâmetro pois influencia não só a carga superficial do biocarvão, mas também o grau de ionização da molécula alvo e podendo gerar especiação do adsorbato, onde muitas vezes este não é um efeito desejado. Muitos biocarvões podem conter grupos oxigenados em sua superfície e o comportamento destes grupos muda de acordo com o aumento do pH da solução. Quando em pH baixo, a maior parte dos grupos funcionais está protonada, estando positivamente carregados. Em pH alto, o efeito é contrário e a superfície estará, portanto, negativamente carregada.

O pH no ponto de carga zero (PCZ) é um dado extremamente importante, quando o pH da solução é menor que o PCZ ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$), a superfície do biocarvão estará positivamente carregada e ânions serão absorvidos mais facilmente (OH et al. 2012). Assim quando carregada positivamente os íons H^+ que estão presentes em solução podem competir com os cátions por sítios de adsorção, criando então uma

repulsão eletrostática entre contaminantes catiônicos e a superfície do biocarvão quando positivamente carregada.

Para um biocarvão ser considerado um bom adsorvente e assim um possível agente para tratamento de poluentes em soluções aquosas, algumas propriedades específicas devem ser levadas em consideração, entre elas, pode-se citar: estrutura porosa, componentes minerais, elevada área superficial específica e os grupos funcionais presentes na estrutura. Entre os adsorventes conhecidos, a estrutura do biocarvão se assemelha a estrutura do carvão ativado, que é um dos mais utilizados e eficientes na remoção de diversos poluentes em água (CHEN et al. 2007)

3.1.3. Aplicações

O biocarvão é um material promissor que apresenta diferentes características variando com o tipo de matéria-prima utilizada e condições de produção, o que traz diversas aplicações distintas. Os biocarvões podem ser utilizados principalmente na área da agricultura, como facilitadores de trocas entre o solo e as plantas, melhorando a quantidade de água no solo e enriquecendo o solo, sendo assim faz-se necessário o estudo da interação do biocarvão com o tipo de solo e se irá causar efeitos danosos ao ambiente (ENDERS et al., 2012; YAO et al., 2012).

Yuan et al (2011) verificaram que nos tratamentos de solo com adição de biocarvão a quantidade de C orgânico no solo aumentou reduzindo então a quantidade de C mineralizável, havendo, portanto, uma melhoria na capacidade de armazenamento do elemento em solo misturado com biocarvão, e em consequência um aumento da disponibilidade de carbono no solo. Em 2012, Manyà chegou à conclusão de que biocarvões com grande área superficial específica e alta porosidade podem trazer uma explicação para o aumento da área superficial dos solos resultando, por sua vez, em uma maior capacidade de absorção e um aumento da biomassa microbiana.

Fonseca et al (2017) estudaram sobre o efeito da aplicação de biocarvões sobre os teores de cálcio e magnésio em agregados de solos de pastagens degradadas. Os estudos ocorreram em duas classes de solos diferentes e em ambos os solos houve um aumento da concentração de cálcio de magnésio, conforme havia um aumento da concentração de biocarvão presente. Além de diversos estudos de aplicação de biocarvões em solos, também é possível encontrar inúmeras pesquisas sobre utilização de biocarvões como adsorventes em sistemas aquosos. Domingues

(2015) analisou sistemas de imobilização de fosfato em microesferas poliméricas contendo biochar para liberação lenta em sistemas aquosos, e bons resultados para biocarvões com temperatura de pirolise de 400 °C, além de efetivo o sistema de liberação com biocarvão foi vantajoso por conseguir precisar a quantidade de fósforo liberada no meio aquoso.

Como um adsorvente, o biocarvão é capaz de atuar de forma eficaz em processos de remoção de poluentes orgânicos. Por exemplo, Song et al. em 2017 investigaram a capacidade de adsorção de biocarvões empregando amostras de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos no solo. Alguns estudos também comprovaram (Sun et al., 2018) a eficiência de biocarvões no tratamento poluentes orgânicos em águas residuárias. Até o presente momento, Weber e Quicker, 2018 descreveram de forma abrangente a relação entre as propriedades adsorptivas do biocarvão e a seleção da matéria-prima e demais parâmetros de engenharia associados à sua produção. Estudos de transferência de calor e massa durante a produção dos biocarvões e sua associação com sua estrutura e propriedades obtidas (Gan et al, 2018) são ferramentas fundamentais na compreensão da eficiência dos biocarvões na remoção de contaminantes ambientais em águas residuárias.

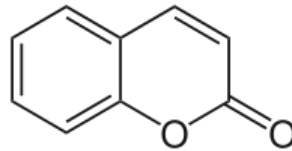
3.2. Cumarinas

A cumarina (1,2-benzopirona, 2H-1benzopiron-2-ona, ácido lactona cis-cumarínico, cumarínico anidrido ou cumaru), em temperatura ambiente, se apresenta na forma de um cristal branco, com aroma semelhante ao da baunilha. Tem ponto de fusão entre 68 e 70°C, massa molecular de 146,15 g mol⁻¹, ponto de ebulição entre 297 e 299°C e densidade aparente de 0,7 g mL⁻¹ (IUPAC). São compostos presentes principalmente nas plantas da espécie *Citrus* (STANLEY, JURD, 1971), contribuindo para a adaptação das plantas aos estresses bióticos ou abióticos, sendo estes uma classe de metabólitos secundários. Alguns exemplos são as plantas *Torresea cearensis* Fr. All. (*Amburana cearensis*), *Justicia pectoralis* Jacq., *Eclipta alba* Hassk. *Pterodon polygaliflorus* Benth. e *Hybanthus ipecacuanha* Oken (MURRAY; MENDEZ; BROWN, 1982). A Figura 3.1 apresenta a estrutura da cumarina, que é o núcleo estrutural básico para uma série de outras moléculas denominadas de cumarinas (WANG et al., 2015).

As cumarinas são pouco solúveis em água. Entretanto são solúveis em etanol, clorofórmio, éter dietílico e óleos. Sua estrutura principal apresenta um anel aromático

fundido em um anel de lactonas condensadas (LOBÔ et al., 2010). Os derivados cumarínicos fornecem uma particularidade. Estes, possuem um átomo de oxigênio em C7 que pertence a uma hidroxila ou um éter metílico. Quando este átomo não está livre na estrutura da cumarina, o mesmo pode ser combinado com um terceiro anel, tanto de forma linear quanto na forma angular, o que ocorre em furanocumarinas (onde o anel constituído por 6 membros) ou piranocumarinas (anel constituído por 8 membros). Em uma outra classe de cumarinas, a hidroxila está ligada ao anel pirano, como a 4-hidroxicumarina (COSTA, 1977).

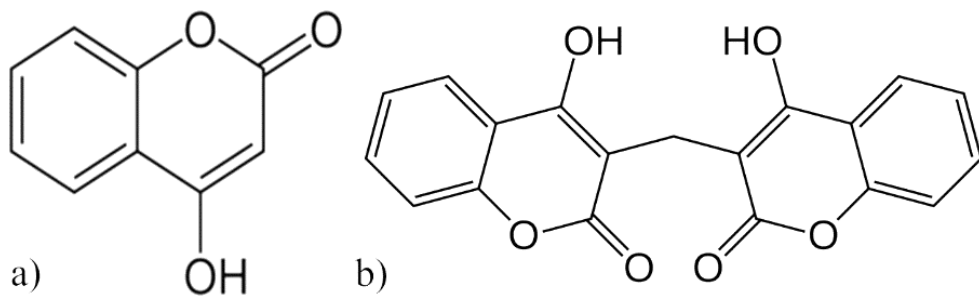
Figura 3.2: Estrutura geral das Cumarinas.



Fonte: (STANCHEV et al., 2009)

Neste trabalho foram estudadas a adsorção das moléculas 4-hidroxicumarina - $C_9H_7O_3$ (a) e dicumarol - $C_{19}H_{12}O_6$ (b) nos biocarvões com a superfície modificada com óxido de grafeno e boro, como mostrado na Figura 3.3.

Figura 3.3: a) Estrutura da 4-hidroxicumarina b) Estrutura do Dicumarol.



Fonte: (STANCHEV et al., 2009)

As moléculas foram selecionadas devido a suas características estruturas, em que a 4-hidroxicumarina é uma molécula menor com a estrutura base de uma cumarina com a adição de uma hidroxila, já o dicumarol é uma molécula maior, podendo ser observado quase o dobro do tamanho da molécula de 4-hidroxicumarina. O valor do pKa para a 4-hidroxicumarina 4.20 e o dicumarol apresenta 2 valores de

pKa, já que a molécula apresenta 2 hidrogênios ionizáveis, o primeiro valor se apresenta em 6.10 e o segundo em 8.10 (OTAGIRI. Et al., 1988).

A diferença de tamanho na escolha das moléculas fará possível estudar também se com o aumento do número de anéis aromáticos ele pode favorecer o processo adsorptivo ou se o tamanho da molécula pode prejudicar o processo de adsorção, sendo assim possível compreender qual o efeito que mudar a estrutura de uma molécula de sorvato sobre a capacidade dela se ligar aos materiais nanoestruturados.

4. ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno de superfície que é a base de importantes processos desde a antiguidade. Já em 3750 a.C., as sociedades egípcia e suméria utilizavam a adsorção em carvão para reduzir cobre, zinco e minérios finos para a produção artesanal de bronze. Os fenícios utilizavam filtros com carvão para fazer o que é feito até hoje: adsorção de impurezas para tratamento de água para consumo (INGLEZAKIS; POULOPOULOS, 2007).

Durante o período da primeira Guerra Mundial (1914 a 1918), desenvolveu-se uma das aplicações mais vitais conhecidas dos processos de adsorção: a criação das máscaras de gás que utilizavam sílica em gel ou carvão para retenção de gases tóxicos (DO, 1998).

Nos anos de 1950, o uso da adsorção para a separação de misturas foi intensificado, já que ela é extremamente eficiente na realização de separações que não seriam possíveis por técnicas convencionais tais como destilação, absorção e até mesmo os sistemas de membranas (KNAEBEL, 2009). Atualmente os processos de adsorção se tornaram ainda mais importantes devido a sua aplicação em diversas áreas, como na cromatografia e catálise (FUNGARO; IZIDORO; ALMEIDA, 2005).

4.1. Isotermas de adsorção

Uma isoterma de adsorção é uma curva que mostra a relação entre a concentração de equilíbrio adsorvida do adsorvato sobre o adsorvente (q_e) e a sua concentração de equilíbrio em solução (C_e) em uma determinada temperatura (MONTANHER, 2009). Para a construção de uma isoterma é necessário adicionar

quantidades conhecidas do adsorvato a uma solução em contato com o adsorvente, mantendo-os em contato durante o tempo necessário para que o sistema atinja o equilíbrio termodinâmico, à temperatura constante (SALLEH et al., 2011). O valor de q_e pode ser obtido através da seguinte equação:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (3.1)$$

Em que C_i e C_e são as concentrações inicial e de equilíbrio em solução apresentada em mg mL^{-1} , V é o volume de solução em mL e m é a massa de adsorvente, expressa em g (FERREIRA et al., 2018).

Os sistemas de adsorção carregam informações muito importantes para a análise do processo de adsorção. Por meio delas é possível, para fins práticos, observar se o adsorvente está absorvendo o analito em quantidades desejadas. Além disso, as isotermas permitem fazer uma estimativa da quantidade máxima que um determinado adsorvente poderá adsorver de um determinado adsorvato, sendo uma ferramenta útil para se fazer uma análise do custo-benefício da utilização daquele determinado material como adsorvente no caso de processos de remoção (ROOSTAEI; TEZE, 2004).

De um ponto de vista mais fundamental, são também as isotermas que podem fornecer informações sobre a termodinâmica de adsorção, permitindo avaliar as constantes de equilíbrio durante o processo. Para isso, diferentes modelos teóricos e experimentais podem ser ajustados aos dados experimentais de equilíbrio de adsorção.

4.1.1. Modelo de Langmuir

Existem diversos modelos de isotermas de adsorção, sendo os modelos de Langmuir e Freundlich os mais utilizados (Pagano, 2016). O modelo de Langmuir é um modelo simplificado, que assume como pressupostos que a adsorção de um soluto irá acontecer em monocamada sobre uma superfície ideal, isto é, uma superfície homogênea com sítios iguais em que a variação de entalpia de adsorção é constante

para cada mol de adsorbato adsorvido (DO, 1998). A isoterma de adsorção segundo o modelo de Langmuir pode ser expressa pela seguinte equação:

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.2)$$

em que C_e expressa a concentração de equilíbrio do adsorbato em solução, em mgL^{-1} , $q_{m\acute{a}x}$ é definido pela quantidade de adsorbato adsorvida na superfície do adsorbente, expressa em mg g^{-1} , e K_L É a constante de Langmuir associada a formação do complexo adsorbato-sítio (FERREIRA et al., 2017). Quando a constante K_L assume valores grandes, tem-se um maior recobrimento das moléculas de adsorbato, para baixas concentrações de equilíbrio, devido a uma maior constante de ligação das moléculas de adsorbato aos sítios do adsorbente (DO, 1998).

A equação 3.1 também pode ser representada por sua forma linearizada:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x}K_L} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x}}C_e \quad (3.3)$$

Com essa linearização é possível obter uma curva de C_e/q_e versus C_e , em que $q_{m\acute{a}x}$ e K_L podem ser determinados pela inclinação da reta e pela interseção da reta com o eixo y, respectivamente.

4.1.2. Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich é um modelo empírico, mas que tem sido associado a processos de adsorção em que para cada sítio existe uma energia de adsorção diferente associada, ou seja, a uniformidade superficial não é uma condição para o ajuste deste modelo. Matematicamente tem-se:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.4)$$

em que K_F é um indicador da capacidade adsortiva e n está relacionado com a intensidade de adsorção, ou seja, ele indica o quão favorável a adsorção é, podendo

ajudar a deduzir um possível perfil para a isoterma. Quanto mais próximo de 1, mais linear a isoterma será (ALLEN *et al.*, 2003; CHENG *et al.*, 2010; DO, 1998). Tanto K_F quanto n são constantes empíricas de Freundlich obtidas pela linearização da Equação 3.4:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3.5)$$

Os valores de K_F e n podem ser calculados pela interseção da reta no eixo y e pela inclinação do gráfico de $\ln q_e$ versus $\ln C_e$.

4.1.3. Modelo de Dubinin-Radushkevich

O modelo de Dubinin-Radushkevich é utilizado para a descrição de processos adsorptivos em materiais microporosos. A equação do modelo tem origem semiempírica e é uma adaptação da Teoria do Potencial de Adsorção de Polanyi, e tem sua fundamentação baseada na suposição de que há uma mudança na energia potencial entre as fases da adsorção. O modelo é geralmente aplicado para sistemas em que o processo adsorptivo só envolve forças de Van der Waals e para isotermas com grande retangularidade (Azizian, 2004). Matematicamente o modelo se apresenta da seguinte forma:

$$\ln C_s = \ln \ln X_m - k \epsilon^2 \quad (3.6)$$

Em que ϵ = Potencial de Polanyi é expresso pela reação:

$$\epsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (3.7)$$

Sendo C_e = Concentração do analito no equilíbrio na solução (mol L^{-1}), C_s = Concentração do analito no equilíbrio no adsorvente (mol g^{-1}), X_m = Capacidade de adsorção (mol g^{-1}), R = Constante dos gases ($8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T = Temperatura (K).

A constante k_i pode ser utilizada para calcular a variação da energia livre de adsorção ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$), da seguinte maneira:

$$E = -(2k)^{-0,5} \quad (3.8)$$

A magnitude da variação da energia livre pode ser utilizada para estimar o tipo de adsorção. De acordo com Yurdakoc 2005, para valores de E entre 8 kJmol^{-1} a 16 kJmol^{-1} a adsorção será por troca iônica e para valores de $E < 8 \text{ kJmol}^{-1}$ acontecerá uma adsorção física.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Produção dos biocarvões

Os biocarvões foram produzidos seguindo a metodologia descrita por Franca (2020) e foram fornecidos pela professora Jenaina Ribeiro Soares, do departamento de Física da UFLA. Resumidamente, a biomassa (cascas de café) seca e triturada foi misturada com óxido de grafeno (1% m/m). A mistura foi deixada sob sonicação por 1h em água deionizada e então seca a 95°C . A mistura de biomassa e OG foi então submetida a um programa de aquecimento específico em um forno do tipo tunel (EDG/série FT-HI) horizontal e reclinável, bipartido, com 3 zonas de aquecimento independentes. Cada mistura foi aquecida a uma taxa de 10°C por minuto sob fluxo de $400\text{mL}/\text{min}$ de gás argônio até alcançar a temperatura final de pirólise. Para cada temperatura final de pirólise (400, 500, 750 e 900°C), o material (BCOG) permaneceu por um tempo de 2h e então foi deixado resfriar naturalmente até a temperatura ambiente. Cada material foi então enriquecido com H_3BO_3 misturando-se 2 g do ácido com 10 g de cada adsorvente produzido. Essa mistura foi suspensa em 100 mL de água e sonicada durante 1h. O material foi filtrado e seco a 105°C . Cada biocarvão foi denominado BCOGX, em que X é a temperatura de pirólise, em $^\circ\text{C}$.

5.2. Ponto de carga zero dos biocarvões

Os pontos de carga zero dos biocarvões estudados foram obtidos a partir da preparação de uma solução de NaCl $0,1 \text{ molL}^{-1}$, que foi fracionada e teve seu pH ajustado com a adição de HCl $0,1 \text{ molL}^{-1}$ ou NaOH $0,1 \text{ molL}^{-1}$. Os valores de pH em que cada fração foi ajustada foram de: 5, 7, 9, 11 e 12 utilizando um pHmetro Mpa210A (Tecnozon). Após o ajuste dos valores iniciais de pH (pH_i), foram adicionados 25,0 mL

da solução de NaCl com cada pH ajustado em um frasco contendo 0,0250 g de cada biocarvão (BCOG400, BCOG550, BCOG700 e BCOG900), sendo os sistemas preparados em duplicata.

Após o preparo das amostras, o sistema foi levado a uma câmara BOD Solab (SI – 200) em temperatura controlada de $(25,0 \pm 0,5)$ °C, sendo este agitado e mantido em por 48 horas até que o equilíbrio termodinâmico fosse alcançado. A agitação foi feita de forma manual em intervalos de 10 minutos ininterruptos, após 1 hora, 12 horas e 24 horas após o preparo.

Quando o estado de equilíbrio foi atingido, o pH final (pH_f) de cada amostra foi medido. Então a diferença entre o valor do pH inicial e o pH final ($\Delta pH = pH_i - pH_f$) de cada amostra foi calculado e o ponto de carga zero de cada biocarvão foi determinado através do ponto de intercepção da curva de ΔpH versus pH com a abscissa.

5.3. Efeito do pH sobre a adsorção de cumarinas em BCOG

Para a execução dos experimentos de determinação do efeito do pH sobre a capacidade de adsorção de cada BCOG para cada cumarina, 1000 mL de uma solução contendo ácido bórico, ácido acético e ácido fosfórico, todos em concentração de $0,100 \text{ molL}^{-1}$ foram preparados. Quatro alíquotas de aproximadamente 250 mL dessa solução foram separadas e o valor de pH de cada uma delas foi ajustado utilizando uma solução de NaOH $2,00 \text{ molL}^{-1}$. Os valores de pH foram iguais a 3,00; 5,00; 7,00 e 10,00. Para o prosseguimento do experimento, as soluções das cumarinas (Dicumarol e 4-hidroxycumarina) com concentração de 100 mgL^{-1} foram preparadas em solução de NaOH $0,01 \text{ molL}^{-1}$ para facilitar o processo de dissolução.

Com as soluções preparadas, *vials* com volume de 25 mL contendo massas de 20,0 mg de cada biocarvão foram identificados, sendo adicionados misturas das seguintes soluções: 1,00 mL da solução de cumarina 4-hidroxycumarina (4HC) ou dicumarol (DC), 2,00 mL da solução de NaOH $0,01 \text{ molL}^{-1}$ e 7,00 mL de tampão ajustado no pH desejado. Sistemas análogos foram preparados na ausência das cumarinas e foram usados como brancos. Os sistemas foram preparados para cada biocarvão (BCOG400, BCOG500, BCOG750 e BCOG900) em cada valor de pH ajustado.

Após a montagem do sistema, ele foi colocado à 25°C em BOD. Agitações manuais dos sistemas foram realizadas durante 5 minutos após 10 minutos decorridos

da mistura das soluções. As demais agitações foram feitas respeitando os intervalos de 1, 3, 12 e 24 horas após o preparo dos sistemas, permanecendo então em repouso por mais 24h. Então, o sobrenadante foi coletado e analisado por espectroscopia molecular no UV-vis, onde os espectros foram coletados no intervalo de 200 a 500 nm. Para o dicumarol nos pHs 3, 5, 7 e 10 os valores de comprimento de onda utilizados foram respectivamente 345, 308, 277 e 315nm. Para a 4-hidroxicumara nas mesmas condições os valores utilizados foram:280nm para o pH 3 e para os demais pHs o valor de comprimento de onda escolhido foi de 286nm. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

5.4. Efeito de força iônica

Para avaliar o efeito da força iônica do meio sobre a capacidade de adsorção dos BCOG, apenas o tampão em pH 5 foi avaliado. Em *vials* contendo 20,0 mg do BCOG (BCOG400 ou BCOG900), diferentes volumes do tampão (1.5, 4.5, 7.0 e 9.0 mL) foram adicionados e o volume total (10 mL) foi completado com água deionizada e solução contendo as cumarinas (4HC ou DC) de forma que a concentração final foi igual a 10 mgL⁻¹. Os sistemas foram armazenados e agitados e analisados da mesma maneira que aquela descrita no experimento anterior. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

5.5. Obtenção das isotermas de adsorção

Para o estudo das isotermas de adsorção das cumarinas, apenas a 4-hidroxicumaria foi selecionada sendo ela a uma solução de concentração variando entre 0 a 60 mgL⁻¹ foi preparada, sendo 10 mL adicionados a diferentes *vials* contendo uma massa de 0.0200 g do biocarvão com o tratamento térmico de 400 °C. Os sistemas foram fechados e agitados por 10 minutos e armazenados à 25°C. Uma alíquota de 5mL foi retirada de cada tubo após 48h. As alíquotas foram analisadas no espectrofotômetro de absorção molecular na região do UV-visível. Uma amostra na ausência do biocarvão foi preparada para controle e cada amostra foi analisada em duplicata.

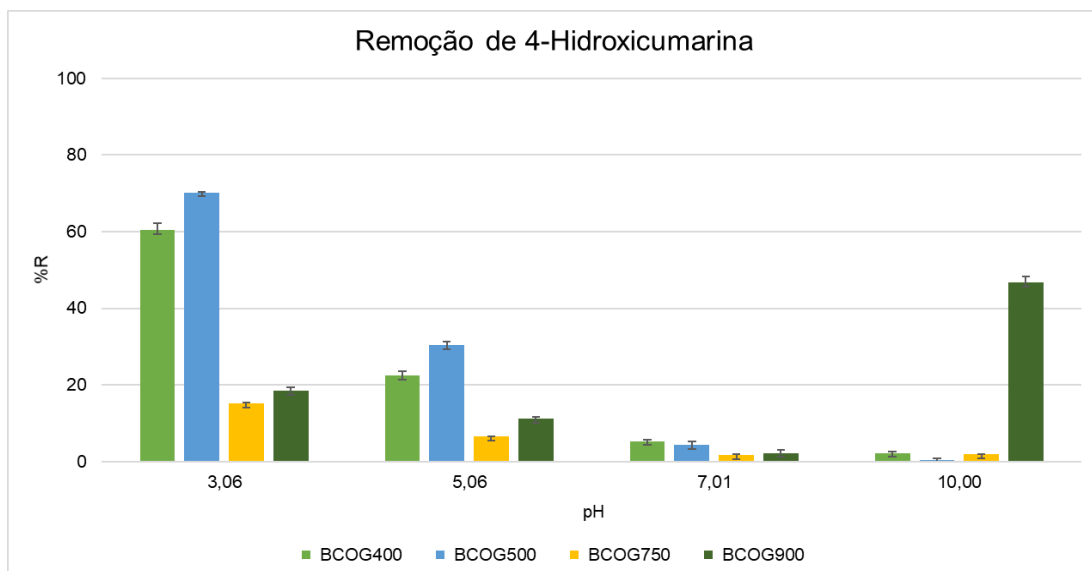
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Efeito do pH sobre a capacidade de remoção das cumarinas

O pH é um dos fatores mais importantes nos processos de adsorção de espécies químicas em soluções aquosas, especialmente aquelas que podem ter sua carga modulada por esse parâmetro. Assim, seu efeito reside em sua influência nos centros ativos presentes tanto no adsorvente quanto na carga do adsorvato.

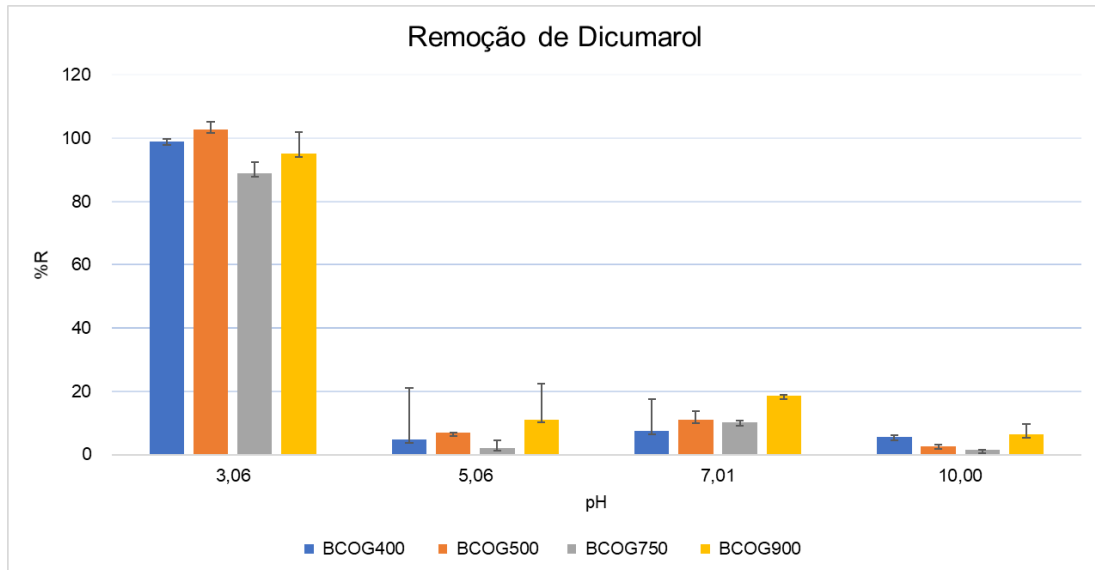
Soluções de 4-hidroxycumarina e dicumarol, em concentrações iniciais de $15,0 \text{ mgL}^{-1}$, foram preparadas em diferentes valores de pH e submetidas, cada qual, a um ensaio de adsorção empregando $0,0200 \text{ g}$ de cada um dos adsorventes. A concentração final de 4-hidroxycumarina e de dicumarol após o processo de adsorção (tempo de 48h) em cada uma das soluções foi determinada pela técnica de UV-VIS. Os valores de porcentagem de remoção (%R) para as duas cumarinas foram calculados e os resultados obtidos se encontram nas Figuras 6.1 e 6.2.

Figura 6.1. Efeito do pH sobre a adsorção de 4-HC em BCOG obtidos em diferentes temperaturas de pirólise, a $25,0^\circ\text{C}$.



Fonte: Do autor (2021)

Figura 6.2. Efeito do pH sobre a adsorção de DC em BCOG obtidos em diferentes temperaturas de pirólise, a $25,0^\circ\text{C}$.



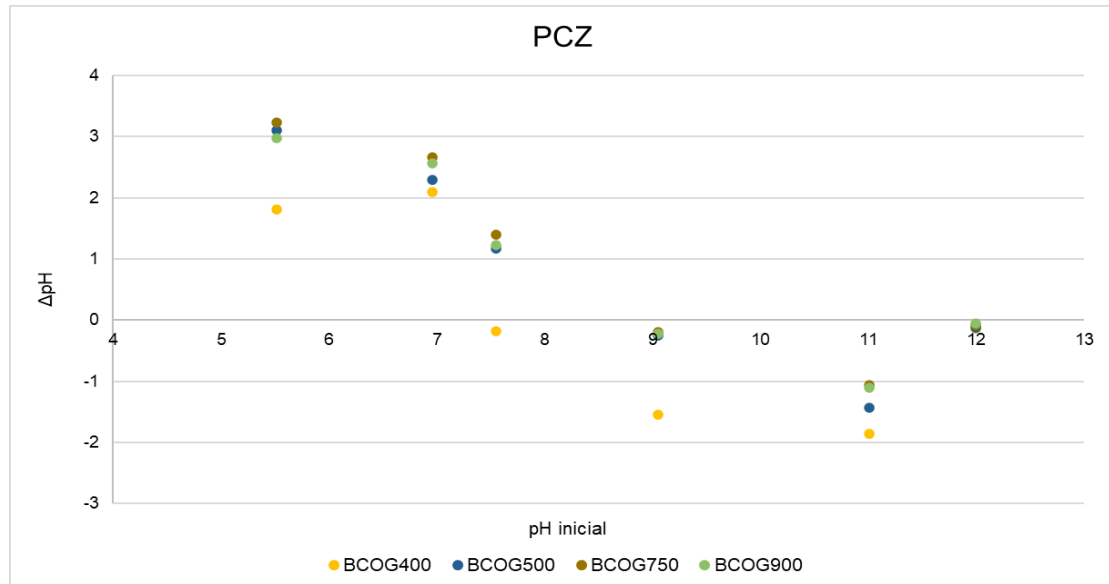
Fonte: Do autor (2021)

Observa-se, a partir das Figuras 6.1 e 6.2, que o processo de adsorção da 4-hidroxycumarina e do dicumarol pelos biocarvões de casca de café modificados com óxido de grafeno é sensivelmente dependente do pH. Nota-se que a maior porcentagem de remoção da 4-hidroxycumarina (Figura 6.1) ocorreu no pH igual a 3 para as amostras BCOG400 (3,00 mgg^{-1}), BCOG500 (3,50 mgg^{-1}) e BCOG750 (0,76 mgg^{-1}), diminuindo com o aumento do pH. Para a amostra BCOG900, entretanto, a maior porcentagem de remoção da 4-hidroxycumarina (2,33 mgg^{-1}) foi em pH 10 (Figura 6.1). Ainda para o BCOG900 pode-se destacar que também houve uma diminuição da porcentagem de remoção com o aumento de pH até pH 7,0 e variando de pH de 7 para 10 levou a um aumento da porcentagem de remoção, sendo a maior porcentagem de remoção obtida em pH 10.

A 4-hidroxycumarina é uma molécula ionizável com valor de pK_a igual a 4,2. Dessa forma, em pH igual a 3, a molécula está neutra, enquanto nos demais valores de pH ela se encontra desprotonada e, portanto, com carga negativa. Dessa forma, para compreender os resultados do efeito do pH sobre o comportamento de adsorção desta cumarina, é preciso avaliar a carga dos diferentes biocarvões nas condições investigadas.

Curvas de variação do pH em função do pH inicial de soluções aquosas misturadas aos diferentes biocarvões foram obtidas para estimar o valor de PCZ de cada adsorvente. A Figura 6.3 apresenta estas curvas e os valores de PCZ, obtidos a partir da intercepção da curva obtida com o eixo x para cada adsorvente, são apresentados na Tabela 6.1.

Figura 6.3. Variação de pH em função do pH inicial de sistemas BCOG + solução aquosa, a 25,0°C. Ajustes de pH inicial foram realizados com HCl ou NaOH 0,1 molL⁻¹.



Fonte: Do autor (2021)

Tabela 6.1. Valores de PCZ para os diferentes biocarvões modificados.

Adsorvente	PCZ
BCOG400	7,93
BCOG500	8,78
BCOG750	9,27
BCOG900	9,16

Fonte: Do autor (2021)

Os resultados de PCZ mostraram que em valores de pH iguais a 3, 5 e 7, os biocarvões estão negativamente carregados, enquanto em pH 10, estão carregados negativamente. Dessa forma, considerando a carga da 4-hidroxicumarina nos diferentes valores de pH, espera-se que atrações eletrostáticas entre a superfície do biocarvão e a cumarina ocorreram nos valores de pH iguais a 5 e 7, mas em pH 10, repulsões dominaram as forças de natureza eletrostática. Dessa forma, desde que os maiores valores de porcentagem de remoção da cumarina ocorreram em pH 3, no qual o adsorvato está neutro, e, portanto, não interage por forças eletrostáticas intensas com o adsorvente, outras forças intermoleculares são importantes no

processo de adsorção. Provavelmente, o átomo de hidrogênio ionizável da cumarina, presente apenas no pH mais baixo investigado neste trabalho, permite à 4-HC atuar como doadora de ligação de hidrogênio para grupos funcionais oxigenados presentes na superfície do adsorvente.

É interessante observar que esse resultado concorda com o fato de que os maiores efeitos do pH foram observados para os biocarvões modificados obtidos nas menores temperaturas de pirólise. Para o BCOG400 o aumento da %R foi de 37,92%, para o BCOG500 o aumento foi de 39,88%, para o BCOG750 o aumento foi de 8.65% e por último, para o BCOG900 o aumento foi de 7.22%. Isso pode ser explicado pelo maior teor de grupos funcionais oxigenados presentes na estrutura desses biocarvões (FRANCA, 2020), permitindo estabelecer maior número de ligações de hidrogênio entre a molécula e esses grupos superficiais.

Para a adsorção de dicumarol (Figura 6.2), o comportamento adsortivo em função do pH foi similar aquele da 4-hidroxycumarina, sugerindo que a maior porcentagem de remoção de dicumarol em pH de 3 para todas as amostras (BCOG400, BCOG500, BCOG750 e BCOG900) também resultou da formação de ligações de hidrogênio entre a cumarina e a superfície dos biocarvões. Entretanto, essa hipótese não explicaria o comportamento observado em pH igual a 5. Diferente da 4-HC, o dicumarol apresenta dois hidrogênios ionizáveis com valores de pKa iguais a 6.1 e 8.1 (OTAGIRI et al., 1988). Dessa forma, a molécula encontra-se neutra em valores de pH iguais a 3 e 5, e negativamente carregada nos demais valores de pH. Provavelmente há uma contribuição importante da formação de ligações de hidrogênio na qual o dicumarol atua como doador de ligação de hidrogênio. O aumento de pH de 3 para 5 diminui a carga superficial positiva dos biocarvões por meio da desprotonação de grupos superficiais que deixam de realizar ligações de hidrogênio com o dicumarol.

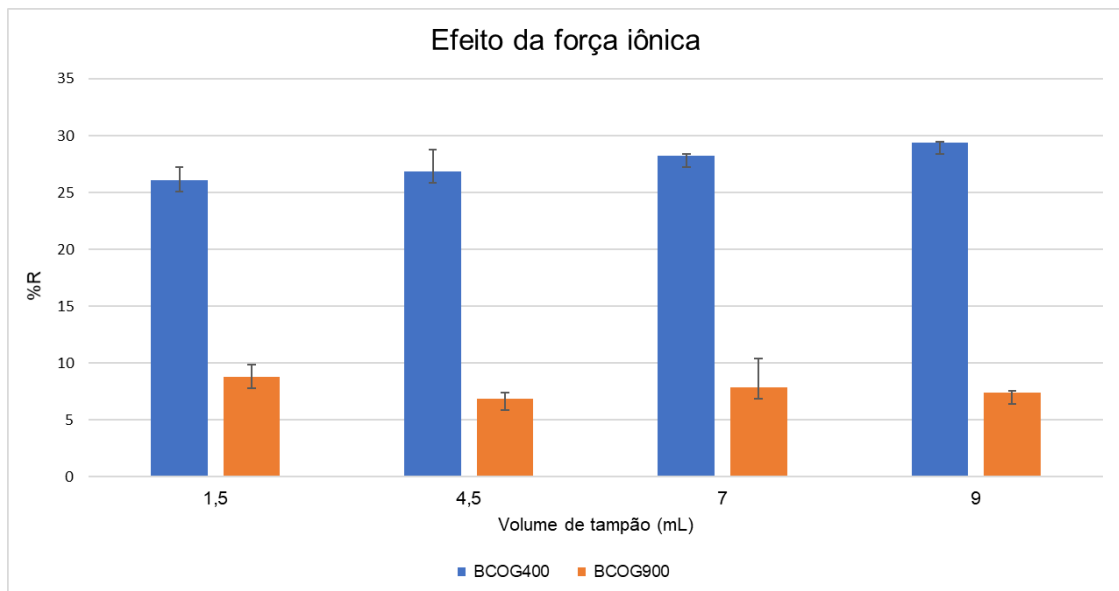
6.2. Efeito da força iônica do tampão sobre a capacidade de remoção de 4-HC

A concentração do tampão no meio adsorvente tem importante papel para determinar a força iônica do meio e conseqüentemente pode afetar as forças eletrostáticas que determinam a adsorção. O aumento do pH do meio utilizando o tampão B-R promove um aumento da força iônica do meio, de forma que as interações eletrostáticas podem ser blindadas, afetando o processo adsortivo. Dessa forma, para avaliar se o efeito do pH sobre a capacidade de adsorção apresenta uma contribuição

importante da mudança de força iônica do tampão, diferentes concentrações de tampão foram utilizadas para adsorção da 4-HC em pH 5, para os biocarvões modificados obtidos a 400 e a 900°C. Esse pH foi escolhido, pois a 4-HC e os biocarvões possuem cargas opostas neste valor de pH e, portanto, variações de força iônica podem alterar as interações eletrostáticas que modulam a adsorção.

A Figura 6.4 apresenta o efeito do volume de tampão sobre a porcentagem de remoção de 4-HC em BCOG400 e BCOG900, a 25°C e pH 5,0. A dosagem do biocarvão foi mantida constante para todos os experimentos.

Figura 6.4. Efeito do volume de tampão sobre a porcentagem de remoção de 4-HC em BCOG400 e BCOG900, a 25°C e pH 5,0.



Fonte: Do autor (2021)

Como pode ser observado, o aumento do volume do tampão não afetou a capacidade de remoção da 4-HC para o BCOG900, mas um leve aumento na porcentagem adsorvida de 1.30 mgg^{-1} para 1.47 mgg^{-1} foi observado para o BCOG400 quando o volume do tampão aumentou de 1,5 para 9. Para o biocarvão obtido na maior temperatura de pirólise, a constância nos valores de %R pode ser atribuída à baixa quantidade de grupos protonáveis na superfície desse adsorvente, com consequente redução de carga superficial positiva em baixos valores de pH. Para o BCOG400, entretanto, contendo maior teor de grupos funcionais oxigenados, que contribuíram para uma maior capacidade adsorptiva, o efeito da concentração do tampão refletiu uma modulação das interações eletrostáticas durante a adsorção.

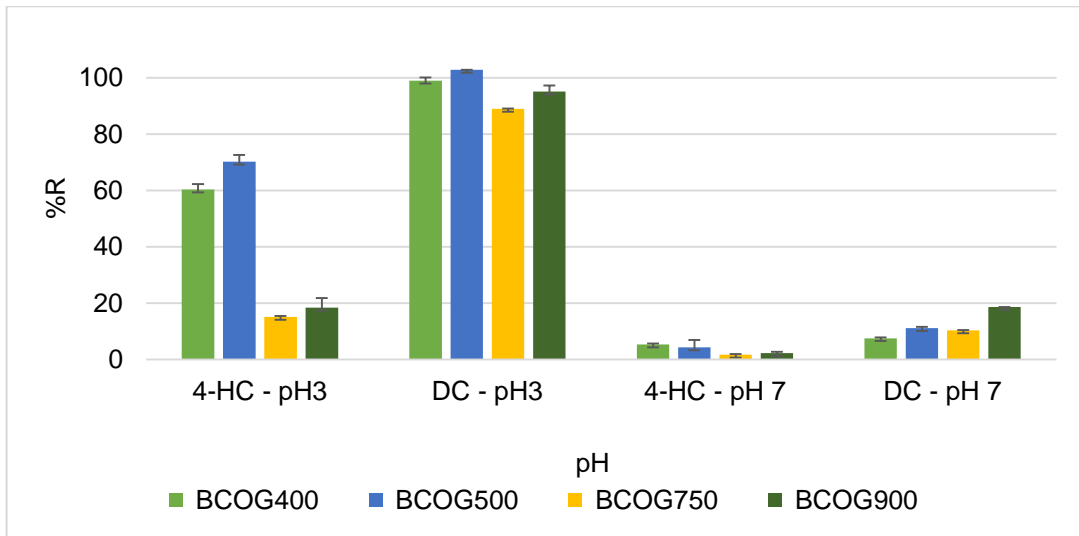
Considerando que a 4-HC e o BCOG400 apresentam cargas opostas no pH avaliado, a blindagem das interações eletrostáticas atrativas entre eles levaria a uma redução da porcentagem de adsorção, o que é contrário ao resultado observado. Esse resultado corrobora a hipótese de que as interações que regem a adsorção são de natureza não eletrostática, mas provavelmente interações dipolo permanente-dipolo permanente e ligações de hidrogênio. O aumento de %R sugere assim que o aumento da força iônica blinda as interações laterais ocorrendo entre 4-HC na superfície do BC, permitindo que um maior número de sítios seja ocupado.

Dessa forma, a redução nos valores de %R com o aumento do pH mostram que o efeito principal observado não é resultado de ação da blindagem eletrostática devido ao aumento de concentração de carga no meio adsorvente, mas é o reflexo da alteração superficial do BCOG, que diminui o teor de grupos funcionais oxigenados à medida que a temperatura de pirólise aumenta, fornecendo menor quantidade de sítios disponíveis para adsorção.

6.3. Efeito da estrutura do adsorvato sobre a capacidade de remoção das cumarinas.

A 4-hidroxycumarina e o dicumarol apresentam estruturas comparáveis em termos de grupos químicos, diferenciando especialmente quanto ao tamanho da molécula (Figura 3.2). Nesse sentido, o dicumarol é uma molécula de maior volume, apresentando maior extensão de estruturas aromáticas que podem interagir mediante interações hidrofóbicas e do tipo π - π com as estruturas gráficas dos adsorventes, além de maior número de grupos oxigenados, que podem atuar como doadores e aceptores de ligação de hidrogênio. Uma comparação direta das porcentagens de remoção dessas cumarinas (Figura 6.5) pode mostrar o papel de diferentes interações no processo de adsorção em BCOG.

Figura 6.5. Comparação dos valores de %R para as diferentes estruturas das cumarinas avaliadas, a 25°C.



Fonte: Do autor (2021)

Como pode-se observar, para as condições comparadas na Figura 6.5, a porcentagem de remoção de dicumarol foi maior do que a de 4-hidroxycumarina, para todos os biocarvões investigados, sendo o fator de aumento de %R dependeu da condição investigada. A Tabela X.2 apresenta os valores do fator de aumento da %R ($F = \%R_{DC}/\%R_{4-HC}$) para cada situação investigada.

Tabela 6.2. Fator de aumento de %R de dicumarol em relação a 4-hidroxycumarina para diferentes condições avaliadas.

Biocarvão	$F_{pH 3}$	$F_{pH 7}$
BCOG400	1,633	1,186
BCOG500	1,464	2,562
BCOG750	5,879	6,035
BCOG900	5,161	8,197

Fonte: Do autor (2021)

Para os biocarvões em pH 3, houve um aumento da diferença de adsorção conforme a temperatura de tratamento térmico aumentava, chegando a adsorção do dicumarol ser cerca de 5 vezes maior para o BCOG900 em relação aos valores para a 4-hidroxycumarina, o mesmo efeito pode ser observado com uma diferença

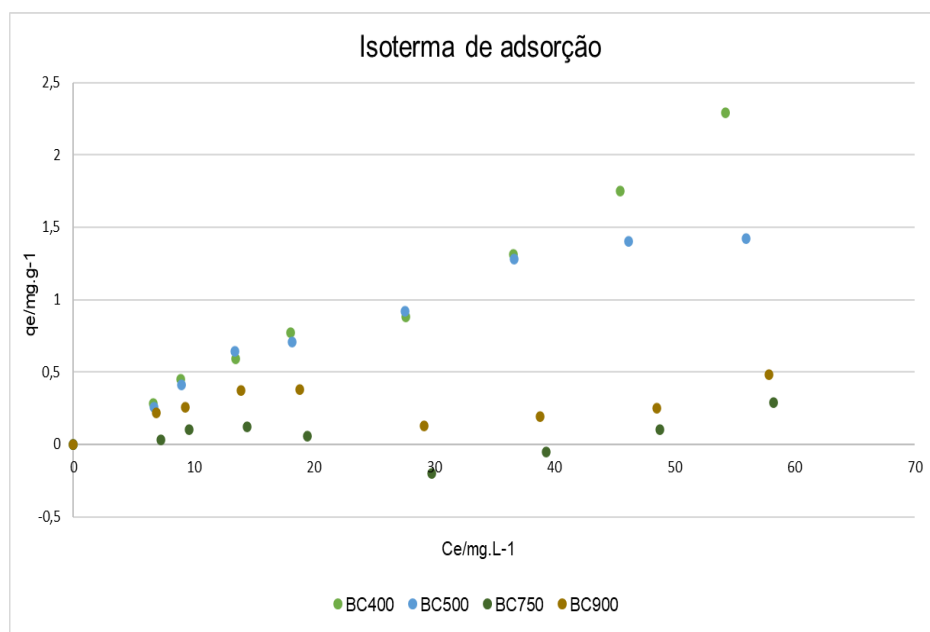
significativa para o pH 7, onde para o mesmo BCOG900 a diferença chega a ser 8 vezes maior.

É interessante destacar que o valor de F é maior para os biocarvões obtidos em maiores temperaturas de pirólise. Esse resultado indica que a contribuição das interações hidrofóbicas e do tipo π - π são importantes para determinar o comportamento de adsorção nos adsorventes. É importante destacar que em pH 3, em que ambas as moléculas estão neutras e, portanto, são mais hidrofóbicas, a %R foi maior para os biocarvões BCOG400 e BCOG500, menos hidrofóbicos, indicando que de fato interações não hidrofóbicas são as mais importantes para a adsorção nestes biocarvões.

6.4. Isotermas de adsorção

Os resultados dos ensaios de adsorção de 4-hidroxicumarina sobre o biocarvão de casca de café modificados (BCOG400, BCOG500, BCOG750 e BCOG900), empregando concentrações crescentes de 4-hidroxicumarina, podem ser matematicamente representados por isotermas (Figura 6.6). O pH 6.0 foi escolhido devido a distribuição das forças iônicas fazendo que as interações não fossem influenciadas pela colaboração iônica da solução tampão.

Figura 6.6. Isotermas de adsorção de 4-HC em BCOG obtidos em diferentes temperaturas de pirólise, a 25°C e pH 6,0.



Fonte: Do autor (2021)

As isotermas de adsorção apresentaram um perfil do tipo S para todos os biocarvões avaliados, em que o aumento da concentração de equilíbrio do adsorvato promove um pequeno aumento da quantidade adsorvida em concentrações de até 10 mgL⁻¹. A partir dessa concentração, uma redução na inclinação da isoterma aparece, tendendo ao aparecimento de um patamar até uma concentração de aproximadamente 30 mgL⁻¹. Então, à medida que a concentração de equilíbrio continua aumentando, a quantidade adsorvida volta a aumentar com uma maior inclinação, alcançando um novo patamar para o BCOG500. Esse perfil não é bem observado para as isotermas obtidas para o BCOG750 e BCOG900, devido à baixa capacidade de adsorção desses materiais. A capacidade de adsorção dos materiais seguiu a ordem BCOG400 ≈ BCOG500 > BCOG750 > BCOG900 para concentrações de equilíbrio de até aproximadamente 40 mgg⁻¹. Para concentrações mais altas de equilíbrio, o BCOG400 apresentou maior capacidade de remoção que o BCOG500.

É interessante destacar a sobreposição das isotermas de BCOG400 e BCOG500 nas baixas concentrações de equilíbrio. Esse resultado sugere que os grupos superficiais com os quais a 4-HC interage mais favoravelmente e que são responsáveis pela adsorção naquelas concentrações estão igualmente presentes e disponíveis nos dois adsorventes.

Os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e D-R foram aplicados aos dados de isoterma e os parâmetros obtidos a partir dos ajustes são mostrados na Tabela 6.3.

Tabela 6.3. Parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich e D-R para 4-HC.

BCOG	Langmuir			Freundlich			D-R		
	q _{máx}	K _L	R ²	K _F	n	R ²	q _s	K _{ad}	R ²
4-Hidrocurarina									
400	73,65	600,94	0,1727	0,06	1,114	0,9722	0,214	7,57x10 ⁻³	0,9094
500	20,11	2490,9	0,8383	0,07	1,29	0,9622	0,121	6,64x10 ⁻³	0,9529
750	0,75	3203,04	0,0369	0,02	3,10	0,0605	0,001	1,59x10 ⁻³	0,0137
900	1,97	20314	0,4946	0,24	29,71	0,0039	0,001	2,05x10 ⁻⁴	0,0013

Fonte: Do autor (2021)

Os biocarvões em altas temperaturas não se adequaram a nenhum dos ajustes aplicados, o que ocorreu principalmente pelo baixo valor de quantidade adsorvida nesses materiais que levaram a uma aleatoriedade na distribuição dos pontos de quantidade adsorvida. Para os biocarvões em temperaturas mais baixas, dentre os modelos utilizados o modelo D-R foi o que melhor se ajustou, com os maiores valores de R^2 . Os modelos utilizados não foram os melhores, isso pode ser devido ao formato em S das isotermas, que sugere que ocorreram processos de adsorção em camadas ou adsorção em sítios de diferentes naturezas.

7. CONCLUSÕES

Ao fim deste estudo foi possível verificar o PCZ dos biocarvões estudados notando-se que o processo de adsorção da 4-hidroxycumarina e dicumarol é dependente do pH. Em valores de pH iguais a 3, 5 e 7 os biocarvões estão negativamente carregados e em pH 10, estão positivamente carregados.

Para as análises de força iônica, foi possível observar que o aumento do volume de tampão não afetou a capacidade de remoção da 4-HC para o BCOG900, sendo que para este biocarvão, também foi possível notar que a constância nos valores de %R pode ser atribuída à baixa quantidade de grupos protonáveis na superfície desse adsorvente, com consequente redução de carga superficial positiva em baixos valores de pH. Sendo o principal efeito notado é que o aumento do pH mostra que o principal efeito observado não é resultado da ação eletrostática, mas sim reflexo das alterações superficiais do BCOG.

Com os estudos anteriores, foi possível analisar o efeito da estrutura do adsorvato sobre a capacidade de remoção das cumarinas. O dicumarol é uma molécula maior podendo então interagir com as estruturas gráficas através de interações hidrofóbicas e do tipo π - π , possuindo também um número maior de grupos oxigenados. Havendo o aumento da temperatura, percebe-se um aumento no fator de correlação, indicando que as contribuições das interações hidrofóbicas e do tipo π - π são importantes para determinar o comportamento de adsorção.

Os estudos realizados tornaram possível elucidar melhor a complexidade das interações entre moléculas conhecidas e o biocarvão de casca de café, entretanto os

modelos escolhidos para o tratamento de dados das isotermas não resultaram em bons ajustes devido ao formato em S das isotermas.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, S. J.; GAN, Q.; MATTHEWS, R.; JOHNSON, P. A. Comparison of optimized isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. **Bioresource Technology**, v. 88, n. 2, p. 143-152, 2003.

ANDRÉ TRAZZI, Paulo *et al.* BIOCÁRVÃO: REALIDADE E POTENCIAL DE USO NO MEIO FLORESTAL. **Ciências Florestais**, Santa Maria, v. 28, n. 02, p. 10-14, 1 jul. 2018. DOI <http://dx.doi.org/10.5902/1980509832128>. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1980-50982018000200875. Acesso em: 3 dez. 2020.

ANGELETTI DA FONSECA, Aymbiré; ANDRADE SANTOS, Danilo; MOURA JUNIOR, Celcino; RIBEIRO PASSOS, Renato. EFEITO DA APLICAÇÃO DE BIOCÁRVÕES SOBRE OS TEORES DE CÁLCIO E MAGNÉSIO EM AGREGADOS DE SOLOS DE PASTAGENS DEGRADADAS. **Ciência e ciência**, espírito santo, ano 2, v. 1, n. 1, 27 out. 2017. Chem, p. 1-4.

Azizian, S., 2004, **Kinetic models of sorption: a theoretical analysis**. Journal of Colloid and Interface Science 276, 47-52

CHAN, K.Y.; XU, K. Biochar: nutriente properties and their enhancement. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Ed.). **Biochar for environmental management: science and technology**. London: Earthscan, 2009. P. 13-323.

CHENG, S. H.; DARIVANDI, N.; GHRIB, F. The design of an optimal viscous damper for a bridge stay cable using energy-based approach. **Journal of Sound and Vibration**, v. 329, n. 22, p. 4689-4704, 2010.

CHENG, Z. *et al.* Green synthesis of bacterial cellulose via acetic acid pre-hydrolysis liquor of agricultural corn stalk used as carbon source. **Bioresource Technology**, v. 234, p. 8–14, 2017.

Ding, Y., Liu, Y., Liu, S. *et al.* Biochar to improve soil fertility. A review. *Agron. Sustain. Dev.* 36, p.1-18, 2016.

DO, D. D. Practical Approaches of Pure Component Adsorption Equilibria. *In:_____*. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**. London: Imperial College Press, 1998, p.49-148.

DOMINGUES, Murilo Teles. Imobilização de fosfatos em microesferas poliméricas contendo biochar: preparação, caracterização e liberação lenta em sistemas aquosos. 2015. 91 f. Dissertação (mestrado) - **Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho**, Campus Experimental de Sorocaba, 2015.

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

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 616-645, 15 mar. 2009. Disponível em: . Acesso em: Acesso em: 21 junho. 2020.

FERREIRA, Regiane C. et al. Utilização de carvão ativado de dendê in natura e funcionalizado em meio ácido na adsorção de paracetamol. *Matéria (Rio J.)*, Rio de Janeiro, ano 01, v. 23, n. 01, 5 mar. 2018. 1, p. 45-53. DOI <https://doi.org/10.1590/s1517-707620170001.0304>. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1517-70762018000100423&script=sci_arttext. Acesso em: 21 out. 2020.

FRANCA, J. R. Produção e caracterização de biocarvões contendo óxido de grafeno para incorporação de boro. 2020. 64 p. Dissertação (Mestrado em Física) - **Universidade Federal de Lavras**, Lavras, 2020.

Gan, Y.Y., Ong, H., Show, P., Ling, T., Chen, W., Yu, K., Abdullah, R. Torrefaction of microalgal biochar as potential coal fuel and application as bio adsorbent. **Energy Convers. Manag.** 165, p.152-162, 2018.

GHANI, W.A.W.A.K.; MOHD, A.; da SILVA, G.; BACHMANN, R.T.; TAUFIQ-YAP, Y.H.; RASHID, U. & AL-MUHTASEB, A.A.H. Biochar production from waste rubberwood-sawdust and its potential use in C sequestration: Chemical and physical characterization. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 18-24. 2013.

Hwu JR, Kapoor M, Tsay S, Lin CC, Hwang KC, Horng JC, et al. (2015)

INGLEZAKIS, V. J.; POULOPOULOS, S. G. **Adsorption, Ion Exchange and Catalysis**. Elsevier Science and Technology, 2007.

KIM, H. S. et al. Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content. *Thermochimica Acta*, Amsterdam, v. 451, n. 1/2, p. 181-188, 2006.

KNAEBEL, K. S.; Adsorption. *In*: ALBRIGHT, L.F. **Albright's Chemical Engineering Handbook**. Boca Raton: CRC Press, 2009, p. 1119-1172.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Biochar for environmental management: science and technology. **Earthscan**, 2009.

LIMA, L. K. S, SANTOS, C. C., MOURA, M. C. F., DUTRA, A. S. D; OLIVEIRA FILHO, A. F.. Utilização de resíduo oriundo da torrefação do café na agricultura em substituição a adubação convencional. **Revista ACSA**, V. 10, n. 1, p. 14-19, jan - mar, 2014.

LÔBO, K.M.S et al. Avaliação da atividade antibacteriana e prospecção fitoquímica de *Solanum paniculatum* Lam. e *Operculina hamiltonii* (G. Don) D. F. Austin & Staples, do semi-árido paraibano. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v. 12, n. 2, p. 227-233, 2010.

MADARI, B. E.; CUNHA, T. J. F.; NOVOTNY, E. H.; MILORI, D.; MARTIN-NETO, L.; BENITES, V.; COELHO, M. R.; SANTOS, G. A. *Matéria Orgânica dos Solos Antrópicos da Amazônia (Terra Preta de Índio): suas características e papel na sustentabilidade da Fertilidade do Solo*. Teixeira, W. G.; Kern, D. C.; Madari, B. E.; Lima, E. N.; Woods, W. I. *As terras Pretas de Índio da Amazônia: Sua Caracterização e Uso deste Conhecimento na Criação de Novas áreas*. **Embrapa Amazônia Ocidental**, Manaus, Brasil, 2009.

MANYÀ, J. J. Pyrolysis for biochar purposes: a review to establish current knowledge gaps and research needs. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 46, n. 15, p. 7939-7954, July 2012.

OTAGIRI, MASAKI; YAMAMICHI, RYUJI; IMAI, TERUKO; IMAMURA, YORISHIGE; TAKADATE, AKIRA. Study on the Binding of Dicumarol to alfa -Acid Gycoprotein Using Circular Dichroism Spectroscopy. **Chem. Pharm. Bull**, Japão, ano 1, v. 36, n. 12, 1 jan. 1988. Chem, p. 4958-4962.

ROOSTAEI, N.; TEZE, F. H. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. **Journal of Environmental Management**, v. 70, p. 157-164, 2004.

S. Stanchev, V. Hadjimitova, T. Traykov, T. Boyanov, and I. Manolova, "Investigation of the antioxidant properties of some new 4-hydroxycoumarin derivatives," **European Journal of Medicinal Chemistry**, vol. 44, pp. 3077-3082, 2009.

SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D. K.; KARIM, W. A. W. A.; AZNI, I. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review. **Desalination**, v. 280, p. 1-13, 2011.

SOHI, S. P.; KRULL, E.; LOPEZ-CAPEL, E.; BOL, R. Chapter 2 - A Review of Biochar and Its Use and Function in Soil. In: DONALD, L. S. (Ed.). **Advances in Agronomy. Academic Press**, v. Volume 105, 2010.

SOHI, S. P. et al. Review of biochar and its use and function in soil. In: SPARKS, D. L. (Ed.). *Advances in Agronomy*. Burlington: Academic Press, 2010. p. 47-82.

Song, Y., Bian, Y., Wang, F., Xu, M., Ni, N., Yang, X., Gu, C., Jiang, X.. Dynamic effects of biochar on the bacterial community structure in soil contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons. **J. Agric. Food Chem.** 65, p. 6789-6796, 2017.

STANLEY, W. L., & JURD, L. "Citrus coumarins". **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 19(6): 1106, 1971.

Sun, Y., Qi, S., Zheng, F., Huang, L., Pan, J., Jiang, Y., Hou, W., Xiao, L.. Organics removal, nitrogen removal and N₂O emission in subsurface wastewater infiltration systems amended with/without biochar and sludge. **Bioresour. Technol.** 249, p.57-61, 2018

VALE, A. T., GENTIL, L. V., GONÇALEZ, J. C., COSTA, A. F. Caracterização energética e rendimento da carbonização de resíduos de grãos de café (*Coffea arabica*, L) e de madeira (*Cedrelinga catenaeformis*), Duke **CERNE**, vol. 13, n. 4, pp. 416-420, 2007.

Weber, K., Quicker, P. Properties of biochar. **Fuel** 217, p.240-261, 2018.

YAO, Y. et al. Effect of biochar amendment on sorption and leaching of nitrate, ammonium, and phosphate in a sandy soil. **Chemosphere, Oxford**, v. 89, n. 11, p. 1467-1471, 2012.

YUAN, J. et al. Amendment of acid soils with crop residues and biochars. **Pedosphere, Beijing**, v. 21, n. 3, p. 302-308, 2011.

Yurdakoc, M., Seki, Y., Karakan, S., Yurdakoc, K., 2005. Kinetic and thermodynamic studies of boron removal by siral 5, siral 40 and siral 80. **Journal of Colloid and Interface Science** 286, 440-446.