

MATHEUS ANTÔNIO DA SILVA

Avaliação do uso dos biocarvões de pinha (estróbilos de *Pinus elliottii*) como adsorvente em misturas com argila caulinita

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química

Orientador: Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro
Co-orientadora: Prof^a Dra^a Iêda Aparecida
Pastre Fertoni

Araraquara
2024

S586a

Silva, Matheus Antônio da

Avaliação do uso dos biocarvões de pinha (estróbilos de *Pinus elliottii*) como adsorvente em misturas com argila caulinita / Matheus Antônio da Silva. -- Araraquara, 2024
160 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp),
Instituto de Química, Araraquara

Orientador: Clóvis Augusto Ribeiro

Coorientadora: Iêda Aparecida Pastre

1. Biocarvão. 2. Adsorção. 3. Pinhão-manso. 4. Caulinita. 5.
Pirólise. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do
Instituto de Química, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

O foco desta tese é a produção de adsorventes mais sustentáveis e acessíveis no ponto de vista econômico e social, em conformidade com os objetivos 6, 7, 11, 13, 14 e 15 da ODS. Os materiais estudados visam substituir o carvão mineral, produto não renovável, obtido apenas em uma região do Brasil em processo que causa grandes impactos ao meio ambiente; por um material de produção simples, renovável e com matérias-primas abundantes.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

The focus of this thesis is the production of more sustainable and economically and socially accessible adsorbents, in accordance with Sustainable Development Goals 6, 7, 11, 13, 14, and 15. The materials under study aim to replace mineral coal, a non-renewable product obtained only in one region of Brazil through a process that has significant environmental impacts, with a material that is easy to produce, renewable, and made from abundant raw materials.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: Avaliação do uso dos biocarvões de pinha (estróbilos de pinus elliottii) como adsorvente em misturas com argila caulinit

AUTOR: MATHEUS ANTONIO DA SILVA

ORIENTADOR: CLOVIS AUGUSTO RIBEIRO

COORIENTADORA: IEDA APARECIDA PASTRE FERTONANI

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Química, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. CLOVIS AUGUSTO RIBEIRO (Participação Virtual)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Dr. DIOGENES DOS SANTOS DIAS (Participação Virtual)
BioSmart Nanotechnology Ltda

Prof. Dr. FERNANDO LUIS FERTONANI (Participação Virtual)
Departamento de Química e Ciências Ambientais / Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas - UNESP - São José do Rio Preto

Profa. Dra. VERA APARECIDA DE OLIVEIRA TIERA (Participação Virtual)
Departamento de Química e Ciências Ambientais / Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas - UNESP - São José do Rio Preto

Prof. Dr. HERNANE DA SILVA BARUD (Participação Virtual)
BioPolMat / Universidade de Araraquara - UNIARA - Araraquara

Araraquara, 15 de março de 2024

Documento assinado digitalmente
 **CLOVIS AUGUSTO RIBEIRO**
Data: 15/03/2024 18:03:50-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

DADOS CURRICULARES

Identificação

Nome: Matheus Antônio da Silva

Nome em citações bibliográficas: SILVA, M. A.

Formação acadêmica/titulação

2014 – 2016: Mestrado em Química

Instituto de Biociências, Letras e Ciências Ambientais/UNESP – S. J. Rio Preto

2009 – 2014: Graduação – Bacharelado em Química Ambiental

Instituto de Biociências, Letras e Ciências Ambientais/UNESP – S. J. Rio Preto

Produções bibliográficas

Artigos completos publicados em periódicos

“Biochar from Pine cone (strobilus of *Pinus Elliottii*) by torrefaction process: evaluation of adsorptive and energy capacity”

Autores: Matheus A. Silva, Diógenes S. Dias, José M. V. Capela, Iêda A. Pastre, Clóvis A. Ribeiro.

Periódico: Journal of thermal analysis and calorimetry

Situação: Publicado (2023)

Identificação: DOI 10.1007/s10973-023-12461-1

“Thermal morphostructural and spectrometric characterization of an antibacterial kaolinite-based filter modified with silver for water treatment”

Autores: Filipe C. Guizellini, Bruno T. Franzin, Matheus A. Silva, Luciana M. Abra, Ossamu Hojo, Iêda A. Pastre, Clóvis A. Ribeiro, Carlos O. Paiva-Santos, Fernando L. Fertonani.

Periódico: Journal of thermal analysis and calorimetry

Situação: Publicado (2020)

Identificação: DOI 10.1007/s10973-020-09267-w

“Recuperación de resinas polifuncionales para purificación de agua - estudios adsorptivos con azul de metileno y naranja de metila”

Autores: João M. C. De Assis, Iêda A. Pastre, Matheus A. Silva.

Periódico: Revista Innotec

Situação: Publicado (2019)

Identificação: DOI 10.26461/17.05

Trabalhos publicados em anais de eventos

“VI Simposio de Química inorgánica, analítica y fisicoquímica – QIAF”

Data e Local: 26 e 27 de outubro de 2023 – UNA – Assunção, Paraguai.

Trabalho apresentado de forma oral: Produção de biocarvão biocarvão de pinha (estróbilo) da espécie *Pinus elliotii* em tratamento de águas

“2a Conferência Brasileira de Planejamento Experimental e Análise de Dados”

Data e Local: 24 a 26/10/2022 – UFRJ – Rio de Janeiro

Trabalho apresentado de forma oral: Otimização Da Remoção De Corante Azul De Metileno Por Meio De Misturas De Biocarvão De Pinha E Argila Caulinita.

“7ª Semana de Engenharia Química”

Data e local: 18 a 21/09/2022 – UNESP – Araraquara-SP

Trabalho apresentado na forma de pôster: Produção de biocarvão biocarvão de pinha (estróbilo) da espécie *Pinus elliottii* em tratamento de águas.

Premiação: 1º lugar na categoria Mestrado e Doutorado

“XII Congresso Brasileiro De Análise Térmica E Calorimetria E V Congresso Panamericano De Análise Térmica E Calorimetria”

Data e local: 03 a 06/08/2021 – Rio de Janeiro

Trabalho apresentado de forma oral: Estudo Termogravimétrico De Biocarvões De Estróbilos (Pinha) De *Pinus elliottii* Com Adição De Caulim E Metacaulim

V Reunião Anual de Argilas Aplicadas

Data e local: 28 a 30/08/2019 – UNIFRAN – Franca – SP

Trabalhos apresentados na forma de pôster:

“Influência Da Argila Caulinita Na Estabilidade Em Água Dos Pellets De Biocarvão De Pinha Da Espécie *Pinus elliottii*”;

“Estudo Adsorptivo Do Argissolo Caulinítico Da Região Amazônica Tratado Termicamente E Com Adição De Materiais Orgânicos”;

“Fracionamento E Caracterização De Argissolos Utilizados Na Confecção De Jarros Para Contenção De Água”

“5to Congreso Uruguayo de Química Analítica”

Data e local: 24 a 26/10/2018 – UdelaR - Montevideu – Uruguai

Trabalhos apresentados na forma de pôster:

“Avaliação da influência da matéria orgânica no tratamento térmico do argilossolo caulinita”

“Recuperação de resinas polifuncionais: estudos adsorptivos com azul de metileno e alaranjado de metila”

“Fracionamento e caracterização de argissolos utilizados na confecção de jarros para contenção de água”

Disciplinas ministradas como estágio docência

Modalidade: Estágio Supervisionado em Docência

Disciplina: Química analítica quantitativa (prática)

Curso: Bacharelado em Farmácia – 1º ano – Turma P3 e P5

Período: 10/03/2022 a 09/08/2022 – Quatro horas semanais para cada turma, totalizando oito horas semanais

Modalidade: Estágio Supervisionado em Docência

Disciplina: Química Geral

Curso: Bacharelado de Engenharia de Alimentos – 2º ano

Período: 10/06/2021 a 16/10/2021 – Quatro horas semanais

Modalidade: Estágio Supervisionado em Docência

Disciplina: Química Geral

Curso: Bacharelado/Licenciatura em Física – 2º ano

Período: 10/06/2021 a 16/10/2021 – Quatro horas semanais

Modalidade: Auxílio de Pós-graduandos à Graduação

Disciplina: Química Geral

Curso: Bacharelado em Zootecnia – 2º ano

Período: 10/07/2021 a 10/10/2021 – Duas horas semanais

Modalidade: Estágio Docência

Disciplina: Química Analítica Quantitativa

Curso: Bacharelado em Engenharia Química – 2º ano

Período: 22/04/2021 a 20/08/2021 – Quatro horas semanais

Modalidade: Estágio Supervisionado em Docência

Disciplina: Práticas Pedagógicas em Ciências: Uso e Conservação de Água e Solo

Curso: Licenciatura em Química – 4º ano

Período: 11/03/2020 a 25/07/2020 – Quatro horas semanais

Modalidade: Estágio Supervisionado em Docência

Disciplina: Uso, Ocupação e Conservação de Solos

Curso: Bacharelado Em Química Ambiental – 4º ano

Período: 11/03/2020 a 25/07/2020 – Quatro horas semanais

Agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro, pelos grandes ensinamentos e pela oportunidade estar neste projeto, bem como pelo empenho no final deste apesar dos contratempos.

À minha co-orientadora, Prof^a Dr^a Iêda Aparecida Pastre Ferttonani, por ter me mostrado o caminho da vida acadêmica e por me dar apoio nessa trajetória.

Ao pessoal do Laboratório de Análise Térmica e ao pessoal do IPBEN pelo apoio e amizade nesses quase seis anos de doutorado.

Aos professores e funcionários do departamento de Química Analítica, Físico-química e Química Inorgânica e aos profissionais dos laboratórios multiusuários pelo apoio estrutural à pesquisa.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Cooperação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) - Código de financiamento 88882.330046/2019-01.

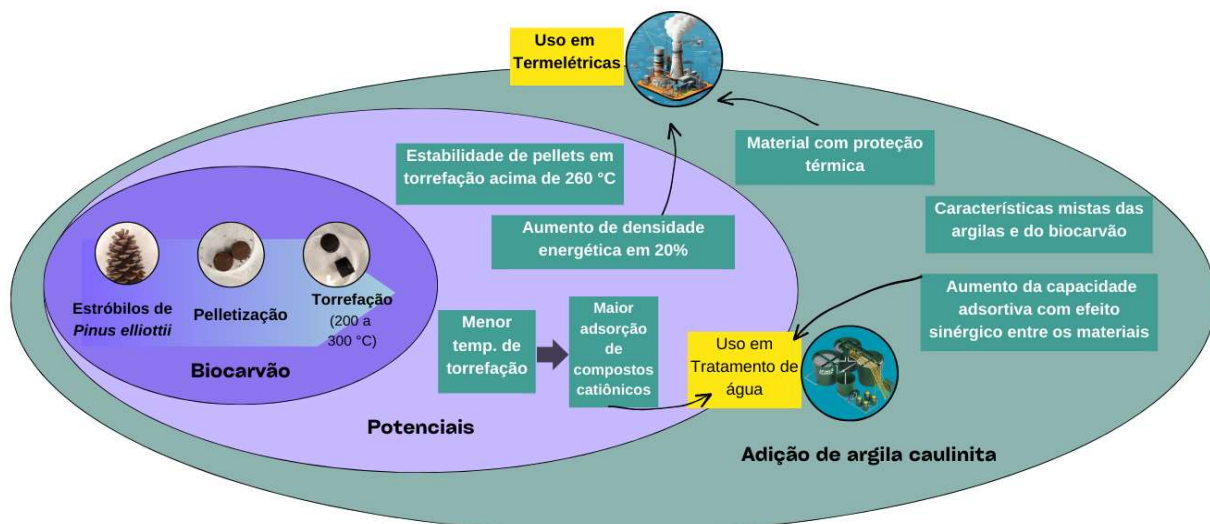
Existe uma quantidade considerável de pessoas que me auxiliaram e apoiaram no decorrer do doutorado que eu gostaria muito de agradecer neste momento, no entanto as pessoas que não foram citadas creio que terei muito mais chances de encontrá-las e agradecer pessoalmente do que escrever seus nomes aqui, por esse motivo destaquei as pessoas que apoiaram e auxiliaram diretamente ao trabalho da pesquisa. Agradecimento especial vai para minha avó materna Dona Maria, que o familiar que me apoiou na continuação da pós-graduação e infelizmente acabou falecendo.

Resumo

Tendo em vista a substituição do carvão mineral, produto não renovável e produzido em um processo de mineração com grandes impactos ambientais, os biocarvões vem sendo objeto de estudos para ser utilizado como alternativa em várias áreas, como combustível em usinas termelétricas e áreas onde este é utilizado como adsorvente, como o tratamento de água e remoção de compostos da fase aquosa. O objetivo deste estudo é avaliar o potencial energético e adsorativo dos biocarvões produzidos a partir dos estróbilos de *Pinus elliottii*, bem como de misturas deste com argila caulinita. Primeiramente foi realizada uma prospecção bibliográfica, envolvendo a análise bibliométrica e de termos e tendências envolvendo biocarvão, adsorção e energia entre 2012 e 2023. A biomassa e os biocarvões foram caracterizados por meio de espectrofotometria na região do infravermelho, análise térmica, imediata e elementar. Da produção do biocarvão de estróbilos, avaliou-se a severidade do processo de torrefação, bem como a estabilidade dos pellets, o poder calorífico superior e a capacidade adsorativa dos biocarvões formados de 200 a 300 °C. Por meio a análise bibliométrica verificou-se o forte crescimento da produção e artigos científicos sobre biocarvão, com esse crescimento sendo liderado principalmente por países do sul global, como China, Índia, Brasil, Paquistão e Malásia. Em análise do poder calorífico superior (PCS), este variou de 18,5 a 22,3 MJ kg⁻¹ de a biomassa ao biocarvão produzido a 300 °C, respectivamente. Por meio de isotermas de adsorção evidenciou-se processo favorável de adsorção do corante e os biocarvões, com estes obtendo capacidade de adsorção similares ou maiores ao carvão antracitoso, no entanto, foi observado uma diminuição da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura de torrefação. Os resultados indicaram que o biocarvão produzido a 260 °C possui melhor utilização como adsorvente e subsequente uso energético, possuindo boas características de poder calorífico superior, rendimento energético e de massa, bem como alta capacidade de adsorção do corante Azul de Metileno e estabilidade dos pellets em água. Em estudo de misturas de biocarvão de estróbilos com argilas, observou-se que a adição de caulinita e metacaulinita ao biocarvão melhorou a estabilidade de pellets em água, no entanto apenas a caulinita possui maior capacidade e velocidade de adsorção que o biocarvão de pinha, onde as condições ótimas para maior capacidade de adsorção foram a partir de 27% de caulinita no material e o tempo de contato de 425 minutos para melhor proveito da argila como aditivo.

Palavras-chave: Biocarvão, Adsorção, Estróbilos, Caulinita, Torrefação

Resumo gráfico



Abstract

Considering the replacement of charcoal, a non-renewable product produced through mining processes with significant environmental impacts, biochar has been the subject of studies as an alternative in various areas, such as fuel in power plants and applications where coal is used as an adsorbent, like water treatment and removal of compounds from the aqueous phase. The aim of this study is to evaluate the energy and adsorptive potential of biochar produced from the pinecones of *Pinus elliottii*, as well as mixtures of it with kaolinite clay. Firstly, a bibliographical survey was carried out, involving bibliometric analysis and terms and trends involving biochar, adsorption and energy between 2012 and 2023. Biomass and biochar were characterized using infrared spectroscopy, thermal, proximate and elemental analysis. For pinecone biochar production, the severity of the torrefaction process, pellet stability in water, higher heating value, and adsorptive capacity of the biochars formed at temperatures ranging from 200 to 300 °C were assessed. Through bibliometric analysis, the strong growth in production and scientific articles on biochar was verified, with this growth mainly led by countries in the global south, such as China, India, Brazil, Pakistan and Malaysia. In the analysis of higher heating value (HHV), it ranged from 18.5 to 22.3 MJ kg⁻¹ from biomass to biochar produced at 300 °C, respectively. Adsorption isotherms showed a favorable adsorption process for the dye and biochars, with their adsorption capacity being similar to or higher than that of anthracite coal. However, a decrease in adsorption capacity was observed with an increase in torrefaction temperature. The results indicated that biochar produced at 260 °C has better utility as an adsorbent and subsequent energy use, possessing favorable characteristics in terms of higher heating value, energy and mass yield, as well as high adsorption capacity for Methylene Blue dye and pellet stability in water. In a study involving mixtures of cone biochar with clays, it was observed that the addition of kaolinite and metakaolinite to the biochar improved pellet stability in water. However, only kaolinite exhibited higher adsorption capacity and adsorption rate than pine cone biochar. The optimal conditions for increased adsorption capacity were found to be 27% kaolinite content in the material and a contact time of 425 minutes for optimal utilization of clay as an additive.

Keywords: Biochar, Adsorption, Strobilus, Kaolinite, Torrefaction

Índice de figuras

Figura 1: Composição da geração de energia do Brasil por modalidade em 2021-2006...	25
Figura 2: Composição da geração de energia por fonte térmica do Brasil 2006-2021.	26
Figura 3: Estróbilos de <i>Pinus Elliottii</i>	28
Figura 4: Representação da estrutura de camadas da Caulinita com seu espaço interlamelar	42
Figura 5: representação das camadas da caulinita e sua muança de fase para metacaulinita.....	43
Figura 6: Classes de Giles baseadas na forma das isotermas de adsorção, com a concentração adsorvida no eixo das ordenadas e a concentração de equilíbrio nas abscissas	47
Figura 7: Número de artigos levantados com a palavra-chave biochar nas três bases de dados pesquisadas.....	66
Figura 8: Número de artigos publicados por país/região.	68
Figura 9: Porcentagens de artigos publicados por país/região na Scopus.	69
Figura 10: Porcentagem dos arquivos levantados por área do conhecimento nas bases de dados A) Scopus e B) Web Of Science. Fonte: autor.	70
Figura 11: Artigos levantados por ano de publicação nas bases de dados por combinação de palavras-chave.	73
Figura 12: Número de artigos publicados por país/região nas bases de dados por combinação de palavras-chave.	74
Figura 13: Porcentagem de artigos levantados com as palavras-chave biochar AND adsorption por país/região incluindo e excluindo os artigos publicados na China	75
Figura 14: Porcentagem de artigos levantados com as palavras-chave biochar AND energy por país/região incluindo e excluindo os artigos publicados na China	75
Figura 15: Gráfico de redes dos termos selecionados dos artigos levantados pelas palavras-chave biochar AND adsorption.	77
Figura 16: Gráfico de densidade de relevância dos termos selecionados dos artigos levantados pelas palavras-chave biochar AND adsorption.....	78
Figura 17: Gráfico de redes dos termos selecionados dos artigos levantados pelas palavras-chave biochar AND energy.....	79
Figura 18: Gráfico de densidade de relevância dos termos selecionados dos artigos levantados pelas palavras-chave biochar AND energy.....	80
Figura 19: Biochar pellets produced by Route 1 (pelletization - torrefaction). P0 is raw pine cone, and P200 to P300 are torrefied pellets kept in water (A) for 30 minutes and (B) for 15 days.....	89

Figura 20: Biochar pellets produced by Route 2 (torrefaction - pelletization). P0 is raw pine cone, and P200 to P300 are torrefied pellets kept in dwater (A) for 30 minutes and (B) for 15 days.....	89
Figura 21: TG curves (A), DTG curves (B), and DTA curves (C) for samples P0, and P200 to P300 in the air atmosphere.....	90
Figura 22: ATR-FTIR spectra for P0 and biochars P200 to P300 samples.....	95
Figura 23: MB adsorption isotherms on biochars P220 to P300, and anthracite.....	99
Figura 24: TG/DTG-DTA de KIn-T0.....	113
Figura 25: Análise térmica dos biocarvões formados a partir da mistura de KIn-T0 e P260: TG/DTG-DTA e porcentagem de resíduo após análise.....	115
Figura 26: Análise térmica dos biocarvões formados a partir da mistura de MKIn-800 e P260: TG/DTG-DTA e porcentagem de resíduo após análise.....	116
Figura 27: Difractometria de raios X de KIn-RAW, KIn-T0, KIn400, MkinF400 e Mkin800..	117
Figura 28: Espectros na região do infravermelho de P0, P260, argila caulinita (KIn-T0) e metacaulinita (Mkin-F400).....	118
Figura 29: Espectros na região do infravermelho dos biocarvões provenientes das misturas de biomassa de pinha e caulinita.....	119
Figura 30: Espectros na região do infravermelho dos biocarvões provenientes das misturas de biomassa de pinha e argila metacaulinita.....	120
Figura 31: Isotermas de adsorção de AM em P260, Caulinita e metacaulinita.....	121
Figura 32: Isotermas de adsorção de AM em P260, KIn-T0 e biocarvão formado por misturas de biomassa de pinha e argila caulinita (T = 25 °C).....	122
Figura 33: Ensaio de cinética de adsorção de AM em P260 e em Caulinita.....	127
Figura 34: Superfície de resposta do planejamento experimental de (a) Q_e e (b) Q_e-Q_t .	129
Figura 35: Curvas de contorno do planejamento experimental de (a) Q_e e (b) Q_e-Q_t	130
Figura 36: Funções de desirability para Q_e experimental.....	133
Figura 37: Funções de desirability para Q_e-Q_t	134
Figura 38: Ensaio de estabilidade de pellets em água de biocarvão de misturas de biomassa de pinha e argila caulinita torrefados a 260 °C.....	135
Figura 39: Ensaio de estabilidade de pellets em água de biocarvão de misturas de biomassa de pinha e argila caulinita torrefados a 240 °C.....	135
Figura 40: Ensaio de estabilidade de pellets em água de biocarvão de misturas de biomassa de pinha e argila caulinita torrefados a 220 °C.....	136
Figura 41: Ensaio de estabilidade de pellets em água de biocarvão de misturas de biomassa de pinha e argila metacaulinita torrefados a 260 °C.....	136

Índice de tabelas

Tabela 1: Artigos da plataforma Periódicos CAPES que correlacionam os termos pine cone, biochar e adsorption de 2019 a 2023.....	59
Tabela 2: Artigos levantados na Periódicos CAPES por base de dados.....	67
Tabela 3: Quantidade de artigos levantados nas bases de dados com a palavra-chave biochar.....	67
Tabela 4 Artigos levantados na base de dados Web of Science por tópicos citados.....	71
Tabela 5: Quantidade de artigos levantados nas bases de dados por combinação de palavras-chave.....	72
Tabela 6: Dados das curva TD/DTG e DTA para as amostras de P0 e de P200 a P300 em ar sintético.....	91
Tabela 7: Dados de análise imediata de biomassa de pinha e dos biocarvões P200 a P300, bem como rendimento em massa e poder calorífico superior (HHV).....	93
Tabela 8: Valores calculado de rendimento em massa (MY) e em energia (EY), fator de enriquecimento (EF), índice de co-beneficiamento de massa-energia (EMCI), fator de severidade e índice de severidade da torrefação (SF e TSI, respectivamente).....	94
Tabela 9: Porcentagem de C, H, N, O, cinzas e razões molares O/C e H/C	97
Tabela 10: Parâmetros dos dados nos modelos de Langmuir e Freundlich.....	101
Tabela 11: Parâmetros dos dados de isotermas nos modelos de DRK e Temkin.....	101
Tabela 12: Fatores a serem estudados no planejamento experimental.....	111
Tabela 13: Parâmetros obtidos com a aplicação dos dados de isoterma de adsorção nos modelos adsortivos para P260, caulinita e metacaulinita.....	123
Tabela 14: Parâmetros obtidos com a aplicação dos dados de isoterma de adsorção das misturas de biomassa de pinha e caulinita nos modelos adsortivos.....	125
Tabela 15: Parâmetros obtidos com a aplicação dos dados de cinética de adsorção nos modelos cinéticos.....	128
Tabela 16: Análise de variância dos planejamentos experimentais.....	131
Tabela 17: Coeficientes e análise de regressão dos planejamentos experimentais.....	131

Lista de abreviaturas, siglas e símbolos

AM: corante azul de metileno.

[AM]_{ads} / g: concentração de azul de metileno adsorvida por grama de argila.

ANOVA: análise de variância.

b: constante termodinâmica do modelo de Langmuir.

b_T: constante relacionada ao calor de adsorção do modelo de isoterma de Temkin.

CAPES: coordenação de aperfeiçoamento pessoal de nível superior.

C_{eq}, C_e: concentração do adsorvato na fase aquosa.

CHN: quantidade de Carbono, Nitrogênio e Hidrogênio.

CHNS: quantidade de Carbono, Nitrogênio, Hidrogênio e Enxofre.

CNPq: conselho nacional de desenvolvimento científico e tecnológico.

C_o: concentração inicial de do adsorvato em solução.

%C: porcentagem de caulinita no biocarvão.

DCCR: delineamento do composto central rotacional.

DOAJ: directory of open access journals.

DRK: modelo de isoterma de adsorção de Dubinin-Raduksevich-Kanager.

DTA: análise térmica diferencial.

DTG: termogravimetria derivada.

E_D: parâmetro usado para prever o tipo de adsorção no modelo de isoterma DRK.

EF: fator de enriquecimento.

EMCI: índice de cobeneficiamento massa-energia.

ETA: estação de tratamento de águas.

EY: rendimento em energia.

F: valor de Fisher para o teste F.

FTIR-ATR: espectrofotometria na região do infravermelho com total reflectância atenuada

GL: graus de liberdade.

GWh: gigawatt-hora.

IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*).

K, K_{DRK}: constante do modelo de isoterma DRK.

K_d: coeficiente de difusão intrapartícula.

K_f: constante de Freundlich.

K_i, q_{max}: estimativa da capacidade de adsorção.

KIn-RAW: caulinita natural.

KIn-T0: caulinita tratada sem calcinação.

KIn01%-P260 a KIn50%-P260: biocarvão P260 com adição de caulinita (em % m/m).

K_T, A_T: Constante do modelo de isoterma de Temkin.

k₁: constante da taxa de adsorção de pseudoprimera ordem.

k₂: constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem.

MKIn800: Metacaulinita (caulinita trada e calcinada a 800 °C).

MkIn-F400: Metacaulinita (caulinita trada e calcinada a 400 °C em presença de fibra de cana-de-acúcar a 50% m/m).

MKIn01%-P260 a **MKIn50%-P260:** biocarvão P260 com adição de metacaulinita (em % m/m).

MS: média da soma dos quadrados.

MY: rendimento em massa.

n: parâmetro do modelo de isoterma de Freundlich relativo à reatividade dos sítios.

P0: biomassa de pinha sem torrefação.

P200 a **P300:** biocarvão de pinha torrefado na temperatura de 200 a 300 °C.

PCS, HHV: poder calorífico superior, high heat value.

Q_e, q_e: concentração do adsorvato por grama de adsorvente.

Q_e-Q_t: diferença entre as capacidades de adsorção experimental e teóricas obtidas por meio do modelo cinético.

q_s: capacidade máxima de adsorção da monocamada (modelo de DRK).

Q_t, q_t: quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t.

R: constante dos gases.

R²: coeficiente de determinação da reta.

Sc_o: Base de dados Scopus.

SF: fator de severidade da torrefação.

SS: soma dos quadrados (sum of squares).

SY(t)_T: rendimento em massa da produção de biocarvão em certo tempo e temperatura.

SY(60)₃₀₀: rendimento em massa do biocarvão torrefado em maior temperatura e tempo de torrefação (nesse estudo, a 300 °C por 60 minutos).

T: temperatura.

t: tempo.

TG: Termogravimetria.

T_H: temperatura na qual se deseja saber o fator de severidade.

T_R: temperatura de referência.

TSI: índice de severidade da torrefação.

WoS: Base de dados Web of Science.

α: taxa de adsorção inicial no modelo cinético de Elovich.

β: taxa de dessorção no modelo cinético de Elovich.

ε: Potencial de Polanyi.

Sumário

1. Introdução.....	19
1.1 Contextualização do presente trabalho.....	20
1.2 Carvão mineral.....	21
1.3 Poluição das águas.....	23
1.4 Energias renováveis.....	24
1.5 Biomassa: definição e contextualização no âmbito energético e ambiental.....	26
1.5.1 Estróbilos de Pinus elliottii: características e uso como biomassa.....	27
1.6 Torrefação: características na produção de biocarvões.....	29
1.6.1 Torrefação: Fases/Estágios do processo de decomposição térmica.....	30
1.6.2 Torrefação: Produtos obtidos após a decomposição térmica.....	31
1.6.2.1 Produtos gasosos e líquidos produzidos na torrefação de biomassas.....	32
1.7 Biocarvão: definição.....	33
1.7.1 Propriedades físico-químicas dos biocarvões.....	33
1.7.2 Biocarvão: possíveis aplicações na área ambiental.....	36
1.7.2.1 Aplicações do biocarvão: Remoção de compostos dos ambientes aquáticos: metais tóxicos, nutrientes e compostos orgânicos.....	36
1.7.2.2 Aplicações dos biocarvões: Produção e armazenamento para utilização como combustível em usinas termelétricas.....	38
1.7.3.2 Modificações dos biocarvões com argilas para melhora das propriedades adsorptivas.....	40
1.8. Argila caulinita: definição e características.....	41
1.8.1 Metacaulinita: definição e características.....	43
1.9 Adsorção: definição.....	44
1.9.1 Isotermas de adsorção e seu uso na eluciação e processos adsorptivos.....	45
1.9.2 Sistema de Giles: classificação de isotermas de adsorção de acordo com seu formato.....	46
1.9.3 Modelos adsorptivos: características e aplicação para avaliação de processos adsorptivos.....	48
1.9.3.1 Isoterma de adsorção de Langmuir.....	49
1.9.3.2 Isoterma de adsorção de Freundlich.....	50
1.9.3.3 Modelo de isotermas de adsorção de Dubinin-Radushkevich.....	51
1.9.3.4 Modelo de isotermas de Temkin.....	53
1.10 Cinética de adsorção: características e aplicações em processos adsorptivos.....	54
1.10.1 Modelos cinéticos lineares.....	55
1.10.1.1 Modelo de pseudoprimeira ordem.....	55
1.10.1.2 Modelo de pseudossegunda ordem.....	55
1.10.1.3 Modelo de Weber e Morris e difusão intrapartícula.....	56
1.11 Biocarvão de pinha como adsorvente.....	57
2 Objetivos.....	59
2.1 Objetivo geral.....	59
2.2 Objetivos específicos.....	59

Capítulo I: Biocarvão: uma prospecção científica.....	61
3.1 Resumo.....	62
3.2 Introdução.....	62
3.3 Metodologia.....	64
3.3.1 Análise bibliométrica.....	64
3.3.2 Análise de termos e tendências.....	64
3.4 Resultados e discussão.....	65
3.4.1 Biochar.....	65
3.4.2 Biochar AND adsorption e Biochar AND energy.....	72
3.4.3 Análise de termos e tendências.....	76
3.4.3.1 Biochar AND adsorption.....	76
3.4.3.2 Biochar AND energy.....	78
3.5 Conclusão.....	80
Capítulo 2: Biochar from Pine cone (strobilus of Pinus elliottii) by torrefaction process: evaluation of the adsorptive and energy capacity.....	81
4.1 Abstract.....	82
4.2 Introduction.....	82
4.3 Materials and methods.....	84
4.3.1 Collection and preparation of pine cone (or strobilus) samples.....	84
4.3.2 Preparation of pellets and conversion to biochar.....	84
4.3.3 Characterization of Biochars.....	85
4.3.3.1 Stability test of pellets in water.....	85
4.3.3.2 TG/DTG and DTA analysis.....	85
4.3.3.3 Proximate Analysis.....	85
4.3.3.4 Ultimate analysis.....	86
4.3.3.5 ATR-FTIR spectra.....	86
4.3.4 Torrefaction and Energy Performance.....	86
4.3.4.1 Higher Heating Value.....	86
4.3.4.2 Torrefaction Performance.....	86
4.3.4.3 Severity Factor (SF) and Torrefaction Severity Index (TSI).....	87
4.3.5 Adsorption Performance.....	88
4.3.5.1 Adsorption Isotherms of Methylene Blue (MB) on Biochar P220-P300.....	88
2.5.2 Adsorption isotherm models.....	88
4.4 Results and discussion.....	88
4.4.1 Stability test of pellets in water.....	88
4.4.2 TG/DTG and DTA Curves.....	90
4.4.3 Proximate Analysis and Higher Heating Value (HHV).....	92
4.4.4 Torrefaction performance for biochars (P200-P300).....	93
4.4.5 ATR - FTIR spectra.....	94
4.4.6 Ultimate Analysis.....	96
4.4.7 MB adsorption isotherm in biochar.....	97
4.4.8 Adsorption isotherm models.....	99
4.5 Conclusion.....	102

Capítulo 3: Avaliação da capacidade adsortiva de misturas de biocarvão de estróbilos de Pinus Elliottii e argila caulinita e metacaulinita.....	103
5.1 Resumo.....	104
5.2. Introdução.....	104
5.3. Materiais e métodos.....	106
5.3.1. Tratamento da caulinita.....	106
5.3.2. Preparo da metacaulinita.....	106
5.3.3. Preparo da biomassa de pinha.....	106
5.3.4. Preparo dos biocarvões.....	107
5.3.5. Caracterização dos materiais.....	107
5.3.5.1. Ensaio de estabilidade dos pellets em água.....	107
5.3.5.2. Análise termogravimétrica (TG-DTG/DTA).....	107
5.3.5.3. Espectrofotometria na região do infravermelho (FTIR).....	108
5.3.5.4. Análise por difratometria de raios X.....	108
5.3.6. Isotermas de adsorção de Azul de Metileno.....	108
5.3.6.1 Modelos de isotermas de adsorção e classificação de isotermas.....	108
5.3.7. Ensaio de cinética de adsorção de AM.....	109
5.3.8. Planejamento de experimentos com misturas de biocarvão e argila.....	110
5.3.8.1. Procedimento experimental.....	111
5.4. Resultados e discussão.....	112
5.4.1. Estabilidade dos pellets em água.....	112
5.4.2. Análise térmica.....	112
5.4.3. Difratometria de raios X.....	116
5.4.4. Espectrofotometria na região do infravermelho.....	118
5.4.5. Isotermas de adsorção.....	120
5.4.5.1. Modelos de isotermas de adsorção.....	122
5.4.5.1.1 P260, KIn-T0 e MKIn-800.....	122
5.4.5.1.2 Misturas de biomassa de pinha e argila caulinita.....	125
5.4.6. Cinética de adsorção.....	126
5.4.7. Adsorção de AM por misturas de biocarvão e argila.....	128
5.5. Conclusão.....	134
5.6. Imagens suplementares.....	135
6. Conclusão da tese.....	137
7. Sugestões para estudos futuros.....	141
8. Referências bibliográficas.....	142

1. Introdução

A fim de diminuir as mudanças climáticas, como o aquecimento global a busca por materiais mais ambientalmente amigáveis, sustentáveis e com menor impacto ao meio ambiente se tornou uma das prioridades da sociedade atual. Ações globais como os 17 objetivos do desenvolvimento sustentável visam, entre outros objetivos, mitigar impactos ambientais proporcionando energia limpa, água e saneamento básico acessíveis, bem como cidades e comunidades sustentáveis, ações contra a mudança global do clima e a proteção da vida terrestre e na água. Buscando atingir esses objetivos, intensificou-se a busca e pesquisa por modificação e/ou substituição de materiais de origem não renovável ou que causam grandes impactos ao meio ambiente, incluindo o carvão mineral.

O carvão mineral é um material bastante utilizado principalmente como combustível para produção de energia por via térmica e como adsorvente em várias áreas, incluindo a remoção de compostos do meio aquoso e o tratamento de águas. No entanto, por ser um material de origem não renovável e um recurso limitado na crosta terrestre, sua lavra causa considerável impacto ambiental, alterando principalmente o ecossistema local das minas de carvão e de sua disposição final. Por isso a substituição do carvão mineral é importante para diminuir a quantidade de materiais de fontes não renováveis.

Um dos alvo de pesquisas recentes para substituição do carvão mineral é o biocarvão, material oriundo de biomassa vegetal e renovável que, no processo de decomposição térmica com restrição de oxigênio, produz um material rico em carbono, com estrutura porosa estável, grande área superficial e poder calorífico. Por ser um material com maior versatilidade e viabilidade técnica, econômica e ambiental quando comparado com o carvão mineral, os biocarvões vem sendo objetos de estudos na substituição deste em várias áreas, como adsorvente ou como combustível para produção de energia.

Uma das matérias-primas utilizadas para a produção de biocarvão são os estróbilos de *Pinus Elliottii*, uma das várias espécies da família dos pinheiros. Seu cultivo vem sendo introduzido nas áreas de reflorestamento e de lazer nas regiões Sul e Sudeste do Brasil. Seus estróbilos, também conhecidos como pinhas, secam e caem de suas árvores após sua vida útil como órgão reprodutor, não possuindo fim específico, e grandes quantidades de pinhas são descartadas em aterros. Compostos principalmente de hemicelulose, celulose, lignina, resinas e extrativos, como os taninos, os estróbilos são

objetos de estudos onde sua biomassa é utilizada para vários propósitos, incluindo a produção de biocarvão.

O uso do biocarvão para produção de energia limpa visa diminuir os problemas da biomassa como combustível em produção de energia por decomposição térmica como a presença de impurezas, quantidades variáveis de carbono fixo e poder calorífico, bem como outros fatores do ambiente onde a biomassa foi produzida e coletada que encarecem os processos que esta passa até ser utilizada como combustível. Os biocarvões tendem a se degradar mais lentamente que as biomassas nas quais foram produzidos, por absorverem menor quantidade de umidade e maior capacidade de resistir a ação de fungos e bactérias.

Os biocarvões são utilizados como adsorvente para a remoção de diversos poluentes do ambiente aquático, pois possuem grande área superficial, estrutura porosa estável e bem distribuída, propriedades que fazem os biocarvões serem objetos de estudo para a composição de novos adsorventes. Além disso, os biocarvões podem ser utilizados como base para produção de novos materiais e compósitos, promovendo modificações em sua estrutura, superfície e/ou propriedades físico-químicas e melhorando seu desempenho nos processos adsorptivos.

No entanto, as investigações o uso de biomassa de pinha para produção de biocarvão pelo processo de torrefação são mais escassas, onde seu uso como combustível para termelétricas quanto como adsorvente para remoção de compostos do meio aquoso.

1.1 Contextualização do presente trabalho

No presente trabalho foram realizados diferentes estudos acerca do potencial do biocarvão de pinha para seu uso como combustível em termelétricas e, principalmente, seu uso como adsorvente para remoção de compostos do meio aquoso. Devido a abrangência das avaliações feitas pelo processo de produção do biocarvão e o extenso estudo de avaliação de capacidade adsorptivas realizado, o presente trabalho foi seccionado em três capítulos.

No capítulo I será mostrada uma prospecção científica aplicada ao biocarvão com ênfase no período de janeiro de 2012 a maio de 2023, um passo muito importante no estudo dos biocarvões tendo em vista que mais de 98% dos artigos científicos sobre biocarvão foram produzidos nos últimos dez anos. Realizou-se uma prospecção de

artigos científicos revisado por pares em três bases de dados , analisando progressão da quantidade de artigos científicos com relação a vários fatores, como: ano, país/região, área do conhecimento e tópicos específicos; bem como análise de termos e tendências.

No capítulo II será mostrado estudos relacionados a torrefação o biocarvão de pinha, bem como a avaliação dos biocarvões produzidos tanto no âmbito energético quanto no adsorativo. Neste capítulo realizou-se a caracterização dos materiais produzidos por meio de análise térmica, elementar e imediata, além de espectrofotometria na região do infravermelho (FTIR) e estabilidade de pellets em água. Também avaliou-se o processo de torrefação por meio da medida do poder calorífico superior dos materiais produzidos, bem como por índices de torrefação e aproveitamento de massa e energia. Por fim, analisou-se o desempenho adsorativo dos materiais por meio de isoterma de adsorção utilizando-se o azul de metileno como sonda espectrofotométrica.

No capítulo III será apresentado estudos adsorativos de biocarvão em conjunto com a argila caulinita. No estudo do material com adição de argila foi realizada a caracterização da caulinita e da combinação desta com biocarvão por meio de estabilidade de pellets em água, FTIR, análise térmica e difratometria de raios X, bem como avaliação da adsorção do biocarvão e da argila por meio de isoterma e cinética de adsorção e análise multivariada para avaliação da capacidade de adsorção das misturas de biocarvão e caulinita.

Este trabalho se insere no contexto geral da grande área da química ambiental, contemplando tópicos como torrefação, caracterização de biomassa, biocarvão e misturas adsorventes, avaliação de capacidade adsorativa.

1.2 Carvão mineral

O carvão mineral é um tipo de rocha sedimentar formada a partir de vegetais que foram soterrados em bacias pouco profundas. Ao longo do tempo, fatores como pressão, temperatura, movimentação tectônica e tempo de exposição causam uma progressiva perda de oxigênio e água e o enriquecimento em carbono da matéria vegetal original, transformando-a em carvão mineral [1]. Carvão ativado, que é derivado do carvão mineral, tem as vantagens de baixa densidade, alta área superficial específica, ampla disponibilidade e grande estabilidade química [2].

O carvão mineral possui grande quantidade de carbono fixo em sua estrutura, provendo alta dureza, rigidez mecânica ao material, que se apresenta com estrutura

amorfa devido a sua constituição heterogênea de hidrocarbonetos. Assim, a superfície do carvão antracitoso possui alta porosidade, provém grande área superficial ao material e, devido a sua amorficidade, pode interagir com uma grande variedade de moléculas. Além de historicamente utilizado como recurso energético, o carvão também é bastante usado como adsorvente em vários processos, incluindo o tratamento de água. O uso do carvão no tratamento de água das ETA é focado, principalmente, na remoção de cor e turbidez remanescente dos processos anteriores de coagulação e floculação, onde partículas suspensas acabam sendo carregadas junto com a água em processo de tratamento, e devem ser adsorvidas por um filtro composto de carvão mineral.

No entanto, o carvão mineral tem algumas desvantagens, como alto custo, difícil regeneração e não ser renovável [3]. As principais reservas de carvão mineral do tipo betuminoso e sub-betuminoso no Brasil estão localizadas na região Sul, no flanco leste da Bacia do Paraná, ficando menos disponível e abundante no resto do país [4].

O carvão antracitoso pode ser utilizado em usinas termelétricas para a geração de energia, no entanto, esse material gera uma grande quantidade de cinzas que são pouco aproveitadas e, geralmente, estocadas ou destinadas a aterros sanitários [5].

A principal consequência da atividade de mineração de carvão mineral é a drenagem ácida de mina, que é geralmente causada pela presença de pirita e outros minerais sulfetados, que reagem com oxigênio e água para a formação de ácidos [6]. O pH do solo pode diminuir significativamente, passando de 7,5 para valores inferiores a 3,0 em um período de apenas alguns meses. Essa redução pode afetar negativamente o crescimento das plantas, uma vez que o solo pode conter metais pesados, como ferro, alumínio e manganês, além de reduzir a fixação de fósforo e diminuir a população de bactérias fixadoras de nitrogênio no solo [7]. Nos solos das minas, os sulfatos se combinam com cálcio, magnésio e outros metais, resultando na formação de sais solúveis, enquanto o potássio é precipitado na forma de jarosita. A baixa concentração de fósforo e nitrogênio pode tornar a revegetação das áreas recuperadas mais difícil, inviabilizando-a em alguns casos. Ainda, como resultado da larga variação nos valores de pH encontrado nestes solos, a zona de crescimento das raízes pode conter níveis tóxicos de Al, Cu, Ni, Zn, Mn, Fe, e S [7].

Além disso, a lavra do carvão mineral também causam impactos ambientais locais, como problemas de erosão e baixa permeabilidade da água no solo; e impacto gerado ao ecossistema local, como o desmatamento local e a disposição de material estéril e rejeitos a céu aberto. A lavra subterrânea pode prejudicar tanto o lençol freático local quanto

alterações na química do solo pela acidificação e lixiviação de certos compostos de áreas mais altas no solo para camadas do solo abaixo do local da lavra [1].

Tendo em vista os problemas e impactos ambientais causados pelo carvão mineral em sua lavra, em seu uso como recurso não renovável e em seus problemas na disposição final após sua vida útil, a sua substituição por materiais que causam menos impactos ao meio ambiente vêm se tornando a tônica de várias pesquisas, focadas em produzir materiais substituintes nas principais áreas de utilização do carvão mineral, que são a remoção de compostos do meio aquoso e o aproveitamento energético.

1.3 Poluição das águas

A água é um dos recursos naturais mais afetado pela poluição ambiental e um dos mais vulneráveis em termos de poluição ambiental. Considerando que os recursos hídricos necessários para a vida, o desenvolvimento econômico e o meio ambiente são limitados, percebe-se a importância desse problema. Nesse contexto, é de grande importância que a água contaminada, ou seja, cuja composição natural tenha sido degradada especialmente como resultado de atividades industriais, seja purificada e liberada para a natureza.

A poluição da água por metais pesados tornou-se um sério problema ambiental devido à sua alta toxicidade, propriedades não biodegradáveis e amplas fontes de contaminação [8]. Atualmente, abordagens de tratamento de águas residuais contendo metais pesados, incluindo precipitação química, filtração por membrana, troca iônica e tratamento eletroquímico, apresentam desvantagens de poluição secundária, operação complicada e alto custo operacional [9,10].

Em comparação com essas tecnologias, a adsorção é geralmente considerada uma das melhores opções atraentes, com as vantagens de alta eficiência, baixo custo e processo de operação simples [11]. O carvão ativado comercial é um adsorvente amplamente utilizado na remoção de metais pesados, mostrando excelente capacidade de adsorção devido à sua grande área superficial específica e abundantes sítios de adsorção ativos na superfície [12,13]. Mas os precursores do carvão ativado são comumente recursos à base de combustíveis fósseis, que são caros, não renováveis e limitados. Portanto, a busca por um adsorvente substitutivo a partir de matéria-prima barata e renovável é uma preocupação para os pesquisadores [3].

Para resolver esse problema, o biocarvão derivado de várias biomassas foi proposto como um adsorvente alternativo e econômico para remover metais pesados de águas e águas residuais, uma vez que sua matéria-prima é abundante, de baixo custo e renovável [14,15]. Por outro lado, o uso de biomassa de resíduos agrícolas e industriais como precursor do biocarvão poderia reduzir sua quantidade descartada e, assim, diminuir a contaminação ambiental.

1.4 Energias renováveis

O desenvolvimento de energia renovável desempenha um papel crucial na redução do consumo de combustíveis fósseis, do efeito estufa e da poluição ambiental. Atualmente, as energias solar, eólica, geotérmica, hidrelétrica, das marés e de biomassa são mais comumente comercializadas, enquanto as energias térmica dos oceanos, ondas e correntes marítimas ainda estão em desenvolvimento. Entre essas energias renováveis desenvolvidas, a energia de biomassa ou bioenergia é uma das maiores fontes de energia renovável no mundo. Para obter energia da biomassa, diversos métodos de conversão são utilizados como, por exemplo, a combustão direta de biomassa tem sido amplamente aplicada para obtenção de calor e energia [16].

Como observado nos gráficos da figura 1, o Brasil é um dos países com a matriz energética mais limpas entre os países industrializados. Em 2021 mais de 70% da energia elétrica consumida no país a partir de fontes renováveis, sendo 56% desta tendo fonte a energia produzida a partir de hidrelétricas. No entanto, as proporções de energia renovável no Brasil vem diminuindo, onde a energia hidráulica era mais de 90% oriunda de usinas hidrelétricas até a década de 2010. Mas, com o aumento da demanda energética e a diminuição na construção de novas usinas devido aos grandes impactos ambientais locais causados, o uso de energia térmica e eólica principalmente nos períodos de estiagem cresceu no Brasil nos últimos anos, com a energia térmica assumindo grande papel como fonte suplementar de energia elétrica. Entre 2006 e 2021, a capacidade energética oriunda de usinas hidrelétricas aumentou cerca de 3 GWh, enquanto a capacidade energética oriunda de usinas termelétricas e eólicas aumentaram aproximadamente 8 GWh cada [17].

Dentro do âmbito da energia térmica, no Brasil é utilizado majoritariamente o gás natural nas usinas termelétricas, como observado na figura 2. No início do século XXI o uso do carvão mineral em conjunto com o gás natural compunham quase a totalidade do

combustível utilizado em termelétricas no Brasil, no entanto, a partir de meados dos anos 2000, a escassez de carvão mineral incentivou a mudança e a diversidade na matriz da energia elétrica oriunda das usinas termelétricas. A partir da década de 2010 houve um aumento no uso da biomassa como combustível para termelétricas como uma forma de utilizar resíduos da indústria de açúcar e álcool, no entanto o uso da biomassa em termelétricas é condicionado principalmente a sazonalidade da safra da cana-de-açúcar, quando há a maior abundância destes resíduos pois, como esta biomassa é facilmente biodegradável, não é possível estocá-la durante longos períodos de tempo.

Apesar da disponibilidade de matéria-prima oriunda do setor agropecuário e ser mais facilmente estocado por longos períodos de tempo quando comparado com a biomassa, o biocarvão ainda não é utilizado em larga escala para produção de energia no Brasil atualmente, principalmente devido a escassez de estudos específicos da produção de biocarvão a partir das principais fontes brasileiras e do uso deste biocarvão em específico para produção de energia.

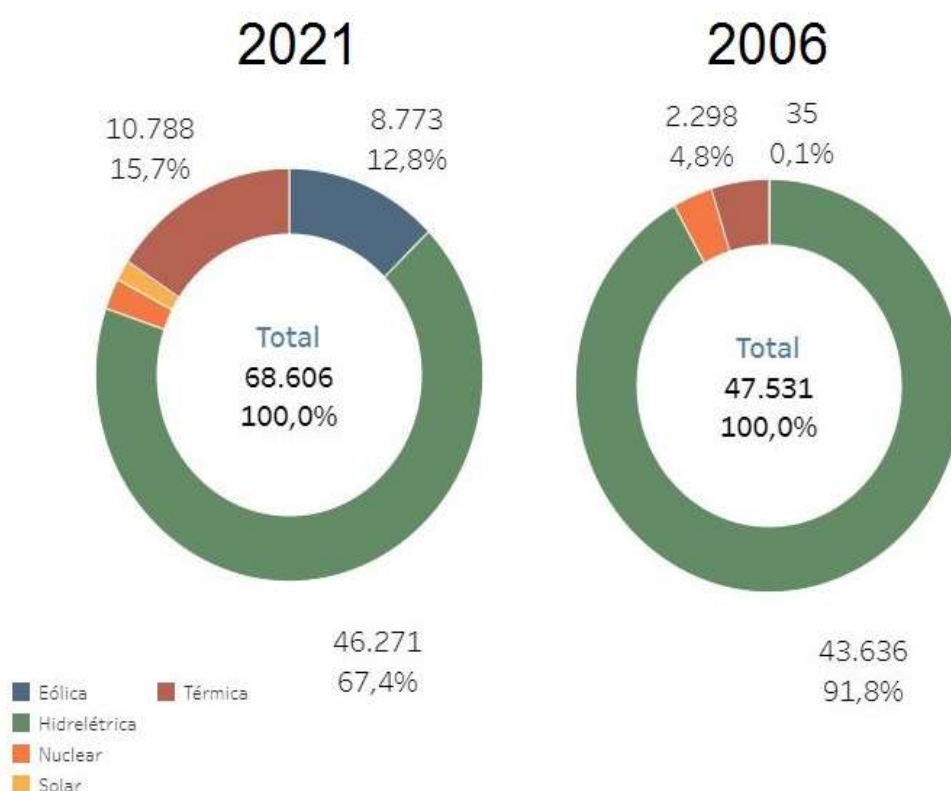


Figura 1: Composição da geração de energia do Brasil por tipo de usina em 2021 e 2006. Fonte: produzida pelo autor adaptado de [17].

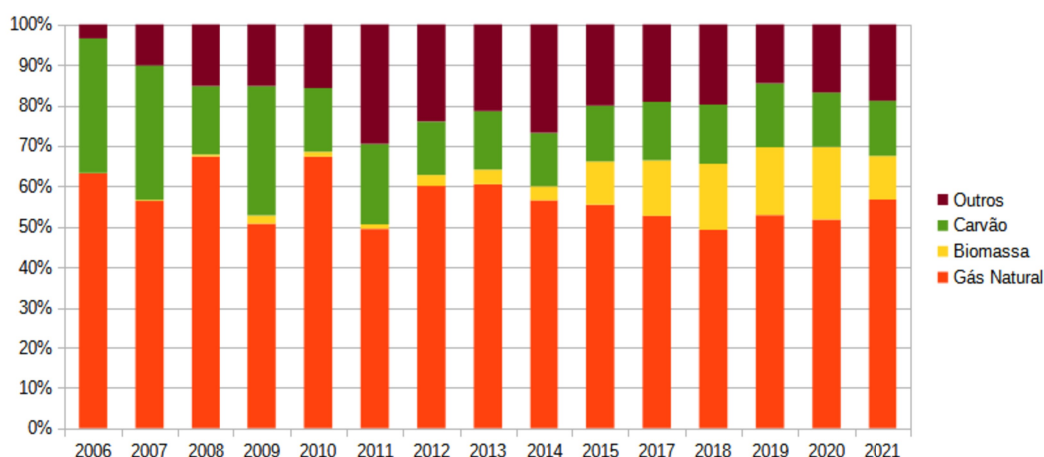


Figura 2: Composição da geração de energia por fonte térmica do Brasil entre 2006 e 2021. Fonte: produzida pelo autor adaptado de [17].

1.5 Biomassa: definição e contextualização no âmbito energético e ambiental

Biomassa é definida como o material biológico derivado de plantas ou animais, bem como seus resíduos e sobras [18]. A biomassa utilizada na produção do biocarvão é bastante variada, indo desde rejeitos da agroindústria, como cascas, folhas, palhas e bagaços, bem como rejeitos da indústria alimentícia e outras que utilizam materiais orgânicos [19].

O consumo de energia está intimamente relacionado ao crescimento econômico, onde a demanda de energia aumenta progressivamente com o rápido crescimento populacional e desenvolvimento econômico. No entanto, fontes de energia não renováveis, como combustíveis fósseis, são finitas e exauríveis e, na busca por fontes potenciais de energia renovável, a energia de biomassa é vista como uma opção viável. Em 2005, a Agência Internacional de Energia (IEA) modelou um conjunto de planos tecnológicos, o Cenário do Mapa Azul, para alcançar um "futuro energético limpo, inteligente e competitivo", onde projeta-se que o uso da biomassa para produção de energia triplicará até 2050 [20]. Desde 2000 a produção mundial de biomassa é estimada em 146 bilhões de toneladas métricas por ano, principalmente pelo crescimento de plantas selvagens e resíduos agrícolas [21].

Em geral, a biomassa contém alto teor de umidade, densidade energética relativamente baixa e maior volume quando comparado com carvões minerais. Também possuem comportamento higroscópico e dificuldade de armazenamento, além de

dificuldades no processo e trituração. Em decorrência dessas características, o potencial da biomassa crua como fonte alternativa frente aos combustíveis fósseis, como o carvão mineral, é reduzido [22].

Biomassa, como qualquer outra fonte de energia, tem suas vantagens e desvantagens em seu uso. Uma das principais desvantagens é sua natureza heterogênea, onde a biomassa pode diferir consideravelmente em termos de características físicas, químicas e morfológicas. A biomassa tem densidade de energia relativamente baixa e alto teor de umidade em sua forma não tratada em comparação com combustíveis fósseis, pois uma quantidade maior de biomassa é necessária para gerar a mesma quantidade de energia quando comparada aos combustíveis fósseis. A maioria da biomassa à base de plantas é volumosa e facilmente sujeita a ataque fúngico e biodegradação.

A vulnerabilidade da biomassa à degradação, juntamente com os locais descentralizados da maioria das fontes de biomassa, reduz significativamente a competitividade desta perante a outras fontes de energia. Além disso, há uma grande variação na produção de energia em larga escala, devido a presença de impurezas, distribuição dispersa no conteúdo de cinzas, conteúdo lignocelulósico, como variabilidade climática, restrições de localização e até mesmo variações práticas de cultivo [23]. Todas as características mencionadas acima se traduzem em maior custo para preparação, manuseio e transporte da matéria-prima, fazendo com que o custo logístico da biomassa seja relativamente alto devido a essas características indesejáveis [24].

1.5.1 Estróbilos de *Pinus elliottii*: características e uso como biomassa

A *Pinus elliottii*, uma das várias espécies da família dos pinheiros, ocorre naturalmente na América do Norte, e seu cultivo vem sendo introduzido nas áreas de reflorestamento das regiões Sul e Sudeste do Brasil desde o século passado, principalmente em áreas de lazer, reflorestamento e recuperação ambiental [25]. O *Pinus elliottii* pode atingir até 30 m de altura, sendo caracterizado por agulhas longas e verde-escuras (com cerca de 15 cm de comprimento), casca escamosa marrom-avermelhada, ramificação densa, troncos de 90 a 120 cm de diâmetro e estróbilos de aproximadamente 12 cm de comprimento, que produzem sementes dispersas pelo vento. A pinha, figura 3, é composta por um eixo no qual crescem, em espiral, uma grande quantidade de escamas que compõem o sistema reprodutivo do *Pinus*. Após sua vida útil na árvore, as escamas da pinha madura secam e se tornam lenhosas e caem das árvores [26].

O Brasil é um dos líderes mundiais na produção de resina de pinho, principalmente com base em plantações de *Pinus elliottii* nas regiões Sudeste e Sul [27], onde as plantações cobrem áreas marginais de solos arenosos e de baixa fertilidade ao longo da costa, sendo exploradas tanto para a produção de madeira quanto de resina [26]. A pinha, como um resíduo da árvore de pinho, não é comercializada e, portanto, o custo de obtenção pinha é baixo. Além disso, ela é ocasionalmente queimada pela população local por causa de seu valor limitado de aplicação prática, o que pode causar poluição do ar [28].

Compostos principalmente de hemicelulose, celulose, lignina, resina residual e extrativos, como os taninos, os estróbilos são objetos de estudos onde sua biomassa é utilizada para vários propósitos [29]. A biomassa destes pode ser usada para a produção de gás de síntese rico em hidrogênio, para a produção de nanocompostos, como combustível em termoelétricas e na produção de biocarvão para adsorção. Apesar de menos comum,



Figura 3: Estróbilos de *Pinus Elliottii*. Fonte: autor.

alguns estudos utilizaram a biomassa dos estróbilos de *Pinus Sylvestris* como adsorvente na biossorção de chumbo, cobre, cromo [29], para a adsorção de corantes, como os corantes Corantes Acid Black 26, Green 25 e Blue 7 [30]. Estróbilos de *Pinus Kesiya* foram utilizados para a produção de biocarvão, tendo como fim a adsorção do vermelho de alizarina [31] e também utilizados como adsorvente para azul de metileno e níquel [3].

1.6 Torrefação: características na produção de biocarvões

Também podendo ser referida como torra, pirólise isotérmica, pirólise incompleta, pirólise suave ou secagem de alta temperatura, a torrefação é um processo de decomposição térmica que ocorre em temperaturas entre 200 e 300 ou 350 °C em restrição de oxigênio (entre 0 e 21%) [32-37]. O processo de torrefação geralmente opera em pressão ambiente e em uma atmosfera inerte para evitar a oxidação e a combustão

da biomassa. O verbo torrefar tem origem no latim *torrefactio*, que significa assar. A utilização o termo torrefação geralmente de grãos de café, um processo relativamente similar à torrefação da biomassa, com exceção de que a torrefação de café geralmente utiliza ar em vez de atmosfera inerte e a uma temperatura um pouco mais baixa [38].

O processo de torrefação tem sido reconhecido como um dos mais viáveis para melhorar as propriedades físicas e químicas da biomassa lignocelulósica e não lignocelulósica bruta [39,40]. Este processo pode reduzir os custos de transporte e armazenamento [41]. Esse processo modifica a biomassa presente no início do processo, dando origem a produtos sólidos (chamados de biocarvões ou biochar), líquidos e gasosos, com suas quantidades de produção variando de acordo com as condições na qual o processo de torrefação é realizado [32]. O processo de torrefação tem como vantagens perante a processos que envolvem maiores temperaturas de decomposição térmica como a pirólise e a gaseificação, o fato de utilizar menor quantidade de energia para a conversão da biomassa em biocarvão, além do maior rendimento em massa por realizar o processo de decomposição térmica em temperaturas mais brandas [42].

Os diferentes parâmetros que influenciam o processo de torrefação são: (a) temperatura de reação, (b) taxa de aquecimento, (c) ausência de oxigênio, (d) tempo de residência, (e) pressão ambiente, (d) composição da matéria-prima, (e) umidade da matéria-prima e (f) tamanho das partículas da matéria-prima [37].

Entre todas as variáveis do processo de torrefação, a temperatura é a variável mais significativa, pois afeta diretamente os equilíbrios e velocidades de reação na biomassa, e conseqüentemente, os rendimentos e a composição do produto [43,44]. Aumentar o tempo de residência ou a temperatura da biomassa no processo de torrefação resulta, por exemplo, na diminuição da quantidade de compostos voláteis, do rendimento de massa e energia, do teor de celulose e hemicelulose, enquanto a hidrofobicidade e o teor de carbono aumentam pela redução da quantidade de átomos de Hidrogênio e Oxigênio. O efeito da torrefação, realizada principalmente em reatores em batelada, sobre essas propriedades têm sido extensivamente relatado nos últimos anos [45].

1.6.1 Torrefação: Fases/Estágios do processo de decomposição térmica

Durante a torrefação, os três principais constituintes da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina) degradam em diferentes temperaturas, proporcionando diferentes

estágios do processo de torrefação [46,47]. Baseado na temperatura de degradação e também no tipo de biomassa envolvida existem, em essência, quatro fases ou estágios de degradação.

A primeira fase ocorre entre 25 e 150 °C e envolve a remoção de umidade, água não ligada a estrutura do material lignocelulósico e de compostos mais voláteis da biomassa. As temperaturas onde ocorre a primeira fase acontecem próximo ao ponto de ebulição normal da água (100 °C) até cerca de 150 °C, dependendo da quantidade de compostos voláteis no material [48].

A segunda fase: ocorre entre 150 e 250 °C e envolve a degradação irreversível da biomassa. Geralmente há pouca decomposição da biomassa porque toda a umidade fisicamente ligada até 200 °C, juntamente com alguns compostos orgânicos leves, já escapou da biomassa [49]. A lignina, componente aglutinante da biomassa, começa a perder a estabilidade por estar em uma temperatura acima da sua temperatura de transição vítrea, próxima a 130 °C, mas sem iniciar o processo de degradação, que ocorre em temperaturas acima de 150 °C [46]. A temperaturas mais baixas, entre 160 e 180 °C, a biomassa libera majoritariamente água ligada formada a partir da reação de H₂ e O₂, pelo processo de termocondensação [50]. Dentro da faixa de temperatura de 180 e 260 °C, a hemicelulose é o componente quimicamente mais ativo, com seu processo de degradação iniciado em temperaturas a partir de 200 °C [37,50,51]. Esse é o processo de devolatilização da biomassa e, nessa fase, as reações são em parte endotérmicas, liberando gases com pequena quantidade de valor calorífico. A depolimerização da hemicelulose a temperaturas abaixo de 250 °C leva a estruturas polissacarídeas alteradas e reorganizadas [23]. Entre 105 e 250 °C, a celulose mostra limitada devolatilização e carbonização, e só começa a se degradar a temperaturas de cerca de 250 °C [49].

A terceira fase ocorre entre 250 e 330 °C onde há extensa degradação do componente mais reativo da biomassa lignocelulósica, a hemicelulose. Nesta fase, a despolimerização da hemicelulose leva à liberação de CO, CO₂ e H₂O [46]. A propriedade higroscópica da biomassa é em parte perdida na torrefação devido à destruição dos grupos -OH por desidratação, diminuindo a formação de ligações de hidrogênio e também confere à biomassa torrificada sua propriedade mais hidrofóbica [52]. A cerca de ~290 °C, a hemicelulose pode ser completamente degradada, mas isso depende do tipo de biomassa envolvida e da fração em peso de hemicelulose até certo ponto. A celulose começa a se degradar e temperaturas de 240 a 270 °C para dar celulose anidra e polímero de levoglucosana [33]. A estrutura cristalina da celulose resiste melhor a

despolimerização térmica do que as hemiceluloses não estruturadas, onde a celulose também passa por uma reestruturação polimérica semelhante à hemicelulose por meio de reações de despolimerização, mas em menor grau [37]. A lignina se degrada gradualmente na faixa de temperatura de 250 a 500 °C. A cerca de 280 °C, há a liberação de fenóis devido à clivagem de ligações éter [49]. A temperaturas próximas a 280 °C, as reações são principalmente exotérmicas, levando a um aumento na produção de vapores/gases condensáveis e não-condensáveis como monóxido de carbono, hidrocarbonetos (como fenóis e cresóis) e outros produtos mais pesados [48]. Quando a temperatura de torrefação atinge 290 °C, todos os três componentes da biomassa começam a se degradar, provendo maior perda de massa no processo [53].

A quarta fase ocorre entre 330 e 370 °C e envolve a degradação extensa da celulose, mas também pode ocorrer em condições de menor temperatura mas maior pressão ou tempo de residência da biomassa no processo de torrefação. A lignina, sendo o componente lignocelulósico mais resistente, possui um grau maior de degradação apenas em temperaturas acima de 350 °C; mas a maioria concorda que a lignina começa a se degradar a partir de 275 °C [54] produzindo fenóis por meio da quebra de ligações éter e da quebra de ligações carbono-carbono. É difícil desidratar a lignina e, portanto, ela se converte em carvão mais do que a celulose ou hemicelulose [55]. A lignina libera pequenos fragmentos fenólicos dentro da faixa de temperatura de torrefação, proporcionando uma maior liberação de produtos líquidos.

1.6.2 Torrefação: Produtos obtidos após a decomposição térmica

Durante a torrefação, três diferentes produtos são produzidos: biomassa sólida uniforme de cor marrom a preta; compostos orgânicos voláteis condensáveis como água, ácido acético, aldeídos, álcoois e cetonas; e gases não condensáveis, como monóxido e dióxido de carbono e pequenas quantidades de metano.

1.6.2.1 Produtos gasosos e líquidos produzidos na torrefação de biomassas

A composição do gás de torrefação geralmente é complexa, consistindo de uma fração de gás permanente e uma fração condensável. Os gases permanentes são principalmente CO₂, entre 12 e 26% e CO em 1-3% em peso do gás total, enquanto a fração condensável possui componentes que se condensam logo abaixo da temperatura atual de torrefação, como água, ácido acético, metanol, ácido láctico e ácido fórmico [24,56]. Condições de torrefação mais severas, como maiores temperaturas e tempos de

residência, resultam em menor rendimento de produtos sólidos da biomassa e uma maior fração de líquidos e gases. A torrefação aumenta o poder calorífico superior da biomassa, um resultado da liberação de compostos oxigenados (principalmente CO_2 , CO , H_2O) para o gás de torrefação [56].

Água é o principal produto condensável da torrefação quando a umidade é evaporada e liberada no processo de secagem e durante as reações de desidratação entre as moléculas orgânicas [24], com exceção da água, o ácido acético é o produto dominante dos gasosos voláteis, consistindo entre 8 e 15% [23]. O ácido acético é formado principalmente a partir de grupos acetoxi e metoxi que são encontrados como cadeias laterais nas unidades de xilose da hemicelulose e grupos pendentes de acetila na celulose [37]. Lipídios como terpenos, fenóis, ácidos graxos, ceras e taninos não são produtos de reação, mas compostos inertes que evaporam durante a torrefação e condensam quando a temperatura cai para a temperatura ambiente [23].

Os gases permanentes consistem principalmente de CO , CO_2 , pequenas quantidades de CH_4 , hidrocarbonetos de baixo peso molecular (C_xH_y) juntamente com H_2 , O_2 e N_2 não reagidos; sendo o CO_2 composto cerca de ~75-80% de todos os produtos gasosos permanentes, seguido por CO , que está em torno de 10-12% [23], onde a maioria dos outros gases são detectados em quantidades traço. A formação de CO_2 é devido à descarboxilação da matéria orgânica, enquanto o CO começa a ser produzido a partir da reação entre CO_2 e vapor com a superfície de carvão poroso da biomassa, sendo o CO a principal fonte de poder calorífico do gás permanente de torrefação [37,49].

A liberação de CO e CO_2 durante a combustão do carvão e outros combustíveis fósseis são alguns dos responsáveis pelo aquecimento global e mudanças climáticas, sem mencionar a poluição do ar e da água [57,58]. A redução no uso de carvão ajuda a mitigar alguns desses efeitos e a biomassa torrefada está sendo apresentada como uma alternativa pois pode ser queimada junto com carvão ou usada sozinha [33]. Os gases emitidos pela biomassa durante a queima foram adquiridos durante a fotossíntese das plantas utilizadas como matéria-prima e, portanto, não há o aumento líquido de emissões [33,49]. A preocupação ambiental impulsionam muitas pesquisas em torrefação para compreender o processo e também torná-lo o mais econômico possível. Além do CO e do CO_2 , os poluentes possíveis considerados para serem formados são monóxido de nitrogênio (NO), dióxido de nitrogênio (NO_2), amônia (NH_3), dióxido de enxofre (SO_2), trióxido de enxofre (SO_3) e sulfeto de hidrogênio (H_2S). No entanto, quantidades apreciáveis foram encontradas apenas para NH_3 , enquanto há muito pouca biomassa

(exceto a biomassa de resíduos) que possui enxofre em sua análise final, que pode resultar na formação de H_2S e SO_2 onde a maioria desses poluentes é produzida em quantidades desprezíveis na torrefação [59].

1.7 Biocarvão: definição

Biocarvão é um material rico em carbono feito de biomassa produzida a partir da decomposição térmica da matéria orgânica sob restrição de oxigênio, produzido por meio de processo de torrefação, pirólise ou sob gaseificação [60]. O biocarvão tem atraído grande atenção devido as suas propriedades físicas e químicas, recursos abundantes, maior custo-benefício no processo de produção e natureza ambientalmente correta [61-64].

O interesse pelo biocarvão baseia-se principalmente em dois benefícios desse material: a produção de biocarvão em si pode compensar a emissão de gases de efeito estufa, pois armazena carbono de forma estável impedindo a liberação de gases de efeito estufa na atmosfera a partir da degradação da biomassa [65,66]. E o biocarvão é um adsorvente eficaz, de baixo custo e ambientalmente amigável, principalmente por sua área de superfície relativamente grande e seus grupos funcionais de superfície abundantes [67-69].

1.7.1 Propriedades físico-químicas dos biocarvões

As tendências gerais observadas com o aumento da temperatura são a diminuição do rendimento em massa e energia e o aumento da densidade de energia do produto sólido. Os efeitos da temperatura podem ser descritos em termos de mudanças no teor de umidade, poder calorífico, perda de massa, extensão da carbonização, teor de cinzas e redução do tamanho da biomassa [70].

O teor de umidade de várias biomassas estudadas para torrefação na literatura varia de 5 a 40%, mas como a torrefação inclui um processo de secagem profunda, o teor de umidade é reduzido para menos de 5% em relação ao peso, dependendo das condições de torrefação [23,71]. A biomassa torrefada atinge um teor de umidade de equilíbrio de até 3% e uma redução de massa de 20-40% (principalmente pela liberação de água, óxidos de carbono e voláteis), enquanto retém 60-90% do conteúdo energético original da biomassa. A redução da umidade durante a torrefação fornece três benefícios principais: redução do teor de umidade para o processo de conversão, redução dos

custos de transporte associados ao menor peso do biocarvão e prevenção da decomposição da biomassa durante o armazenamento e transporte.

A perda de massa na forma de líquidos e gases durante a torrefação faz com que a biomassa se torne mais porosa. Isso resulta em uma densidade volumétrica significativamente reduzida, geralmente entre 180 e 300 kg m⁻³, dependendo da densidade inicial da biomassa e das condições de torrefação [23]. Em contrapartida, a densidade energética aumenta, com o poder calorífico do biocarvão aumentando em relação à biomassa usada como matéria-prima.

As curvas de distribuição de tamanho de partícula, a esfericidade e a área de superfície são parâmetros importantes para entender a fluidez e o comportamento de combustão durante a co-combustão. As densidades de partículas e a granel da biomassa torrefada e moída aumentam pois os vazios inter e intraparticulares gerados após a moagem são reduzidos [72].

A biomassa torrefada e moída produz partículas menores e mais uniformes com a biomassa torrefada sem moagem devido à sua natureza frágil. Além disso, a temperatura de torrefação exerce influência no tamanho de partícula, onde o biocarvão torrefado em temperaturas maiores possuem maior área superficial, esfericidade e uma curva de distribuição de partículas inclinada para tamanhos de partículas menores com o aumento da temperatura de torrefação [37].

A lignina na biomassa é considerada o agente aglutinante básico; portanto, a pelletabilidade de qualquer biomassa é avaliada com base no teor de lignina onde, em geral, maiores quantidades de lignina melhora a aglutinação da biomassa. O processo de torrefação despolimeriza a estrutura da lignina e degrada a hemicelulose, formando estruturas insaturadas de gordura, o que cria uma melhor aglutinação do biocarvão. Estudos indicam que, em comparação com a pelletização de biomassa crua, a pressão necessária e o consumo de energia podem ser reduzidos em um fator de 2 quando o material é torrefado a uma temperatura de 225°C. A densidade de energia e o poder calorífico também aumentaram em aproximadamente 70 ou 80%, o que é comparável ao carvão sub-betuminoso [23].

Bergman et al. determinou a hidrofobicidade de pellets torrefados, imergindo-os em água por 15 horas. Sua natureza hidrofóbica foi avaliada com base no estado do pellet após esse período e por medida gravimétrica para determinar o grau de absorção de água. O estudo indicou que os pellets crus incharam rapidamente e se desintegraram em partículas originais, em contrapartida os pellets torrefados produzidos em condições

ótimas não se desintegraram e mostraram pouca absorção de água (7 a 20% em massa). O estudo também concluiu que as condições de torrefação desempenham um papel vital na natureza hidrofóbica da biomassa [23]. Sokhansanj et. al. compararam a absorção de umidade da biomassa torrefada com a biomassa não tratada e encontraram uma diminuição de 25% na absorção de água em comparação com o controle [73].

Além de melhorar as propriedades físicas, a torrefação também resulta em mudanças significativas na composição da biomassa, tornando-a mais adequada para aplicações de combustível. Zanzi et al. em estudo sobre a torrefação de *Miscanthus* a 280°C, o teor de carbono aumentou para cerca de 52% a partir de um valor inicial de 43,5%, enquanto o teor de hidrogênio e nitrogênio diminuiu de 6,49 para 5,54% e 0,90 para 0,65%, respectivamente, durante duas horas de torrefação [50]. Nos estudos de torrefação de capim canário e palha de trigo de 230 a 290°C por 30 minutos de tempo de residência, Bridgeman et al. evidenciou que o carbono aumentou de 48,6% para 54,3%, enquanto o teor de hidrogênio e nitrogênio diminuiu de 6,8% para 6,1% e de 0,3% para 0,1%, respectivamente [44]. Em geral, o aumento da temperatura de torrefação resulta no aumento do teor de carbono e na diminuição do teor de hidrogênio e oxigênio devido à formação de água, monóxido e dióxido de carbono [32].

As ligações C-C possuem mais energia do que as ligações C-O e C-H. As propriedades melhoradas da biomassa torrificada são atribuídas principalmente à remoção de oxigênio da biomassa bruta na forma de componentes gasosos (CO₂, H₂O e CO) e compostos líquidos (por exemplo, ácidos, fenóis, furanos e cetonas) [24]. Estudos que examinaram o mecanismo de desoxigenação da biomassa durante a torrefação relataram o CO₂ como o transportador de oxigênio dominante no produto gasoso, e diferentes transportadores dominantes no produto líquido. No produto líquido, a transferência de oxigênio para ácidos, furanos, cetonas e aldeídos é favorecida em temperaturas mais baixas (<250 °C), enquanto mais oxigênio é transferido para fenóis em temperaturas mais altas (>250 °C) [49].

O processo começa com a secagem seguida de despolimerização e recondensação, devolatilização e carbonização. O grau de devolatilização e carbonização aumenta com a temperatura e assim é destruída a maioria das ligações inter e intramoleculares de hidrogênio, C-C e C-O. A mudança na cor da biomassa de amarelo para marrom e preto em diferentes regimes de temperatura é atribuída a mudanças composicionais e pode ser um indicador aproximado da severidade da torrefação. A maior saída de Hidrogênio e Oxigênio na forma de gases faz com que as razões hidrogênio-

carbono (H/C) e oxigênio-carbono (O/C) diminuem com o aumento da temperatura de torrefação e do tempo de residência, resultando em menos fumaça e formação de vapor de água e perda de energia reduzida durante os processos de combustão e gaseificação [37].

1.7.2 Biocarvão: possíveis aplicações na área ambiental

O biocarvão, por suas propriedades físicas e químicas, pode ser utilizado tanto para aproveitamento energético e sequestro de carbono quanto por suas propriedades adsorptivas em várias frentes, incluindo a utilização como sistema transportador de inoculantes [74-76] e liberação sustentável de fertilizantes, herbicidas e pesticidas [77-85] bem como remoção de compostos dos corpos aquáticos [86,89-112], sequestro de Carbono [113-116] e produção de energia [23,24,37,53,72].

1.7.2.1 Aplicações do biocarvão: Remoção de compostos dos ambientes aquáticos: metais tóxicos, nutrientes e compostos orgânicos

Vários compostos quando presentes no meio aquático podem contaminar o meio ambiente e os seres que utilizam seus recursos naturais, e os biocarvões podem ser utilizados para a remoção de metais tóxicos [86,89-97], nutrientes [98-105] contaminantes orgânicos [106-112].

Os metais tóxicos em águas podem afetar negativamente seres humanos e o meio ambiente, sendo este um problema de grande preocupação no mundo todo. A exposição a longo prazo a metais tóxicos na fase aquosa pode causar graves ameaças à saúde, mesmo em baixas concentrações [86]. Os poluentes de metais tóxicos são carcinogênicos, resistentes à biodegradação, proporcionando os processos de bioacumulação e biomagnificação nos seres vivos e representando um alto risco para o ecossistema, segurança alimentar e saúde pública [87,88].

Portanto, uma ampla gama de métodos foi desenvolvida para remoção de metais tóxicos de corpos aquáticos, como troca iônica, eletroquímica, osmose reversa, precipitação química e adsorção [89]. Entre eles, a adsorção é considerada um método eficaz para a remoção de metais pesados devido ao baixo custo, alta eficiência e ampla aplicabilidade [90]. Há evidências crescentes de que o biocarvão obtido a partir de resíduos de plantas e animais pode adsorver efetivamente metais tóxicos em água e águas residuais. Os biocarvões foram utilizados para remoção de íons Arsênio [91],

Chumbo [92-94], Cádmiu [95], Cobre [96], Cromo [93], Níquel [95], Prata [93] e Urânio [97].

Os biocarvões também pode absorver nutrientes, como nitrogênio e fósforo. O nitrogênio e o fósforo são elementos indispensáveis no meio ambiente, no entanto devido ao descarte excessivo de nitrogênio e fósforo em corpos aquáticos, o problema da eutrofização, que acontece desde o início do século passado, vem se tornando cada vez mais grave nos dias atuais. O nitrato e o fosfato representam uma grande ameaça à saúde humana e ao ecossistema natural. Vários métodos foram amplamente aplicados no tratamento de nitrogênio e fósforo [98].

A maioria dos biocarvões não modificados possuem dificuldade de remover ânions como o fosfato e o nitrato devido à carga negativa nas superfícies, mas com modificação e tratamento do biocarvão ou da biomassa pode haver um aumento na capacidade de adsorção desses compostos. A capacidade de adsorção de biocarvões modificados para nitratos e fosfatos é significativamente maior do que a de biocarvões sem modificação pois estas auxiliam no aumento da área superficial específica e na reatividade dos grupos funcionais na superfície com os ânions.

Além disso, as temperaturas da decomposição térmica afetam a adsorção principalmente do íon amônio. Biocarvões produzidos a partir de serragem de pinheiro a 300 °C apresentam a maior capacidade de adsorção de íon amônio com base nas maiores razões H/C e O/C e presença de mais grupos funcionais na superfície [99]. Este estudo demonstra que a ligação química e a interação polar entre o íon e os grupos funcionais da superfície são provavelmente mecanismos para aprimorar a adsorção deste.

O pré-tratamento da matéria-prima tem efeitos pronunciados na adsorção de fósforo, onde as principais modificações onde houve um aumento na adsorção de fosfatos envolve a precipitação de estruvita na superfície do biocarvão (Mg-biocarvão) foram usados para recuperar amônio e fosfato [98,100], a modificação com cloreto de magnésio [101] e biocarvão funcionalizado com nanopartículas de óxido de magnésio. Outros relatos também utilizaram biocarvões modificados para remover o nitrato (NO_3), o nitrogênio total de Kjeldahl, o nitrogênio total, fosfatos totais e o íon fosfato (PO_4^{3-}) de soluções aquosas [102-105]. As modificações alteram a química da superfície do biocarvão, resultando em maior capacidade de sorção de nutrientes em comparação com biocarvões não tratados.

A poluição causada por compostos orgânicos tende a ser mais complexa devido a sua grande quantidade de compostos com potenciais de contaminação, como medicamentos e produtos de cuidado pessoal, pesticidas, herbicidas e agroquímicos, compostos/subprodutos industriais, compostos emergentes, etc. Além das propriedades adsorptivas, os biocarvões interagem com os contaminantes orgânicos por meio de ligação de hidrogênio, interação doador-aceptor de elétrons π - π e interação hidrofóbica [86,106]. Vários estudos sugeriram aplicações do biocarvão para adsorção de matéria orgânica para o tratamento de água, e a eficácia está intimamente relacionada ao índice de aromaticidade, índice de polaridade, área superficial e a quantidade de grupos funcionais de oxigênio [102-107].

Tendo em vista a natureza e composição diversa dos poluentes orgânicos, a forma de utilização do biocarvão para remoção destes do meio aquoso também é bastante diversificada. Além do biocarvão sem modificação [108-110], introdução de nanotubos de carbono [111] e partículas magnetizadas [112] nos poros do biocarvão se mostraram promissores na remoção e degradação de corantes, herbicidas e antibióticos.

1.7.2.2 Aplicações dos biocarvões: Produção e armazenamento para utilização como combustível em usinas termelétricas

Para diminuir a dependência de combustíveis de fonte não renovável e reduzir o impacto ambiental do setor energético, é necessária uma transição dos combustíveis fósseis para fontes de energia renováveis [117]. A biomassa é geralmente considerada como um combustível “carbono neutro”, pois faz parte do ciclo biológico o carbono e o dióxido de carbono produzido a partir da combustão da biomassa é consumido pelo cultivo de novas culturas, onde a biomassa e produtos derivados desta comumente são utilizados como combustíveis sustentáveis que oferecem uma redução significativa nas emissões líquidas de carbono em comparação com os combustíveis fósseis [118].

O uso da biomassa para fins domésticos têm gradualmente se expandido tanto em nações desenvolvidas como em desenvolvimento nos últimos anos. As políticas de energia renovável estão entre os principais mecanismos para superar as barreiras de mercado na promoção da energia renovável.

A madeira torrefada é proposta como um combustível adequado para várias aplicações, principalmente como co-combustão e co-gasificação com carvão, alto-forno na indústria siderúrgica e substituição de óleo e gás industriais em pequenos e médios

aparelhos. A co-combustão de biomassa regular com carvão é desafiadora devido a questões de manuseio, armazenamento e operação, problemas de geração cinzas, formação de escórias, incrustação e corrosão [119,120]. Resultados experimentais sobre a co-combustão e co-gasificação de carvão com combustíveis torrefados são limitados, mas resultados iniciais evidenciam que é possível alcançar uma proporção maior de biomassa para carvão com combustíveis torrefados em comparação com o uso de pellets sem torrefação, com o risco de aumento da formação de poeira durante o manuseio [121].

Ao contrário dos combustíveis fósseis que são extraídos de uma única localização, a biomassa geralmente está disponível sazonalmente em pequenas quantidades espalhadas por muitos locais. A biomassa é altamente heterogênea em qualidade e natureza, e está principalmente disponível em baixa densidade de energia, onde apenas uma pequena fração é utilizada para geração de energia pois o uso da não tratada (toras, fardos ou cavacos) é desfavorável para a logística, como o transporte a longas distâncias devido ao alto teor de umidade e baixa densidade energética volumétrica.

Um combustível mais adequado para transporte são os pellets de biocarvão, que podem ser obtidos combinando torrefação e densificação para um produto mais fácil de transportar, além de manuseio mais simples [24]. O aquecimento próprio e a combustão espontânea de pellets de madeira são comumente encontrados quando grandes quantidades de pellets são armazenadas em silos ou contêineres por períodos prolongados [121]. O pré-tratamento da madeira pode oferecer soluções para lidar com a degradação biológica e térmica dos pellets. A torrefação tem sido praticada como um pré-tratamento eficaz para a preservação da madeira e para melhorar a eficiência de gasificação e controle da formação de alcatrão [23,53].

O avanço tecnológico em áreas como a geração de energia pode desempenhar um papel importante em ajudar as nações globais a cumprir seus compromissos e atividades em energia renovável. A torrefação se mostra como uma opção atraente para a conversão de biomassa em energia devido a suas maiores eficiências, maior versatilidade e uma ampla gama de matérias-primas combustíveis como o aumento do poder calorífico, maior densidade de energia, menor energia de moagem, menos hidrofílica e mais resistente contra a deterioração biológica [37,72].

1.7.3.2 Modificações dos biocarvões com argilas para melhora das propriedades adsorptivas

Nos últimos anos, as argilas têm sido amplamente aplicadas na agricultura, na engenharia industrial e na descoberta, recuperação e refino de petróleo. Devido à sua estrutura lamelar, pequeno tamanho de partícula, grande área superficial e capacidade de troca iônica, os minerais de argila têm grande potencial para fixar vários poluentes, como metais pesados, corantes e compostos orgânicos [122].

Montmorillonita e caulinita estão entre as argilas mais estudadas que podem ser usadas como adsorventes de baixo custo. A montemorilonita, com silicatos de camadas expansíveis, consiste em duas unidades tetraédricas e uma octaédrica, formando uma placa de aproximadamente 10 Å de espessura [123]. Uma propriedade importante é que as camadas das argilas são carregadas negativamente; a carga é normalmente equilibrada por cátions hidratados colocados nos espaços interlamelares [122]. A caulinita é também um mineral de silicato em camadas com uma folha tetraédrica ligada por átomos de oxigênio a uma folha octaédrica de alumina octaédrica. Os sítios de troca da caulinita estão localizados na superfície e não possui sítios de troca interlamelares [124]. Tanto a montemorilonita quanto a caulinita têm capacidade de troca catiônica relativamente alta, boas propriedades de adsorção e podem remover efetivamente alguns poluentes inorgânicos e orgânicos de soluções aquosas [125]. No entanto, como a montemorilonita e a caulinita são partículas muito finas, não são adequadas como meios de leito fixo ou aditivos de floculação em instalações de tratamento de água.

Métodos como a modificação da superfície têm sido utilizados para criar materiais baseados em biocarvão, especialmente para a produção de compósitos com funções aprimoradas para aplicações ambientais [125]. Nestes compósitos, o biocarvão serve como uma boa estrutura porosa para dar suporte e hospedar a distribuição das nanopartículas dentro de sua matriz. Essa característica pode ser explorada para o desenvolvimento de um novo tipo de biocarvão engenheirado com partículas de argila distribuídas dentro da matriz de biocarvão para aproveitar o recente desenvolvimento da tecnologia biocarvão e a boa capacidade de sorção das partículas de argila [126].

São reportadas observações de estruturas lamelares, características de argilas, em pirólise conjunta de bambu e caulinita dentro dos microporos e mesoporos [126]. Mesmo em altas temperaturas, o compósito não apresentava a estrutura lamelar de argila, além de um menor diâmetro e volume nos poros do material resultante. Isso mostra que a

argila não perde sua estrutura característica quando introduzida em torrefação e pirólise, mas em processos a altas temperaturas, a argila perde água de constituição, se desestruturando e fazendo com que o compósito tenha menor capacidade de adsorção física [127]. No entanto, os estudos dos compósitos de biocarvão e argila apresentados na literatura ainda é pouco expressivo, e se apresenta como um campo vasto para estudos adsorptivos na remoção de poluentes principalmente das águas de abastecimento [126-128].

1.8. Argila caulinita: definição e características

A Caulinita é um argilomineral de ampla ocorrência, sendo um dos mais abundantes minerais de solos e sedimentos. De ampla ocorrência na maioria dos solos ácidos de regiões tropicais e na Amazônia, esse argilomineral é importante na agricultura, e utilizado como matéria-prima na indústria de cerâmica, cimento, metalurgia, petróleo, entre outras. É derivada da alteração dos silicatos de alumínio, particularmente o feldspato, encontrada em uma mistura com feldspato nas rochas que estão sofrendo alteração, formando depósitos inferiores [124,129].

É composta de silicatos e aluminatos hidratados dispostos em camadas, ou lamelas, formadas por uma subcamada, ou “folha”, de tetraedros de silício e oxigênio e outra subcamada de octaedros compostos por átomos de alumínio e oxigênio, sendo classificada como argilomineral do tipo 1:1. Entre uma camada e outra há um espaço, chamado espaço interlamelar. As lamelas encontram-se ligadas por ligações de hidrogênio entre o oxigênio dos tetraedros de silício de uma camada e as hidroxilas dos octaedros de alumínio da outra. Cada unidade, tetraedros, octaedros e espaço interlamelar, possui 7 Å de altura em estrutura ordenada e 7,16 Å nas estruturas mais desordenadas [131,132]. Sua estrutura pode ser visualizada na Figura 5.

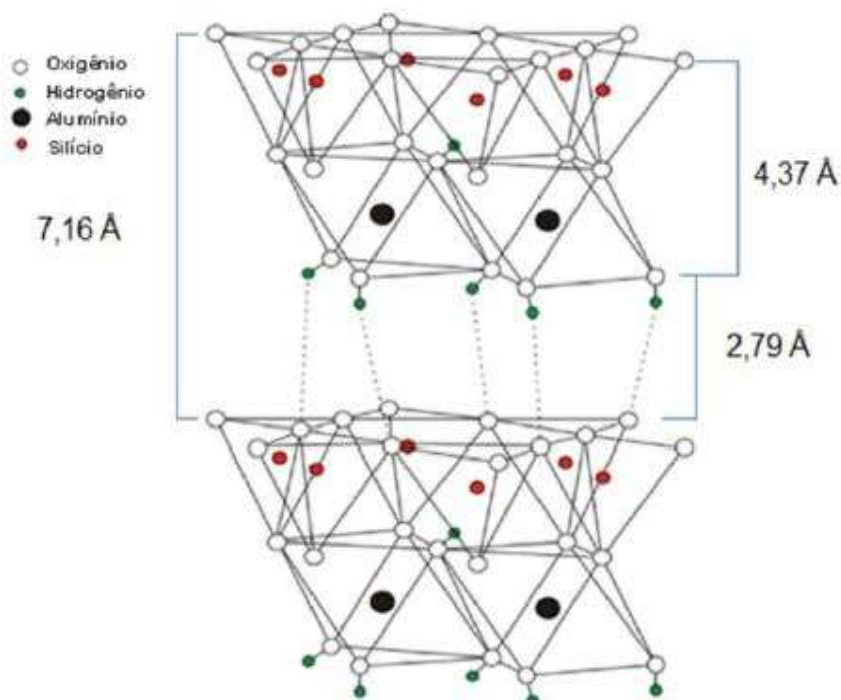


Figura 4: Representação da estrutura de duas camadas da Caulinita com seu espaço interlamelar [133].

A fórmula estrutural da caulinita é $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, e as cargas na estrutura são balanceadas, ou seja, praticamente não há substituições isomórficas na estrutura em bicamada. As poucas substituições são átomos de ferro, magnésio ou titânio nas posições tipicamente ocupadas por alumínio [131,133].

Os argilominerais do grupo da caulinita são materiais de alta passividade química, não ocorrendo mudanças significativas quando submetidos a ataques ácidos, mesmo sob condições de alta concentração e de temperatura. A pouca substituição isomórfica faz com que ela possua uma baixa capacidade de troca catiônica, da ordem de 3 a 15 meq/100g, fazendo com que ela não seja um grande permutador de íons [124]. Em processos de adsorção que dependem principalmente de troca iônica, como a adsorção da forma protonada do azul de metileno em argila [130], a caulinita é menos eficiente quando comparada com outros tipos de argila como a montemorilonita, illita, bentonita, goethita e muscovita porém mais eficiente do que a alumina e a sílica [138]. Os grupos hidroxila nas laterais da camada de hidróxido de alumínio são passíveis, no entanto, de interações com compostos de coordenação inorgânicos catiônicos, que apresentam átomos de oxigênio, ou nitrogênio, por exemplo, com pares de elétrons livres para formarem ligações de hidrogênio [138].

1.8.1 Metacaulinita: definição e características

A caulinita sofre mudanças morfológicas a altas temperaturas. Entre 500 e 650 °C, aproximadamente, a sua estrutura sofre desidroxilações dos grupos moleculares próximos, originando uma nova forma que se mostra amorfa, a metacaulinita [132]. Esse processo retira algumas hidroxilas dos octaedros de alumínio, principalmente as que se localizam mais próximo do espaço interlamelar da caulinita [132]. A perda dessas hidroxilas causa uma queda no número de coordenação dos átomos de alumínio, de seis para quatro ou cinco, e apenas de 8 a 10% dos átomos de alumínio permanecem na formação octaédrica [132-133].

Essa mudança no número de coordenação faz o alumínio migrar e entrar em desordem na estrutura. Como resultado, ilustrado na figura 5, a metacaulinita ainda apresenta resquícios da estrutura 1:1 oriunda da caulinita, com os tetraedros de silício, apesar de algumas distorções, mantendo sua estrutura tetraédrica, e a folha octaédrica se apresenta desmontada devido à mudança de coordenação do alumínio. Não há espaço interlamelar na metacaulinita, pois não há mais as ligações de hidrogênio formadas entre as hidroxilas e os átomos de oxigênio, e as estruturas de alumínio e silício ficam intimamente ligadas [135].

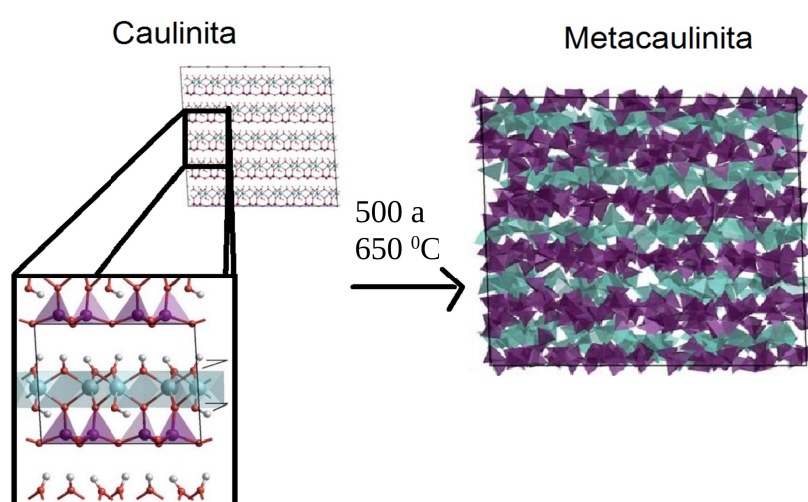


Figura 5: representação das camadas da caulinita e sua mudança de fase para metacaulinita.

A capacidade de troca catiônica da metacaulinita diminui consideravelmente quando comparada com a caulinita, devido a diminuição dos sítios que funcionam como

ácido de Lewis e Bronsted e a adsorção por troca iônica da metacaulinita tende a ser menor que a da caulinita pura [134].

Entretanto, a metacaulinita apresenta uma reatividade maior quando comparada a caulinita, devido, principalmente aos átomos de alumínio tetra e pentacoordenados, formando sítios reativos na superfície do material e favorecendo a modificação química do mesmo [134-135].

1.9 Adsorção: definição

Adsorção é o processo de interação entre compostos químicos (denominados adsorvatos) e a superfície de sólidos (denominados adsorventes) onde, geralmente, o adsorvato interage com um ponto específico do adsorvente, chamado de sítio adsortivo, e se associa a este, formando o complexo adsorvente adsorvato. É um fenômeno de superfície onde há o aumento da quantidade de um composto na interface sólido/líquido ou sólido/gás e, por esse motivo, a adsorção é um método largamente utilizado para separação de misturas [136-139].

Existem uma série de interações diferentes entre adsorvente e adsorvato, fazendo com que estes estejam mais ou menos fortemente ligados. No entanto, o processo de adsorção pode ser classificado em quimissorção ou fisissorção, dependendo da força de ligação entre adsorvente e adsorvato [140]. Na quimissorção há a formação de uma forte ligação química, iônica ou covalente, entre a superfície do adsorvente e os compostos dispersos no meio, formando uma camada de adsorvato na superfície do adsorvente conforme há o progresso da quimissorção. Na fisissorção ocorre a formação de forças intermoleculares entre adsorvente e adsorvato, como interações eletrostáticas, forças de dispersão de London, forças dipolo-dipolo e interações de Van der Waals [122].

Geralmente a ligação formada na quimissorção são duas ordens de magnitude mais fortes que as interações da fisissorção, onde a interação mais forte faz com que o processo de adsorção seja irreversível e menos suscetível a condições do ambiente. A fisissorção é mais suscetível as condições na qual adsorvente e adsorvato estão inseridos, como pH, força iônica e temperatura, bem como o tempo de contato e a competição por sítios adsortivos; a fisissorção também pode ser reversível, por ser governada por forças intermoleculares e mais fracas que as ligações químicas formadas na quimissorção [141].

Explorar novos adsorventes para obter um sistema ideal de adsorção requer o estabelecimento de uma correlação de equilíbrio de adsorção apropriada, considerada como uma necessidade absoluta para prever os parâmetros de adsorção, bem como para comparar quantitativamente o comportamento do adsorvente para várias condições experimentais [142]. Como o processo de adsorção é dependente de muitas variáveis ambientais, bem como das características tanto do adsorvente quanto do adsorbato, realizar comparações e avaliações deste processo é um grande desafio. Para elucidar e avaliar o processo de adsorção, vem sendo desenvolvidos sistemas de classificação de isotermas de adsorção e modelos adsorptivos, a fim de se avaliar e elucidar os mecanismos e parâmetros deste processo. A determinação da quantidade de material adsorvido de um determinado poluente pode ser alcançada usando as isotermas de adsorção, que descrevem a relação de equilíbrio adsorvente-adsorbato.

1.9.1 Isotermas de adsorção e seu uso na elucidação e processos adsorptivos

Para que seja feita uma avaliação experimental de adsorção em uma solução contendo interface sólido/líquido, normalmente se faz a medição de mudanças na concentração do soluto em solução depois de o processo de adsorção ter atingido o equilíbrio. O método mais comum para a análise do mecanismo de adsorção é realizado por meio das isotermas de adsorção [143].

Isotermas de adsorção ou de dessorção são curvas obtidas em experimentos de adsorção à temperatura constante, a partir da quantidade de soluto adsorvido em função da concentração desse soluto na solução em equilíbrio. As isotermas de adsorção descrevem o desempenho de equilíbrio de adsorventes quando a temperatura é constante. Elas dependem da espécie adsorvida, adsorbato, adsorvente e várias propriedades físicas da solução, incluindo pH, força iônica e temperatura. Isotermas de adsorção são geralmente usadas para projetar o processo de adsorção, bem como para a caracterização de sólidos porosos [144].

Demonstrando uma curva entre a quantidade de adsorbato adsorvida no adsorvente e a pressão (no caso de gás) ou a concentração (no caso de líquido) em temperatura constante, pode-se representar os modelos de isotermas. Geralmente, a previsão do comportamento geral de adsorção pode ser feita modelando os dados da isoterma por análise linear como uma abordagem matemática alternativa. Uma vez que

há variação na interação entre o adsorvente e o adsorbato, haverá vários modelos de isotermas, consistindo em diferentes parâmetros de modelo [145].

1.9.2 Sistema de Giles: classificação de isotermas de adsorção de acordo com seu formato

Um dos métodos utilizados para se classificar uma isoterma a fim de compreender o processo adsorptivo estudado é a classificação das isotermas pelo seu formato. De acordo com a classificação da IUPAC, as isotermas de adsorção podem ser categorizadas em seis tipos com base na forma da isotermas de adsorbato-adsorvente [143]. No entanto, este sistema de classificação de isoterma é mais utilizado para adsorção de gases em sólidos.

O sistema de classificação de isoterma de Giles também leva em conta a forma da curva da isoterma de adsorção, onde estas são classificadas com base na curvatura e inclinação inicial das isotermas, que dependem da afinidade do adsorvente em relação ao adsorbato. Informações preliminares sobre o mecanismo de adsorção podem ser fornecidas por uma característica crucial, que é a forma da curva isotérmica de adsorção [146]. O sistema de classificação fornece quatro formas de isotermas fundamentais baseadas em suas conformações em baixas concentrações, conforme demonstrado na Figura 6 [143,147].

A isoterma da classe L, Langmuir, é uma das mais comuns, sendo uma curva típica da adsorção física em sólidos pouco porosos com tendência a formação de multicamadas. É identificada por apresentar uma região inicial, L1, côncava em relação ao eixo da concentração. Conforme a concentração do adsorbato aumenta, a isoterma pode chegar a um patamar como em L2, seguido por uma seção convexa ao eixo de concentração, L3. L3 e L4 são características da adsorção em sólidos microporosos, onde há a cobertura da superfície e preenchimento dos microporos por capilaridade, formando uma monocamada e terminando em um patamar, devido a uma interação fraca entre as moléculas de adsorbato [147].

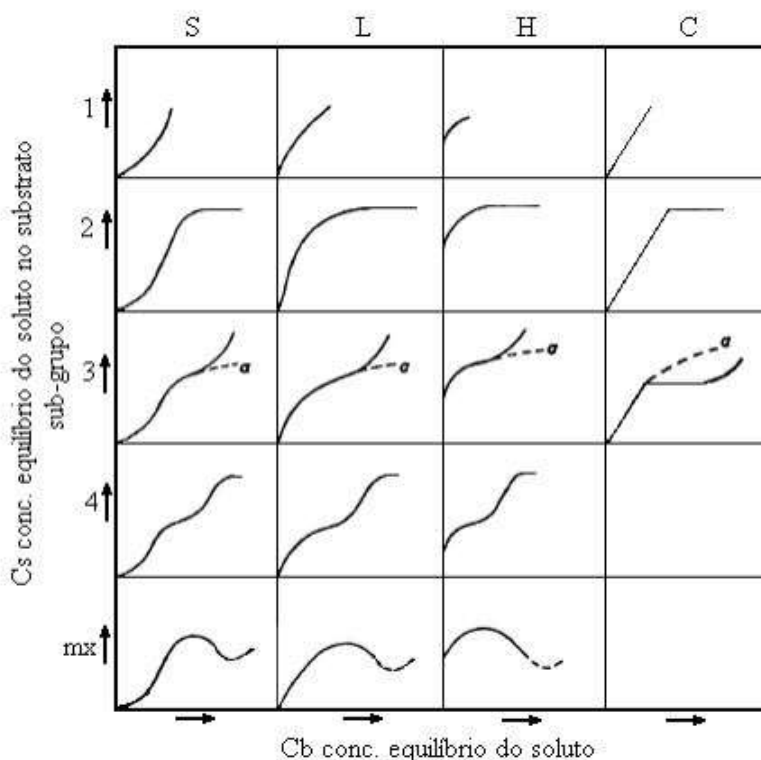


Figura 6: Classes de Giles baseadas na forma das isotermas de adsorção, com a concentração adsorvida no eixo das ordenadas e a concentração de equilíbrio nas abscissas [147].

Nas isotermas da classe S, o início da curva é convexo em relação ao eixo de concentração indicando um processo de baixa afinidade entre adsorvente e adsorvato e uma adsorção cooperativa que aumenta com o aumento da concentração do adsorvato no meio. Essa forma de isoterma indica que a interação entre as moléculas de adsorvato são mais intensas que entre adsorvente e adsorvato. A adsorção é inicialmente lenta até a cobertura da superfície suficiente para que a interação entre as moléculas adsorvidas e livres passam a dominar o processo. Representa um processo auto catalítico em termos de adsorção. As isotermas do tipo S apresentam, muitas vezes, um ponto de inflexão o qual leva à forma sigmoide característica [143].

A classe H de isotermas, ou classe de alta afinidade, “high-affinity”, ocorre como resultado de uma intensa adsorção em baixa concentração de adsorvato, característica de forte interação adsorvente – adsorvato. A isoterma resultante, portanto, aparenta ter uma interceptação positiva nas ordenadas [26]. Como tipo final de isoterma, a classe C, “Constant partition”, demonstra um sistema de porção inicial linear, indicando que o número de sítios para a adsorção permanece constante, ou seja, quanto mais soluto é adsorvido mais sítios são criados. Este resultado ocorre quando o soluto tem maior

atração pelo substrato que as moléculas do solvente podendo quebrar ligações do substrato, levando a esfoliação, mais facilmente que o solvente. As moléculas do adsorvato podem penetrar na estrutura do substrato em regiões não acessadas pelo solvente. Esse tipo de isoterma ocorre em sólidos com superfície microporosa, levando a uma separação constante do adsorvato entre a solução e o adsorvente [143].

A inclinação inicial depende da velocidade de mudança da disponibilidade de sítios para a adsorção, com o aumento na concentração do soluto adsorvido. Em C2 verifica-se um ponto de inflexão com a presença de um patamar indicando que quanto mais soluto é adsorvido, em geral, há menor chance do mesmo encontrar um sítio disponível no qual ele possa ser adsorvido [143,147].

1.9.3 Modelos adsorptivos: características e aplicação para avaliação de processos adsorptivos

Modelos de isoterma de adsorção são modelos matemáticos que, levando em consideração tanto os dados de equilíbrio quanto as propriedades de adsorção, descrevem os mecanismos de interação de poluentes e materiais adsorventes.

Atualmente, três abordagens fundamentais formularam uma ampla variedade de modelos de isotermas. A primeira abordagem considera a cinética, onde as taxas de adsorção e dessorção são iguais, e o equilíbrio de adsorção será definido como um estado de equilíbrio dinâmico. A segunda abordagem é baseada na termodinâmica, fornecendo uma estrutura que deriva vários modelos de isotermas de adsorção com diferentes formas. E a terceira abordagem baseia-se na ideia principal de gerar uma curva característica de isoterma de adsorção [148].

Na literatura, grandes esforços foram feitos para modelar as isotermas de adsorção, no entanto, devida a grande variedade de forças, interações e condições dos processos adsorptivos, os modelos desenvolvidos até então não se ajustam satisfatoriamente a todos os processos de adsorção, sendo necessário o uso de vários modelos com características diferentes para se avaliar qual deste melhor se ajusta a uma isoterma em específico e, a partir deste, ter uma melhor compreensão do mecanismo e das características da adsorção estudada.

1.9.3.1 Isoterma de adsorção de Langmuir

O modelo de isotermas de Langmuir é um modelo de adsorção desenvolvido originalmente para a descrição da adsorção de gás em fase sólida adsorvente, como o carvão ativado. De acordo com a teoria de Langmuir, o processo de adsorção em uma superfície sólida é baseado em um princípio cinético no qual há um processo contínuo de bombardeamento de moléculas na superfície com a correspondente dessorção ou evaporação das moléculas da superfície, com taxa de acumulação zero na superfície.

Nesse tipo de isoterma, desconsidera-se as interações entre os átomos adsorvidos nos sítios e a presença de sítios de adsorção acima da primeira camada. Assim sendo, a isoterma de Langmuir é válida para o processo de adsorção em monocamada numa superfície que contém um número finito de sítios de adsorção, assume que a energia de adsorção sobre a superfície seja uniforme e homogênea, e nenhuma migração do adsorbato sobre a superfície acontece durante o processo de adsorção [149]. O modelo da isoterma de Langmuir pressupõe que a adsorção é homogênea, em que cada molécula possui energia de ativação de sorção e entalpia constante. Todos os locais devem ter afinidade igual com o adsorbato, assim como nenhuma transmigração do adsorbato no plano da superfície [150]. A equação de Langmuir é mostrada na equação 1:

$$q_e = \frac{K_l b C_{eq}}{1 + K_l C_{eq}} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde K_l e b são parâmetros de Langmuir. A energia de ligação é indicada por K_l e a capacidade máxima de adsorção do íon no adsorvente é estimada por b , onde a afinidade do adsorvente com o adsorbato pode ser avaliada. C_{eq} representa a concentração do adsorbato na fase líquida no equilíbrio, e q_e representa a concentração de moléculas adsorvidas.

Invertendo os termos da Equação 1, temos:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_l b C_{eq}} + \frac{1}{b} \quad \text{Eq. 2}$$

Multiplicando a Equação 2 por C_{eq} , tem-se a forma linearizada para a equação de Langmuir:

$$\frac{C_{eq}}{q_e} = \frac{1}{K_l b} + \frac{C_{eq}}{b} \quad \text{Eq. 3}$$

Considerando C_{eq}/q_e como variável dependente e C_{eq} como variável independente, obtêm-se os valores de K_l e b , onde $1/K_l b$ é estimado pelo o coeficiente linear e b^{-1} é estimado pelo coeficiente angular da reta [151]. A constante b , dada em $mg\ g^{-1}$, permite quantificar a capacidade de adsorção do adsorvente e está relacionada com a concentração de saturação da monocamada. A constante de equilíbrio K_l , dada em $L\ mg^{-1}$, está relacionada a energia envolvida no processo de adsorção e representa a afinidade entre adsorvente e adsorvato [152].

Existem certas falhas no modelo de isoterma de Langmuir na descrição da adsorção de contaminantes nos sedimentos devido ao fato de que os sedimentos são um adsorvente heterogêneo com diferentes energias de adsorção em cada sítio, e o modelo de Langmuir assume uma superfície de adsorvente homogênea com energia de adsorção similar para cada sítio [153]. No entanto, este modelo de isoterma e seus coeficientes são principalmente usados por pesquisadores de adsorção para determinar a distribuição de contaminantes entre a água e os sedimentos devido à facilidade de aplicação [154]. O desenvolvimento e a aplicação da tecnologia de adsorção são limitados pela complexidade do comportamento de adsorção, bem como pelas limitações de completude e precisão dos dados experimentais de adsorção.

1.9.3.2 Isoterma de adsorção de Freundlich

No passado, o modelo de isotermas de adsorção de Freundlich foi originalmente desenvolvido para a adsorção de carvão animal. Ele demonstrou que, em diferentes concentrações da solução, a razão do adsorbato para uma certa massa de adsorvente não era constante. Nesse contexto, a soma da adsorção em cada sítio é a quantidade adsorvida. Primeiramente, os sítios de ligação mais fortes serão ocupados e, em seguida, ocorrerá um declínio exponencial na energia de adsorção ao concluir o processo de adsorção [155].

Este modelo descreve o processo de adsorção reversível e não ideal. Ao contrário do modelo de isotermas de Langmuir, o modelo de Freundlich não está restrito à formação de monocamadas, tornando possível a sua aplicação à adsorção em multicamadas. Neste modelo de isotermas, o calor e as afinidades de adsorção não precisam ser uniformemente distribuídos na superfície heterogênea [156]. A equação de Freundlich é mostrada na equação 4:

$$q_e = K_f C_{eq}^{1/n} \quad \text{Eq. 4}$$

Onde n indica, qualitativamente, a reatividade dos sítios energéticos do adsorvente e K_f pode sugerir a adsorção do íon no adsorvente. De acordo com o autor, quando n é igual a um, todos os sítios energéticos se equivalem e os dados podem ser ajustados ao modelo teórico de Langmuir. Entretanto, quando n é diferente de um, a distribuição dos sítios energéticos tende a variar com a densidade de adsorção. Quanto maior o valor de n maior a heterogeneidade dos sítios de adsorção [156]. Aplicando propriedades logarítmicas temos a equação linearizada do modelo de Freundlich (equação 5):

$$\log q_e = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad \text{Eq. 5}$$

Construindo-se o gráfico de $\log q_e$ versus $\log C_e$, obtêm-se os valores de K_f e n , onde $\log K_f$ é o coeficiente linear e n^{-1} é o coeficiente angular da reta. O tipo de isotermas é indicado pelo valor de n , no qual ambos os parâmetros K_f e n são dependentes da temperatura. n^{-1} é a intensidade da adsorção ou heterogeneidade de superfície indicando a distribuição relativa de energia e a heterogeneidade dos sítios adsorventes. Quando $1/n$ é maior que zero ($0 < n^{-1} < 1$), a adsorção é favorável. Quando n^{-1} é maior que 1, o processo de adsorção é desfavorável, e é irreversível quando $n^{-1} = 1$. A irreversibilidade da isotermas pode ser atribuída ao fato de que a pressão ou concentração deve diminuir extremamente para um valor baixo antes da dessorção das moléculas adsorvato da superfície [151,157].

A equação do modelo de isoterma de Freundlich é uma equação empírica. Foi originalmente obtida assumindo a heterogeneidade da superfície na qual a energia de adsorção é distribuída, e a topografia da superfície é em patch. Patch-wise significa que um patch inclui todos os locais com a mesma energia de adsorção. Sob essa perspectiva, a energia de adsorção é a energia produzida devido à interação entre o adsorvente e o adsorbato. Os patches não interagem uns com os outros e cada patch é independente dos outros [154-155].

1.9.3.3 Modelo de isotermas de adsorção de Dubinin-Radushkevich

Geralmente, o modelo de isotermas de adsorção de Dubinin-Radushkevich é usado para expressar o mecanismo de adsorção com a distribuição de energia gaussiana sobre superfícies heterogêneas [159]. Esse modelo é normalmente usado para a descrição da adsorção de vapores e gases em sorventes microporosos, como carvão ativado e zeólitas. Esse modelo é bem-sucedido na adaptação de altas atividades do soluto e se

adapta à faixa de concentrações intermediárias de adsorbato, o que pode ser atribuído ao comportamento assintótico irrealista que é exibido. No entanto, a lei de Henry não é prevista pelo modelo de isothermas de adsorção de Dubinin-Radushkevich quando a pressão é baixa [160].

Ao contrário dos modelos de isothermas de adsorção de Langmuir e Freundlich, o modelo de Dubinin-Radushkevich é uma equação semiempírica na qual a adsorção desse modelo segue o mecanismo de preenchimento de poros. A suposição desse modelo é que ele tem um caráter de camada múltipla, que envolve forças de Van der Waals, e pode ser aplicado aos processos de adsorção física. A aplicação desse modelo de isothermas distingue entre a adsorção química e física de íons metálicos, respectivamente [161]. Segundo Günay et al., esse modelo de isothermas depende da temperatura. É considerado como uma característica distintiva e única; portanto, ao traçar o potencial de energia quadrado versus o logaritmo da quantidade adsorvida, os dados adequados formarão a curva característica em que ela se encontra na mesma curva [162].

O modelo de isothermas de adsorção de Dubinin-Radushkevich possui equações de forma não linear e linear, equação 6 e 7, respectivamente:

$$q_e = q_s \cdot e^{-K \cdot \varepsilon^2} \quad \text{Eq. 6}$$

$$\ln(q_e) = \ln(q_s) - K \cdot \varepsilon^2 \quad \text{Eq. 7}$$

Onde Q_e : quantidade de AM adsorvida ($\text{mg L}^{-1} \text{g}^{-1}$), q_s : capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), K : constante DRK ($\text{mg}^2 \text{kJ}^{-2}$), ε : Potencial de Polanyi, C_e : concentração de equilíbrio (mg L^{-1})[161]. E_D é um parâmetro usado para prever o tipo de adsorção onde pode-se calcular por meio da equação 8. Além disso, ε pode ser calculado em meio aquoso pela equação 9.

$$E_D = \sqrt{\frac{1}{2K}} \quad \text{Eq. 8}$$

$$\varepsilon = RT \cdot \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad \text{Eq. 9}$$

Onde R , T e C_e são a constante dos gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), temperatura absoluta (K) e concentração de equilíbrio do adsorbato (mg L^{-1}), respectivamente [161,163-164].

1.9.3.4 Modelo de isotermas de Temkin

Originalmente, o modelo empírico de isotermas de Temkin foi usado para descrever a adsorção de hidrogênio em eletrodos de platina presentes em uma solução ácida, que é considerada um sistema de quimissorção. Este modelo de isotermas leva em consideração a interação entre o adsorvente e o adsorbato, no qual ignora valores extremamente altos e baixos de concentração. Este modelo assume que o calor de adsorção como função da temperatura de todas as moléculas existentes na camada diminui linearmente em vez de logaritmicamente devido ao aumento da cobertura da superfície [165]. Este modelo de isotermas de adsorção é válido apenas para uma faixa de concentração intermediária [166]. De maneira semelhante aos modelos de isotermas mencionados acima, o modelo de Temkin possui formas não lineares e lineares de sua equação, equação 10 e 11, respectivamente:

$$q_e = \frac{RT}{b} \cdot K_t \cdot C_e \quad \text{Eq. 10}$$

$$q_e = \frac{RT}{b} \cdot \ln(K_t) + \frac{RT}{b} \cdot \ln(C_e) \quad \text{Eq. 11}$$

Ao traçar q_e em função de $\ln(C_e)$, os constantes K_T e b podem ser obtidas, que são as constantes de isotermia de Temkin (L mg^{-1}) e a constante de Temkin relacionada ao calor de adsorção (J mol^{-1}), respectivamente, sendo a constante gasosa ($8,314 \text{ mol K}^{-1}$), b também é uma constante de isotermia de Temkin, enquanto T é a temperatura absoluta em Kelvin. Ao considerar a adsorção com a ajuda de espectrofotômetro e a relação acima, o gráfico de isotermia de Temkin para q_e em função de $\ln(C_e)$ é plotado e seus parâmetros calculados podem ser estimados [165,167].

É implícito em sua equação que as energias de ligação são uniformemente distribuídas e este modelo é excelente na previsão do equilíbrio da fase gasosa, caso não seja necessário que ela esteja organizada em uma estrutura densamente compactada com orientação idêntica. Por outro lado, este modelo de isotermas não é apropriado para apresentar sistemas complexos de adsorção, incluindo isotermas de adsorção em fase aquosa [167].

1.10 Cinética de adsorção: características e aplicações em processos adsortivos

Cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase aquosa em relação ao tempo, envolvendo a transferência de matéria de um ou mais componentes contidos em uma solução externa para a superfície da partícula do adsorvente. Estimar a taxa de remoção do adsorvato pelo adsorvente é um aspecto fundamental no planejamento de qualquer sistema que utilize a técnica de adsorção em seus processos [168].

A cinética de adsorção pode ser conduzida por diferentes processos [168]:

a Transferência externa: corresponde a transferência de moléculas da fase líquida para superfície externa do adsorvente por intermédio de uma camada de fluido que envolve a partícula.

b Difusão no poro: ocasionada pela difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros.

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

A primeira etapa da cinética de adsorção pode ser afetada pela concentração do adsorvato e pela agitação. Portanto, um aumento da concentração do soluto pode acelerar a difusão dos mesmos da solução para a superfície do sólido. A capacidade máxima de adsorção é obtida da isoterma de adsorção em equilíbrio. A velocidade de adsorção também pode ser afetada pela temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorvato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros.

A segunda etapa é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos. A difusão do adsorvato no macroporo do adsorvente ocorre devido principalmente a diferença de tamanho das partículas do soluto e dos poros da fase sólida. A taxa de difusão no macroporo é influenciada pelos seguintes parâmetros: difusividade mútua entre soluto e adsorvente, fator de tortuosidade, tamanho dos pellets e concentração do soluto no sistema. O soluto pode difundir-se por vários mecanismos, entre os quais: difusão molecular, difusão de Knudsen, difusão na superfície e fluxo "Poiseuille" [169].

1.10.1 Modelos cinéticos lineares

Vários modelos cinéticos lineares são utilizados para examinar o mecanismo mais lento do processo de adsorção, tais como reação química, controle da difusão e transferência de matéria. Contudo, os modelos empregados com maior frequência são os de pseudoprimeira ordem e de pseudossegunda ordem [170].

O mecanismo do processo de adsorção definitivo no necessariamente é obtido por esses modelos e, portanto, os modelos da difusão intrapartícula devem ser empregados, tais como o modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris e o modelo cinético de Boyd [171].

1.10.1.1 Modelo de pseudoprimeira ordem

Uma análise simples da cinética de adsorção pode ser realizada por meio da equação de Lagergren. Esse modelo apresenta bom ajuste aos processos em que são utilizadas soluções muito diluídas, quando a equação de Henry pode representar a isoterma de adsorção no equilíbrio [168]. A equação de pseudoprimeira ordem, baseada na capacidade dos sólidos, é dada pela equação 12:

$$\frac{dq}{dt} = k \cdot (q_0 - q_t) \quad \text{Eq. 12}$$

Onde: k_1 : constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1}); q_e e q_t : quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1}). Após a integração da equação 12 e aplicando-se condições de contorno: $q_t = 0$, $t = 0$; quando $q_t = q_e$, $t = t$ obtém-se a equação 13.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k}{2,303} \cdot t \quad \text{Eq. 13}$$

Plotando-se o gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t e, a partir dos coeficientes linear e angular, é possível determinar a constante de velocidade de adsorção (k_1) e a capacidade de adsorção em determinado tempo t (q_t).

1.10.1.2 Modelo de pseudossegunda ordem

O modelo de pseudossegunda ordem pode ser expresso de acordo com a equação 14. Diferentemente do modelo de pseudoprimeira ordem, este modelo geralmente é

associado a cinética de adsorção com mais de uma etapa lenta que controlam a cinética do processo adsorptivo [172].

$$\frac{dq_t}{dt} = k \cdot (q_e - q_t)^2 \quad \text{Eq. 14}$$

Onde: k_2 : constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Integrando a equação 14 de modo similar ao realizado no modelo de pseudoprimeira ordem (equação 12), obtém-se a equação linearizada e não linearizada, equações 15 e 16, respectivamente:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} \cdot kt \quad \text{Eq. 15}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad \text{Eq. 16}$$

Os valores de q_e e k_2 podem ser obtidos através do intercepto e da inclinação da curva apresentada no gráfico (t/q_t) versus t . Se o modelo cinético de pseudossegunda ordem for aplicável, a plotagem de (t/q_t) versus t deve apresentar uma relação linear próxima a 1.

1.10.1.3 Modelo de Weber e Morris e difusão intrapartícula

De acordo com Weber e Morris, se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo. Assim, o coeficiente de difusão intrapartícula (k_i) pode ser definido pela equação 17 [170].

$$q_t = k_i \cdot t^{0,5} + C \quad \text{Eq. 17}$$

Onde q_t : quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida (mg g^{-1}) em um tempo t ; k_i : coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$); C : uma constante relacionada com a resistência à difusão (mg g^{-1}).

O valor de k_i pode ser obtido da inclinação e o valor de C da intersecção da curva do gráfico q_t versus $t^{0,5}$. Os valores de C dão uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de C maior será o efeito da camada limite.

Porém, esse modelo possui o inconveniente de não levar em consideração parâmetros importantes como porosidade e raio da partícula, além de não considerar o comportamento cinético nos tempos iniciais do processo, nas proximidades de $t=0$, pois a equação envolve $t^{0.5}$. Na prática, o processo não é simples, pois envolve vários segmentos de retas em que cada equação da reta corresponde a uma etapa de adsorção. O equilíbrio é alcançado quando a capacidade de adsorção não sofre mudanças com o passar do tempo e se observa uma linha horizontal.

O modelo de Webber e Morris sugere que se o primeiro segmento de reta (estágios iniciais de adsorção) possuir coeficiente linear igual a zero (ou seja, o segmento de reta corta a origem) então a difusão intraporo controla o processo de adsorção. Entretanto, se o coeficiente linear for diferente de zero então o processo que controla a adsorção pode ser uma difusão intrafilme cuja espessura é atribuída ao coeficiente linear em mg g^{-1} .

1.11 Biocarvão de pinha como adsorvente

Apesar do aumento exponencial da investigação dos biocarvões para produção de adsorventes e remoção de compostos do meio aquoso, apenas 17 artigos científicos contém os termos “pine cone”, “biochar” e “adsorption” no título ou resumo. Como abordado no capítulo de Prospecção bibliográfica, adsorção é constantemente associada ao biocarvão, onde o baixo número de artigos provavelmente está ligado ao baixo uso da biomassa de pinha como matéria-prima para produção do biocarvão atualmente.

Dentre os 17 artigos, o adsorvato mais utilizados são cátions de metais tóxicos, bem como compostos contendo nitrogênio e fosfatos que, em grandes quantidades, podem causar o processo de eutrofização em corpos d’água. Os corantes, HPAs e antibióticos também foram utilizados como compostos a serem removidos por biocarvões a base de biomassa de pinha. Estes usos refletem três dos principais usos do biocarvão, para remoção de metais tóxicos, nitrogênio e fósforo, e contaminantes orgânicos.

O biocarvão de pinha é modificado em 13 dos 17 artigos prospectados e quatro destes não realizaram modificações para adsorção de metais tóxicos em biocarvão de pinha. Observa-se que os principais agentes utilizados para modificação dos biocarvões são agentes ácidos, básicos e oxidantes, que visam degradar quimicamente a superfície da biomassa ou do biocarvão a fim de aumentar sua área superficial e volume de poro, características desejáveis em um adsorvente. Dois artigos realizaram a modificação de

biocarvão com argilominerais, onde o biocarvão de pinha foi modificado com Caulinita e Feldspato para adsorção de ivermectina.

Existe uma variação considerável nas condições da decomposição térmica para a produção do biocarvão de pinha, tanto no âmbito da temperatura final da decomposição quanto no tempo de residência da biomassa no processo. As temperaturas de produção do biocarvão dos artigos prospectados variaram entre 300 °C e 900 °C, onde nove destes produziram biocarvão com temperaturas de decomposição entre 500 °C e 600 °C; enquanto os tempos de residência variaram de uma a seis horas, onde sete artigos utilizaram a temperatura de residência de três a quatro horas. Todos os artigos focam o processo de pirólise e gaseificação para produção do biocarvão de pinha, sendo estes processos com maior destruição da biomassa e, apesar de serem produzidos biocarvões com uma maior área superficial e menor volume de poro, que tendem a gerar adsorventes com maior capacidade de adsorção, há um menor rendimento em massa de biocarvão e maior liberação de monóxido e dióxido de carbono.

O processo de torrefação da biomassa de pinha utilizado para produção de biocarvão, como utilizado neste projeto, não foi utilizada nos artigos prospectados e, até o momento da publicação, não foram encontrados em base de dados artigos que façam estudos adsorptivos em biocarvões com temperaturas menores que 300 °C com exceção dos estudos relacionados ao projeto desta tese já publicados. Os biocarvões produzidos em condições de decomposição térmica mais branda e produzindo um biocarvão com características diferentes aos produzidos em condições mais severas de degradação da biomassa, além de serem mais atrativos no ponto de vista ambiental pois possuem um rendimento maior em massa e não há a liberação de monóxido e dióxido de carbono no processo de decomposição térmica [173].

Tabela 1: Artigos da plataforma Periódicos CAPES que correlacionam os termos *pine cone*, *biochar* e *adsorption* de 2019 a 2023.

Adsorvato	Modificação	Decomp. térmica	Referência
Cu ⁺²	MnFe ₂ O ₄	550 °C, 4 h	[174]
NH ₄ ⁺	---	550 °C, 4 h	[174]
Pb ⁺² , Azul de Metileno	---	300 °C, 4 h	[175]
Metronidazol	---	500 – 900 °C, 3 h	[176]
Pb ⁺²	H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄	500 °C, 3 h	[177]
Sb ⁺⁵	FeCl ₃ , AlCl ₃	600 °C, 2 h	[178]
Ivermectina	Caulinita	300 °C, 6 h	[179]
Cu ⁺²	---	550 – 650 °C, 1 h	[180]
NH ₃	CO ₂	850 °C, 3 h	[181]
(PO ₄) ⁻³	MgCl ₂ , FeCl ₃	300 °C, 1 h	[182]
Matéria orgânica natural	Na Oh, ZnCl ₂	800 °C, 2 h	[183]
Ivermectina	Feldspato	300 °C, 6 h	[184]
Corante Vermelho Congo	KOH	600 °C, 1 h	[185]
F ⁻	FeCl ₃ , AlCl ₃	600 °C, 3 h	[186]
Bisfenol A, Solvent black 3	H ₂ SO ₄ , KOH, HNO ₃	350 – 750 °C, 2 h	[187]
Cd ⁺²	Na Oh, HNO ₃	350 – 400 °C, 1 h	[188]
Cr ⁺⁶	<i>Shewanella oneidensis</i>	600 °C, 2 h	[189]

2 Objetivos

2.1 Objetivo geral

Estudar a viabilidade do uso do biocarvão produzido a partir da biomassa de pinha torrefada e as misturas de biocarvão de pinha e argila caulinita tanto como matriz à geração de energia e como adsorvente para remoção de compostos do meio aquoso.

2.2 Objetivos específicos

Este projeto engloba o estudo do biocarvão de pinha em várias frentes:

- Avaliação da produção científica sobre o tema biocarvão, tanto no ponto de vista adsorptivo quanto no ponto de vista energético, procedendo análise bibliométrica e análise de termos e tendências.
- Estudo do processo de torrefação da biomassa de pinha bem como dos biocarvões formados no processo de decomposição térmica de 200 a 300 graus Celsius, tanto no âmbito energético quanto no âmbito adsorptivo.
- Estudo da mistura de biocarvão de pinha e argila caulinita como adsorvente utilizando o azul de metileno como sonda espectrofotométrica.
- Avaliação adsorptiva dos biocarvões de pinha modificados com ácido fosfórico bem como a mistura destes com o biocarvão sem modificação.

Capítulo I:

Biocarvão: uma prospecção científica

3.1 Resumo

Os biocarvões são materiais carbonáceos derivados de biomassa, geralmente resíduos vegetais ou animais e estes vem sendo estudados para a substituição do carvão mineral, que não é renovável, sustentável e provoca grandes impactos ao meio ambiente. O objetivo é realizar uma prospecção científica das publicações relacionadas ao biocarvão a partir de 2012. Para tanto, realizou-se levantamentos nas bases de dados Periodicos CAPES, Web of Science e Scopus, levando-se em consideração a data de publicação, a origem, as áreas do conhecimento e os termos dos artigos publicados em periódicos contidos nestas bases de dados. Como resultado observou-se um aumento significativo nos artigos com a palavra-chave biocarvão nos últimos dez anos com um crescimento constante na quantidade de publicações. A China foi o país de origem da maioria das publicações na área, onde um aumento recente nas publicações oriundas dos países do sul global sendo identificada. A área de pesquisa mais apontada nas publicações foi a de ciências ambientais, com as subáreas mais relevantes sendo as ciências do solo, tratamento de água e energia e combustível. Em levantamentos correlacionando biocarvão e adsorção e biocarvão e energia, observou-se que a adsorção possui uma maior quantidade de publicações e vem se tornando cada vez mais proeminente em países emergentes.

3.2 Introdução

O carvão mineral é um tipo de rocha sedimentar formada a partir de vegetais que foram soterrados em bacias pouco profundas [1] que, além de historicamente utilizado como recurso energético, o carvão também é bastante usado como adsorvente em vários processos, incluindo o tratamento de água.

No entanto, o carvão ativado tem algumas desvantagens, como alto custo, difícil regeneração e não ser renovável [3]. No Brasil, as principais reservas de carvão mineral do tipo betuminoso e sub-betuminoso no Brasil estão localizadas na região Sul, no flanco leste da Bacia do Paraná, ficando menos disponível e abundante no resto do país [4]. O carvão antracitoso pode ser utilizado em indústrias termoelétricas para a geração de energia, no entanto, esse material gera uma grande quantidade de cinzas que são pouco aproveitadas e, geralmente, estocadas ou destinadas a aterros sanitários [5].

A lavra do carvão mineral também causam impactos ambientais locais, como problemas de erosão e baixa permeabilidade da água no solo, e impacto gerado ao

ecossistema local [1]. Mas a principal consequência da atividade de mineração de carvão mineral é a drenagem ácida de mina, que diminui significativamente o pH do solo para valores inferiores a 3,0 em um período de apenas alguns meses, afetando o crescimento das plantas e inviabilizando o uso do solo [7].

Tendo em vista os problemas e impactos ambientais causados pelo carvão mineral em sua lavra, em seu uso como recurso não renovável e em seus problemas na disposição final após sua vida útil, a sua substituição por materiais que causam menos impactos ao meio ambiente vêm se tornando a tônica de várias pesquisas, focadas em produzir materiais substituintes nas principais áreas de utilização do carvão mineral, que são a remoção de compostos do meio aquoso e o aproveitamento energético.

Biocarvão é um material rico em carbono feito de biomassa produzida por decomposição térmica da matéria orgânica sob suprimento limitado de oxigênio em temperatura relativamente baixa. O biocarvão é produzido por meio de processo de torrefação ou pirólise, assim como a maioria dos carvões, ou sob gaseificação [60]. O interesse pelo biocarvão baseia-se principalmente em seus dois benefícios distintos: primeiro, a produção de biocarvão em si pode compensar a emissão de gases de efeito estufa, pois armazena carbono de forma estável impedindo a liberação de gases de efeito estufa na atmosfera a partir da degradação da biomassa [66,190]. O biocarvão é geralmente considerado como um combustível “carbono neutro”, pois a biomassa que é matéria-prima do biocarvão geralmente faz parte do ciclo biológico pois o dióxido de carbono produzido a partir da combustão da biomassa é consumido pelo cultivo de novas culturas, e são comumente utilizados como combustíveis sustentáveis que oferecem uma redução significativa nas emissões líquidas de carbono em comparação com os combustíveis fósseis.

Segundo, o biocarvão é um adsorvente eficaz, de baixo custo e ambientalmente amigável, o que está relacionado à sua área de superfície relativamente grande e seus grupos funcionais de superfície abundantes [67-69]. Há evidências crescentes de que o biocarvão obtido a partir de resíduos de plantas e animais pode adsorver efetivamente vários compostos de águas e águas residuais. Os biocarvões foram utilizados para remoção de íons Arsênio [91], Chumbo [92-94], Cádmio [95], Cobre [96], Cromo [91], Níquel [95], Prata [93], Urânio [97], bem como pesticidas [81]. O biocarvão também apresenta benefícios com seu uso no solo, como tamponamento de pH e proteção contra as variações de temperatura e umidade do ambiente, provendo um ambiente estável para a retenção microbiana, evitando sua lixiviação.

A prospecção realizada neste trabalho tem o objetivo analisar os artigos científicos publicados em três bases de dados diferentes: Periódicos CAPES, Web of Science e Scopus a fim de compreender as tendências das publicações sobre biocarvão nos periódicos.

3.3 Metodologia

3.3.1 Análise bibliométrica

Nessa pesquisa foram realizadas buscas de anterioridade em artigos científicos pesquisados em bases de dados até a data de 11 de maio de 2023. Foram pesquisados apenas os artigos científicos revisados por pares, excetuando revisões, nas bases de dados Web of Science, Scopus e na Periódicos CAPES em três períodos diferentes: 2012-2023, 2017-2023 e 2020-2023, a fim de avaliar as tendências das pesquisas científicas conforme há a passagem do tempo. Foram realizadas buscas com a palavra-chave *biochar* para obter um parâmetro geral e, a partir desse parâmetro foram realizados levantamentos com as palavras-chave *biochar AND adsorption* e *biochar AND energy*.

Foram levantados dados de quantidade de artigos, bem como as áreas do conhecimento, país/região dos pesquisadores e revistas nas quais os artigos foram publicados. A partir da base de dados Scopus também foi obtida os principais órgãos de fomento nesse período e a partir da base de dados Web of science, foram obtidos dados mais detalhados das áreas do conhecimento dos artigos.

3.3.2 Análise de termos e tendências

Utilizando-se o software VOSViewer 1.6.8, realizou-se uma análise de correlação de termos nos artigos levantados na base de dados Web of Science. Os artigos publicados com as palavras-chave *biochar AND adsorption* e *biochar AND energy* entre 2020 e 11 de maio de 2023 foram exportados para análise de termos, onde os cinco mil principais artigos de cada palavra-chave foram baixados.

Nos artigos levantados buscou-se os termos com mais de vinte ocorrências em cada artigo onde, após seleção dos termos com correlação com os assuntos pesquisados, foram atribuídos um peso de relevância de acordo com a quantidade de vezes que o termo ocorre em artigos e a quantidade de artigos na qual o termo ocorre.

Após a atribuição de pesos, os termos foram dispostos gráficos de redes e em gráfico de densidade para análise.

3.4 Resultados e discussão

3.4.1 Biochar

Na figura 7 observa-se a quantidade de artigos produzidos em cada base de dados com relação ao seu ano de publicação e, neste gráfico, é possível observar o grande crescimento no interesse da comunidade científica no biocarvão e em suas propriedades. Até o ano de 2011 o número de artigos científicos publicados era de 476 na base de dados Periódicos CAPES, 257 na Scopus e 235 na Web of Science; no entanto, entre os anos de 2012 e 2014, houve um aumento anual no número de artigos publicados de 49 a 73% no Periódicos CAPES, de 49 a 81% no Web of Science e de 41 a 93% na Scopus. Nos anos seguintes até o ano de 2022 foram registrados aumentos entre 21 e 54% no número de artigos publicados.

Esse crescimento na investigação sobre o biocarvão está ligada ao carvão mineral e a seu uso. Até o século XX, o carvão mineral foi amplamente utilizado como combustível para produção de energia e calor incluindo indústrias termoelétricas, bem como adsorvente em vários processos, incluindo o tratamento de água. No entanto, o carvão ativado tem algumas desvantagens, como alto custo, difícil regeneração e não ser renovável [3]. A queima do carvão mineral gera uma grande quantidade de cinzas que são pouco aproveitadas e, geralmente, estocadas ou destinadas a aterros sanitários, além de causar o aumento na quantidade de gás CO₂ na atmosfera [5].

O uso do biocarvão pode auxiliar na mitigação desses problemas. Tanto a queima de biomassa para a produção de biocarvão e a queima posterior do biocarvão para produção de energia, onde a liberação de gás carbônico na atmosfera é compensada pelo sequestro de carbono das plantas que originaram a matéria-prima do biocarvão, além de ser um combustível renovável. Os biocarvões, devido ao potencial de sua aplicação no solo, bem como um fixador de carbono para beneficiar o meio ambiente [191]. Quando é adicionado aos solos, o biocarvão pode aumentar a quantidade os nutrientes do solo e a capacidade de retenção de água, melhorando a fertilidade do solo e aumentando a produtividade agrícola. Os biocarvões também possuem propriedades adsortivas interessantes, como grande área superficial, estrutura porosa estável e grupos funcionais em sua superfície.

Apesar do biocarvão ser consideravelmente conhecido desde o início do século XX, houve o crescimento no interesse em diminuir as emissões de CO₂ na atmosfera e,

por consequência, na substituição do carvão mineral pelo biocarvão, provocando o aumento no número de artigos publicados sobre o assunto.

A base de dados da Periódicos CAPES é uma coletânea de artigos de outras bases de dados, fez-se um levantamento da quantidade de artigos com o termo biocarvão em cada base de dados que estão cobertos pelo Periódicos CAPES, onde os dados estão na tabela 2. Observa-se que as bases de dados que contém mais artigos são a Scopus, a Web of Science e a PubMed.

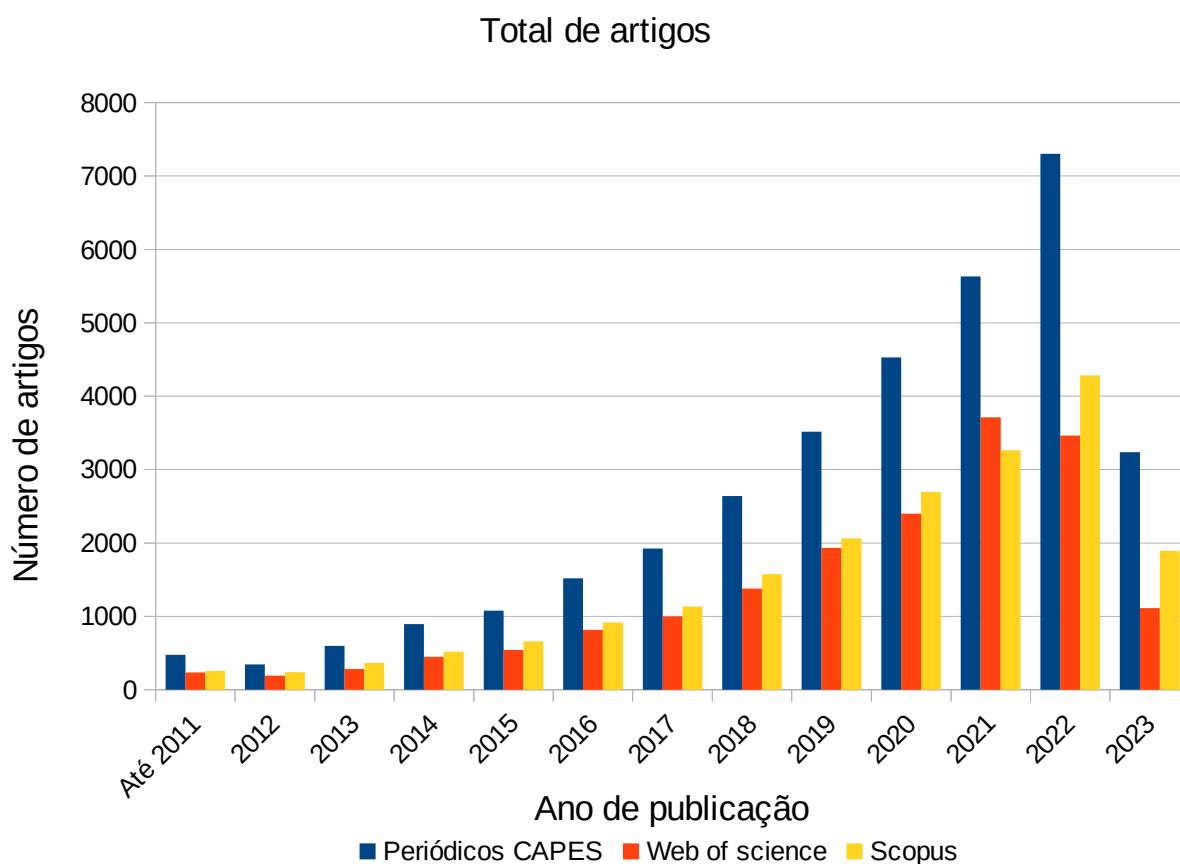


Figura 7: Número de artigos levantados com a palavra-chave biochar nas três bases de dados pesquisadas.

No entanto, foi observado também que a quantidade de artigos da Scopus e da Web of Science é menor do que os artigos contidos nas bases de dados em si, havendo uma discrepância no número de artigos. Isto em conjunto com o fato de um mesmo artigo poder estar em mais de uma base de dados e aparecer várias vezes nos mecanismos de busca, a base de dados Periódicos CAPES não foi utilizada nos demais levantamentos, como evidenciado na tabela 3.

Tabela 2: Artigos levantados na Periódicos CAPES por base de dados.

Bases de dados	2012-2023	2017-2023	2020-2023
Elsevier ScienceDirect Journals (Scopus)	16120	14313	10651
Science Citation Index Expanded (Web Of Science)	13467	10316	4380
PubMed	8717	7478	4918
DOAJ – Directory of Open Access Journals	7390	6792	5314
SpringerLink Journals	4496	3908	2792
PubMed Central	2202	2031	1601
Wiley Journals	1678	1160	713

Tabela 3: Quantidade de artigos levantados nas bases de dados com a palavra-chave *biochar*.

	Periódicos CAPES	Web of science	Scopus
2012-2023	33682	19513	19869
2017-2023	28773	16997	16911
2020-2023	20695	12689	12136

No que se refere a produção científica de cada país/região, figura 8, observa-se que a China é o país com maior produção de artigos científicos tendo *biochar* como palavra-chave nos últimos dez anos, tendo 10171 publicações na Scopus e 8001 publicações na Scopus. No entanto, quando observa-se a produção de artigos por biênio desde 2012 até este ano na base de dados Web of Science (figura 9), nota-se que até 2012-13, os Estados Unidos detinha a maior produção de artigos científicos sobre o tema, havendo um crescimento na quantidade dos artigos chineses na década passada até o biênio 2022-23 com a china produzindo cerca de 60% dos artigos sobre biocarvão.

A China é o país que mais emite CO₂ no mundo, muito devido a grande dependência de combustíveis fósseis (como petróleo e carvão mineral) para a produção de energia onde até a década de 2010 quase 90% da energia produzida no país tinha como base o processamento de combustíveis fósseis, sendo deste 70% em carvão [192]. No entanto, desde 2014 os governos da China e dos Estados Unidos, os dois países que mais emitem CO₂ no mundo, vem atuando conjuntamente e fechando acordos para redução de emissões, culminando com ambos assinando conjuntamente o acordo de Paris em 2016, que prevê a diminuição dos dois países em 18% até 2025 [193].

Desde então a China vem investindo maciçamente em ciência e tecnologia mais verde e sustentável, incluindo a produção científica sobre o biocarvão. Desde 2017, sete das dez agências de fomento mais destacadas nos artigos científicos com a palavra-chave *biochar* são chinesas: o Programa de Desenvolvimento e Pesquisa da China, o Fundo de Pesquisas Fundamentais para as Universidades Centrais da China, a Fundação de Pós-Doutorado em Ciências da China, a Academia de Ciências da China, o Programa Nacional de Pesquisa Básica da China, e o Conselho Escolar Chinês. Dentre as dez maiores agências de fomento da área, apenas a Fundação Nacional de Pesquisa da República da Coreia, e os brasileiros Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES) não são chineses.

Tendências similares vêm sendo observadas em outros países fora do norte global com grande consumo de recursos não renováveis. Até 2012, os países que mais produziam artigos com o biocarvão como tema eram Estados Unidos, China, Alemanha, Austrália e Espanha, respectivamente. No

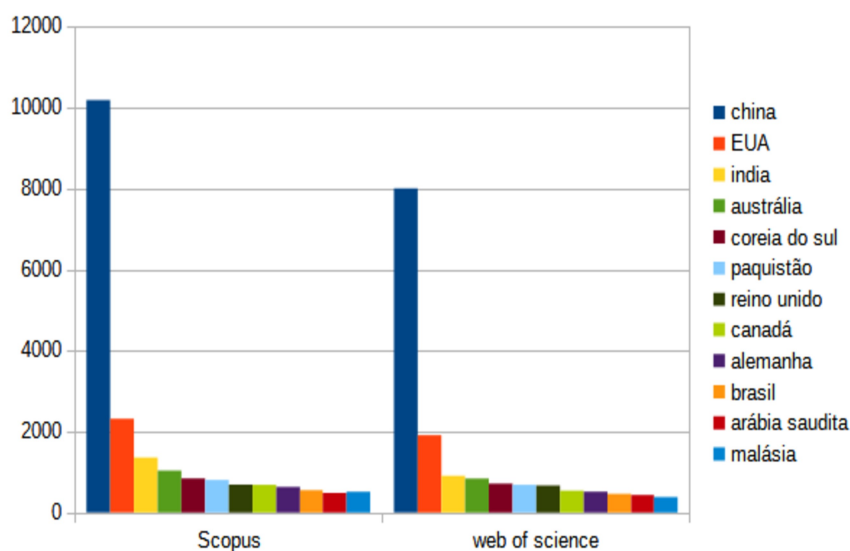


Figura 8: Número de artigos publicados por país/região. Fonte: autor.

entanto, com o crescimento das políticas de redução nas emissões e do uso de recursos não renováveis, países como Índia, Paquistão, Egito e Arábia Saudita passaram a figurar entre os dez maiores produtores de artigos científicos sobre biocarvão, com tendência de crescimento e superando países como Espanha, Alemanha e Canadá. Nesse contexto, o crescimento dos artigos científicos sobre biocarvão no Brasil vem se mantendo estável desde 2012, figurando entre os doze países com maior produção de artigos científicos no tema.

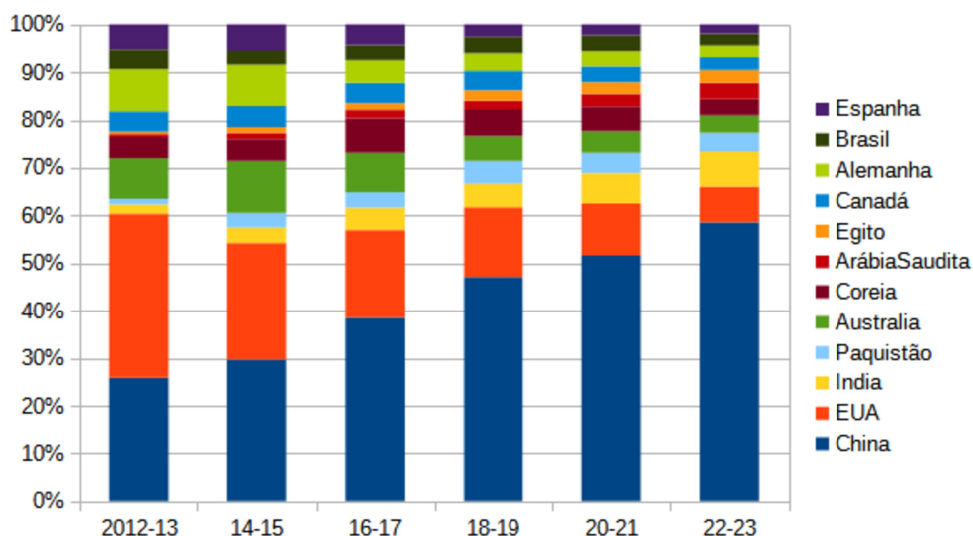


Figura 9: Porcentagens de artigos publicados por país/região na base de dados Scopus. Fonte: autor.

Em questão da área do conhecimento, figuras 10 e 11, a Scopus e a Web Of Science possuem categorias diferentes para classificação das áreas do conhecimento dos artigos, mas as duas bases de dados possuem duas grandes semelhanças.

Primeiramente, em ambas as bases de dados não houve grandes mudanças nas áreas do conhecimento nas quais os artigos foram classificados, com as áreas e suas quantidades permanecendo consideravelmente estáveis. Além disso, em ambas as áreas presente na maior quantidade de artigos foi a de ciências ambientais, estando presente entre 32 e 34% Nas duas bases de dados e nos três intervalos de tempo levantados, evidenciando o caráter ambiental que a maioria das pesquisas e publicações sobre biocarvão têm.

Esse caráter ambiental também é evidenciado pela presença de outras áreas como a de ciências da Terra na base de dados Scopus e pelas áreas de Engenharia ambiental, Ciência dos solos, Ciência e Tecnologia verde e sustentável e Recursos hídricos na plataforma Web of Science, sendo a área de Engenharia ambiental a segunda mais relevante no tema de biocarvões nesta plataforma. O tema Energia também aparece nas duas bases de dados, sendo a quarta mais citada na Web of Science e a quinta na Scopus.

Observa-se uma grande presença da química como área do conhecimento sobre o tema. Química e Engenharia química são a terceira e quarta áreas do conhecimento mais correlacionadas com biocarvão na base Scopus, onde a Engenharia química também

aparece como terceira maior área na Web of Science. A base de dados Scopus também tem Ciência dos materiais e Bioquímica, genética e biologia molecular como áreas relevantes.

No entanto, apesar de a química ser a principal ciência citada nas áreas do conhecimento é possível observar interdisciplinaridade e multidisciplinaridade com outras ciências, como a biologia e a agronomia em ambas as bases, a Medicina na Scopus e a Química multidisciplinar na Web of Science.

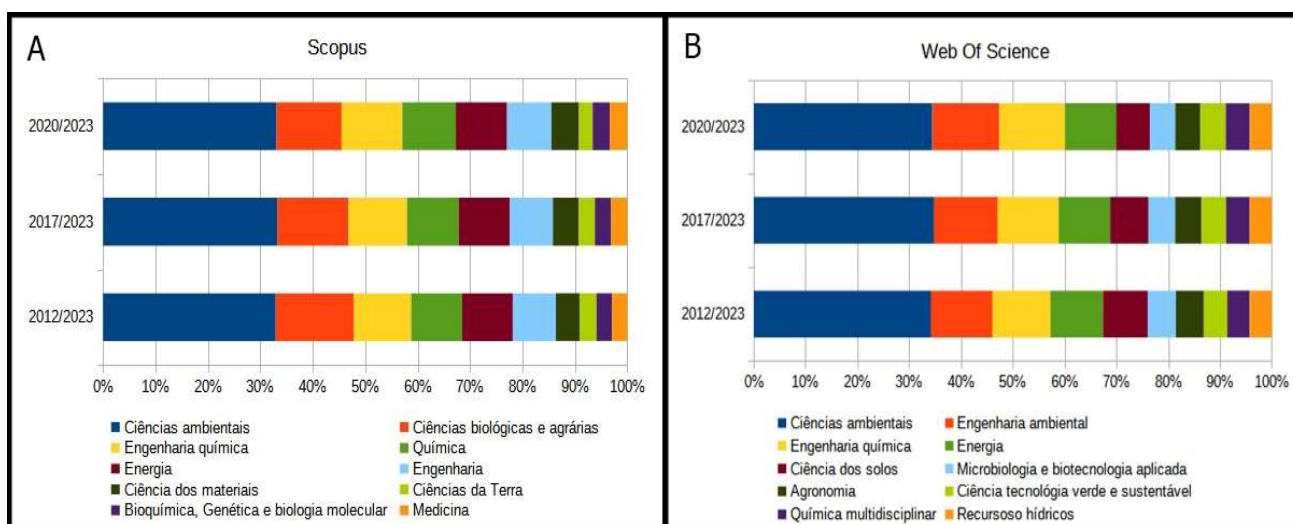


Figura 10: Porcentagem dos arquivos levantados por área do conhecimento nas bases de dados A) Scopus e B) Web Of Science. Fonte: autor.

A base de dados Web of science também tem um sistema de tópicos citados no qual as palavras-chave são catalogadas e classificadas em meso e micro. Os tópicos da Web of Science ajudam a evidenciar quais os assuntos e tipos de pesquisa é mais realizado por parte dos artigos publicados na base de dados.

Os dez principais tópicos meso e micro nos três períodos de tempo levantados estão na tabela 4 A-B. Nos tópicos meso, é possível observar que as ciências do solo, tratamento de águas, energia e combustíveis e bioengenharia são os quatro tópicos com maior número de artigos, representando cerca de 83% dos artigos publicados nos três períodos. No que se refere aos tópicos micro, o biocarvão tem um tópico próprio que é o mais citado nos artigos, excetuando este observa-se que adsorção, gaseificação e eletrocoagulação são os tópicos mais citados.

Assim sendo, a maioria dos artigos envolvendo biocarvão na Web of Science envolvem principalmente adsorção (tanto no âmbito da ciência do solo quanto no tratamento de águas), energia e gaseificação, bem como eletrocoagulação

(principalmente no âmbito do tratamento de águas) e a bioengenharia de produção e uso dos biocarvões.

Tabela 4A: Artigos levantados na Web of Science por tópicos citados Meso.

Meso Citation Topics						
Tópico	2012-23		2017-23		2020-23	
	Qtde	%	Qtde.	%	Qtde.	%
Soil Science	8375	55,7	7036	53,7	5047	54,0
Water Treatment	2845	18,9	2625	20,0	1814	19,4
Energy & Fuels	727	4,8	623	4,8	441	4,7
Bioengineering	632	4,2	592	4,5	441	4,7
Contamination & Phytoremediation	494	3,3	453	3,5	287	3,1
Herbicides, Pesticides & Ground Poisoning	190	1,3	158	1,2	117	1,3
Electrochemistry	170	1,1	153	1,2	116	1,2
Catalysts	159	1,1	141	1,1	109	1,2
Photocatalysts	119	0,8	115	0,9	82	0,9
Paper & Wood Materials Science	110	0,7	92	0,7	66	0,7
Mineral & Metal Processing	73	0,5	65	0,5	50	0,5

Tabela 4B: Artigos levantados na Web of Science por tópicos citados Minor.

Minor Citation Topics						
Tópico	2012-23		2017-23		2020-23	
	Qtde.	%	Qtde.	%	Qtde.	%
Biochar	7879	52,4	6597	50,4	4738	50,7
Adsorption	2026	13,5	1825	13,9	1147	12,3
Gasification	678	4,5	579	4,4	378	4,0
Electrocoagulation	602	4,0	593	4,5	511	5,5
Anaerobic Digestion	283	1,9	269	2,1	213	2,3
Composting	271	1,8	245	1,9	186	2,0
Heavy Metals	248	1,6	220	1,7	125	1,3
Hydrodechlorination	204	1,4	194	1,5	146	1,6
Arsenic	166	1,1	158	1,2	111	1,2
Supercapacitor	117	0,8	103	0,8	77	0,8
Photocatalysis	113	0,8	109	0,8	78	0,8

A partir dos dados de tópicos citados, foram levantados também os dados de artigos científicos contendo os termos de adsorção e biocarvão, bem como o de energia e biocarvão.

3.4.2 Biochar AND adsorption e Biochar AND energy

Na tabela 5 estão o número de artigos levantados nas bases de dados Web of Science e Scopus para cada um dos termos, e no gráfico apresentado na figura 11 está a quantidade de artigos publicados por ano nas duas bases de dados levantadas para os termos *biochar AND adsorption* e *biochar AND energy*. Em comparação com os levantamentos utilizando apenas o termo biocarvão, observamos um crescimento similar nos três levantamentos, com grande crescimento na publicação de artigos entre 2012 e 2014, tendo um crescimento constante nos anos seguintes.

Observa-se que a associação com adsorção apresenta mais artigos publicados quando comparada com a associação entre biocarvão e energia em ambas as bases de dados, onde o total de artigos publicados associando biocarvão e adsorção foi de 9827 na Web of Science e 8185 na Scopus, enquanto a associação entre biocarvão e energia mostrou 7445 artigos publicados na Web of Science e 4281 na Scopus. Este resultado está em concordância com os dados observados nos tópicos citados da Web of Science (tabela 2) onde o tópico micro “adsorption” e o meso “water treatment”, fortemente associado a adsorção quando se trata de biocarvões, estão ligados a uma maior quantidade de artigos do que os termos “energy & fuels” e “gaseification”, fortemente associados com a produção de energia.

No entanto, no início da década de 2010 a situação era a inversa, onde os artigos correlacionando biocarvão e energia eram mais publicados em comparação com a correlação entre biocarvão e adsorção. A adsorção passou a ter um maior espaço na publicação de artigos a partir dos anos de 2013 e 2014 para Scopus e Web of Science, respectivamente.

Tabela 5: Artigos levantados nas bases de dados por combinação de palavras-chave.

	Artigos publicados
<i>Biochar AND adsorption-WoS</i>	9827
<i>Biochar AND energy-WoS</i>	7445
<i>Biochar AND adsorption-Sco</i>	8185
<i>Biochar AND energy-Sco</i>	4281

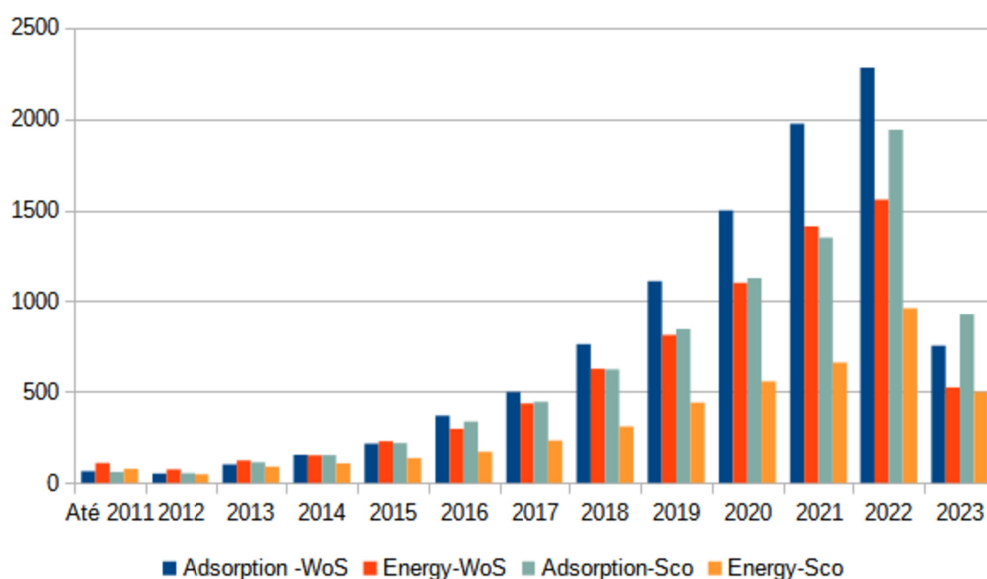


Figura 11: Artigos levantados por ano de publicação nas bases de dados por combinação de palavras-chave. Fonte: autor.

Na quantidade de artigos por país, figura 12, a China é o país com o maior número de publicações entre 2012 e 2023 nas duas bases de dados e nas buscas com as duas palavras-chave. O país tem uma maior quantidade de artigos publicados com as palavras-chave *biochar AND adsorption*, na qual tem 56,9 e 58,2% dos artigos publicados na Web of Science e na Scopus, respectivamente; do que a quantidade de artigos levantados com as palavras-chave *biochar AND energy*, possuindo 21,7 e 39,5% dos artigos publicados na Web of Science e na Scopus, respectivamente. Seguido da China, os países que mais publicaram foram os Estados Unidos, a Índia, a República da Coreia e a Austrália.

O Brasil tem sua maior força de publicação com as palavras-chave *biochar AND adsorption*, onde é o sexto país com mais publicações na Web of Science e o décimo país com mais publicações na Scopus. A quantidade de publicações brasileiras levantadas com as palavras-chave *biochar AND energy* é menor, com o país sendo o 12º e 13º com maior número de publicações na Scopus e na Web of Science, respectivamente.

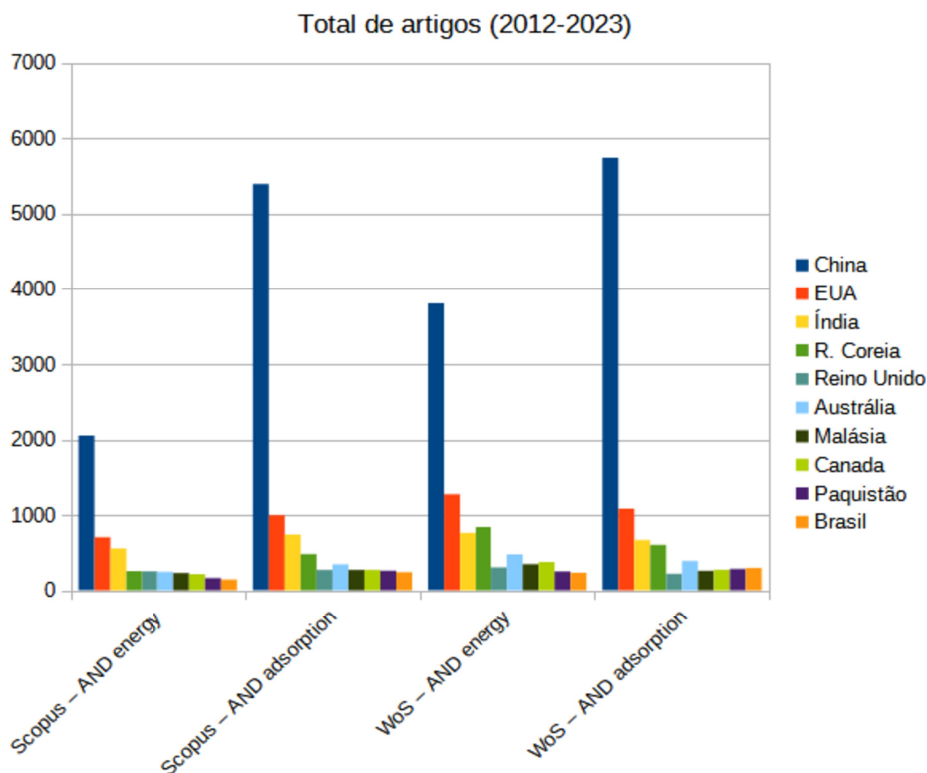


Figura 12: Número de artigos publicados por país/região nas bases de dados por combinação de palavras-chave. Fonte: autor.

Na produção de artigos por triênio desde 2012 até este ano na base de dados Scopus, observa-se que a China possuía a maioria dos artigos publicados correlacionando biocarvão e adsorção desde o primeiro triênio levantado, entre 2012 e 2014, enquanto a maioria dos artigos publicados correlacionando biocarvão e energia era dos Estados Unidos nesse triênio e passou a ser da China a partir do segundo triênio pesquisado, entre 2015 e 2017. No último triênio, cerca de 45% dos artigos com correlação de biocarvão e energia e mais de 60% dos artigos correlacionando biocarvão e adsorção são chineses.

Analisando o mesmo gráfico excetuando a produção chinesa, pode-se observar uma tendência similar ao observado no levantamento apenas com a palavra-chave *biochar* (figuras 13 b 14 b), onde as pesquisas nos países do sul global vêm se voltando cada vez mais para os temas e equivalendo seu volume de publicações a países mais desenvolvidos. Esse crescimento pode ser mais notado no levantamento com as palavras-chave *biochar AND adsorption*, onde nota-se uma tendência crescimento por parte dos artigos oriundos da Índia (que superaram em número os artigos dos Estados

Unidos no triênio entre 2021-2023), Brasil, Paquistão e Arábia Saudita e um decréscimo por parte de países desenvolvidos como Canadá, Austrália, Alemanha e Espanha. No levantamento correlacionando biocarvão e energia, observa-se um crescimento no volume de publicações por parte da Índia, Malásia e Paquistão, e uma diminuição por parte dos Estados Unidos, Reino Unido, Austrália, Canadá e Alemanha.

Essa maior tendência de publicação em artigos correlacionando biocarvão e adsorção por parte de países do sul global pode estar relacionado aos usos das características adsorptivas do biocarvão que, geralmente, estão ligados a remoção de contaminantes do meio aquoso e a sua utilização no solo para melhora no rendimento das plantações, áreas de maior interesse em países do sul global do que em países em desenvolvimento que, em sua maioria, possuem uma maior cobertura em sistemas de tratamento de água e menor dependência da produção e exportação agrária.

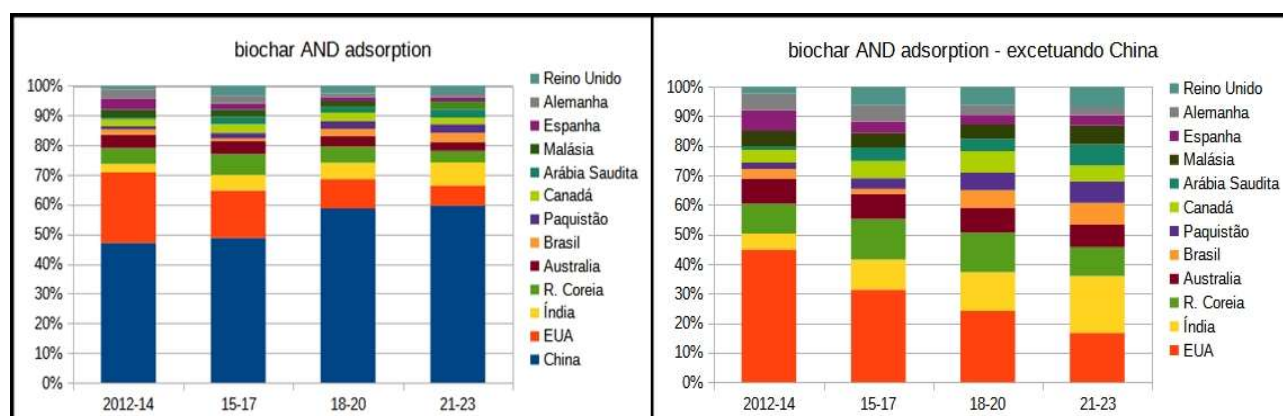


Figura 13: Porcentagem de artigos levantados na base de dados Scopus com as palavras-chave biochar AND adsorption por país/região A) incluindo os artigos publicados na China e B) excetuando os artigos de origem chinesa. Fonte: autor.

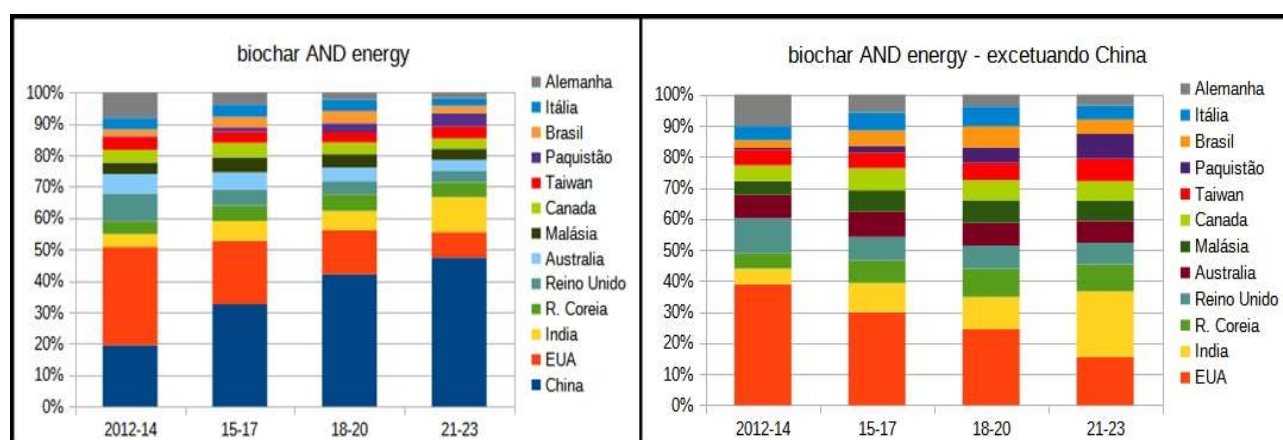


Figura 14: Porcentagem de artigos levantados na base de dados Web of Science com as palavras-chave biochar AND energy por país/região A) incluindo os artigos publicados na China e B) excetuando os artigos chineses. Fonte: autor).

3.4.3 Análise de termos e tendências

3.4.3.1 *Biochar AND adsorption*

Na análise de termos dos artigos relacionados ao levantamento com as palavras-chave *biochar AND adsorption* em artigos publicados na base de dados Web of Science de 2012 a 2023, foram identificados 786 termos que satisfaziam a condição de repetição em artigos e, após uma seleção manual de correlação dos termos com as palavras-chave, esse número foi reduzido para 129 termos. Esses termos foram organizados em um gráfico de redes e em gráfico de densidade, figuras 15 e 16, respectivamente, nas quais quanto maior o círculo do termo no gráfico de redes ou mais claro o termo no gráfico de densidade maior a relevância deste nos artigos científicos, ou seja, maior a ocorrência do termo nos artigos científicos e/ou o termo tem a ocorrência de vinte vezes em mais artigos publicados.

Dentro desses termos, foram encontrados cinco conjuntos de termos que correlacionam entre si, onde cada um destes recebeu uma cor no gráfico de redes: o conjunto ligado a características de adsorção (em verde), o conjunto ligado principalmente a solos (em vermelho), o conjunto relacionado a metais pesados (em lilás), o conjunto ligado a características do biocarvão ou a interação deste com outros compostos (em azul) e um conjunto ligado principalmente a nutrientes, como nitratos e fosfatos (em amarelo).

Por meio do gráfico de redes, pode-se observar as ligações que um conjunto de termos tem com os outros conjuntos. Observa-se que os conjuntos relacionados a características de adsorção e a solos (em verde e vermelho, respectivamente) possuem ligações com todos os outros conjuntos, onde os outros três conjuntos tem ligações principalmente com a adsorção e a solos. Isto evidencia que as características de adsorção e os solos e seus termos correlacionados possuem as maiores relevâncias nos artigos científicos publicados.

Em relação ao gráfico de densidade, é possível verificar quais os termos que tem maior relevância dentro de cada conjuntos. No conjunto de características adsorptivas, os termos “model”, “kinetic”, “langmuir”, “isotherm”, “isotherm model” e termos similares possuem grande relevância, pois a grande maioria dos artigos que tem adsorção como tema aborda isotermas de adsorção e/ou a cinética de adsorção, fazendo com que os termos ligados a estes sejam mais relevantes; além destes, os termos “dye” e “methylene” também possuem bastante relevância. No conjunto de solos, além do próprio termo “soil”

enquanto no caso da energia esta majoritariamente não é o foco principal das publicações.

Identifica-se que os conjuntos da biomassa (em vermelho), de sequestro e armazenamento de carbono (em azul) e da produção e geração de energia (em roxo) possuem bastante conexões entre si. O conjunto dos termos relacionados à digestão anaeróbica possui menos conexões, tendo conexão principalmente com os termos “biomass”, “feedstock” e “reactor” do conjunto relacionado a biomassa e dos termos “biochar application”, “management” e “emission” no conjunto relacionado a armazenamento e sequestro de carbono.

Em relação a relevância dos termos apontada no gráfico de densidade, “biomass” é o termo com maior relevância nos artigos levantados. Além deste “bio oil”, “activation energy”, “reactor”, “feedstock”, “gas”, também possui bastante destaque no conjunto de termos referentes a biomassa. Nos outros conjuntos “syngas” e “synthesis” no conjunto de produção e geração de energia; “biochar production”, “emission”, “sustainability” e “management” no conjunto de sequestro de carbono; e “anaerobic digestion”, “bacterium” e “organic matter” no conjunto da digestão anaeróbica são os termos mais relevantes.

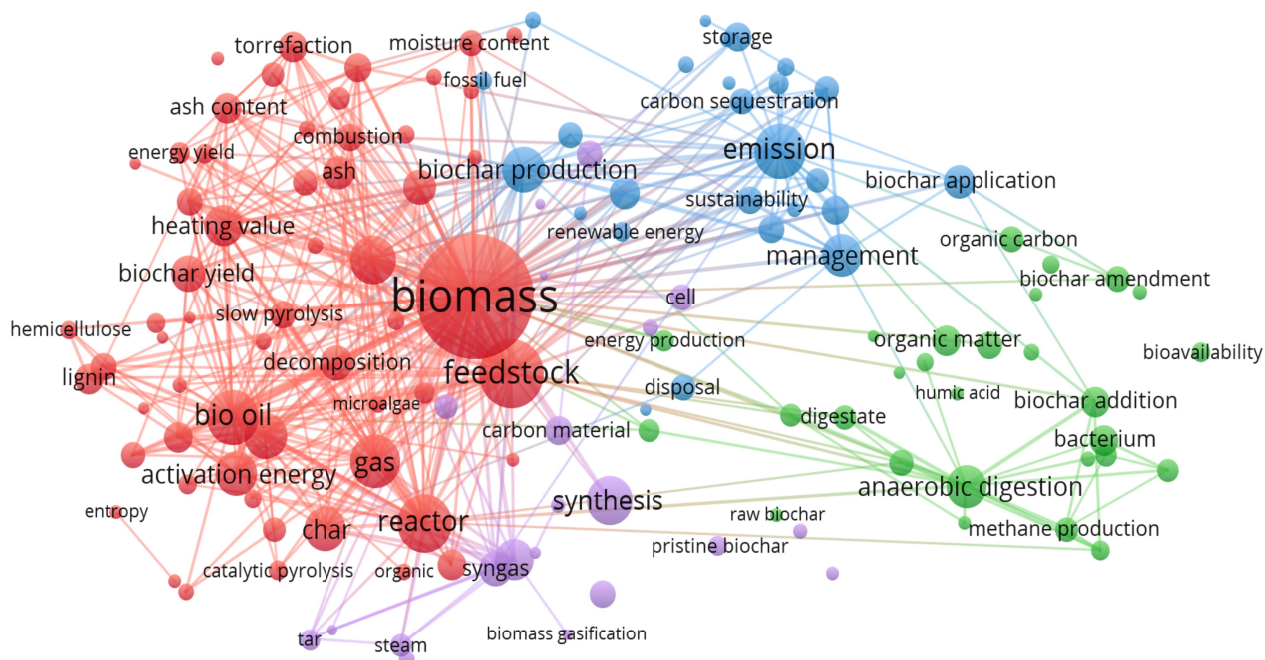


Figura 17: Gráfico de redes dos termos selecionados dos artigos levantados pelas palavras-chave biochar AND energy.

Capítulo 2:

Biochar from Pine cone (strobilus of *Pinus elliottii*) by torrefaction process: evaluation of the adsorptive and energy capacity

4.1 Abstract

Using biomass residues of any nature has gained more and more importance over time. In this work, the adsorptive and energetic capacity of biochar produced from a dry pine cone or strobilus residues of *Pinus elliottii* by torrefaction in the range of 200 and 300 °C was evaluated. Raw strobilus pellets (P0) and their biochars (P200 to P300) were produced by two distinct routes of obtaining and then assessed for integrity in the water, thermal stability by TG/DTG and DTA, and composition by proximate, ultimate analysis, and ATR-FTIR spectra. As for energy use, the HHV ranged from 18.5 to 22.3 MJ kg⁻¹ from P0 to P300. In addition, other energy parameters such as mass and energy yields (MY and EY), enhancement factor (EF), energy-mass co-benefit index (EMCI), severity factor (SF), and torrefaction severity index (TSI) were evaluated. The reduction of MY from P200 to P260 was 14.4%, while for EY, it was 9.2%. About P300, the decline was 34.6 and 25.3% for MY and EY, respectively. Adsorption isotherms showed favorable interaction between methylene blue (MB) and biochars, with the best values for biochars being P220 to P260. All adsorption isotherms are L-Type, indicating physical adsorption in low-porosity solids that tend to form multilayers. However, with the increase in torrefaction temperature, there was a decrease in functional groups on the biochar surface, increasing its hydrophobicity and decreasing the adsorption capacity of MB. To better elucidate the adsorptive process of biochars, isothermal models such as Langmuir, Freundlich, DRK, and Temkin were applied and evaluated. Results indicated P260 with better use as an adsorbent and subsequent energy use.

Keywords: Biochar, Pine cone, Adsorptive capacity, Energy Capacity, isothermal models

4.2 Introduction

Pine trees, *Pinus elliottii* species, occur naturally in North America. However, they had the cultivation introduced in reforestation and leisure areas in Brazil's South and Southeast regions [25,194] over 100 years ago. *Pinus elliottii*, tree 15 to 30 meters high, presents leaves similar to needles, in pairs or threes per issue, clustered at the ends of twigs. They do not have fruits, but female strobilus (cones, pine cone) terminals, stalked, ovoid-tapered or narrowed, deciduous, brown, scaly ending in strong apex, spicy, and gray. The cone or strobilus weighs an average of 46.6 g, with dimensions of 12.5 cm x 4.5 cm, with an average production of 10 grams of seeds. Strobilus is part of the reproductive

system of pines; however, after their useful life, these dry up and fall from the trees. After drying, the strobilus can be used as decoration and fuel for burning in fireplaces. Still, these uses do not support the entire production of pine cones, and these end up being discarded, becoming a by-product. The biomass produced from strobilus, composed mainly of lignocellulosic material, has been used in biochar production because it is an abundant material with no defined use and low added value [195].

Torrefaction is one of the thermal conversion processes of biomass into biochar. It is performed at a milder temperature, between 200 °C and 300 °C, at atmospheric pressure and with oxygen restriction (between 0 and 21%) [32]. This process removes moisture and more volatile compounds, such as oils, resins, and extractives, and promotes partial degradation of lignocellulosic compounds in the biomass [23]. The torrefaction temperature directly interferes with the composition of the produced biochar. At higher torrefaction temperatures, the degradation process decreases the number of functional groups present, releasing a more significant amount of oxygen and hydrogen from the biomass and giving rise to a biochar with a smaller amount of functional groups, more hydrophobic and with a higher carbon concentration [32,49,196]. The torrefaction temperature, heating rate, and residence time are crucial for producing biochar with the desired characteristics [40,197-199], e.g., the greater hydrophobicity and amount of carbon are helpful for energy production; however, a minor temperature results in biochar with a more significant amount of functional groups and a higher biochar yield in mass, which are advantageous for its use as an adsorbent.

Furthermore, biochar is a solid material, usually of low density and rich in carbon, with a stable porous structure and can be produced using simple techniques and low-cost materials [32,49]. Due to these characteristics, biochars have been used in several areas that are sensitive to environmental problems on a global scale [200]. Another use of biochar is in the soil to improve the fertility and productivity of crops. It helps to retain moisture and nutrients in the ground for extended periods. Furthermore, it can suffer modification to promote the slower and more controlled release of compounds in the soil as fertilizers, herbicides, and pesticides, extending their period of action in plantations [201-203]. Biochar can also be used to produce clean energy through its combustion in thermoelectric plants in partial or complete replacement of fossil fuels [200].

However, the primary source of study is as an adsorbent in removing pollutants from the aqueous medium [213,217]. Biochars are an efficient and low-cost option as

adsorbents, as they have a relatively large surface area, stable pore structure, and functional groups on their surface. Moreover, it makes adsorption on biochar occur not only by electrostatic interaction and intraparticle diffusion but also by hydrogen bonds and π - π interaction in the functional groups on the biochar surface. It helps in the pollutants' adsorption and removal from the aqueous medium. For example, biochar (activated or not) from strobilus produced by slow-pyrolysis in temperatures above 350 °C was recently studied for the adsorption of dyes [3,30-31,189,204] and also metals such as lead, copper, chromium, zinc, and nickel [3,29,181,201,204].

This work aims to produce and evaluate pine cone (*pinus eliottii*) biochar by torrefaction process (temperature between 200 - 300 °C) in the form of water-resistant pellets for potential use as adsorbents in wastewater and later as an energy resource. For this purpose, its physicochemical characteristics will be evaluated, in addition to its potential as an adsorbent of organic compounds and as an energy resource. Despite the lower production cost of biochar by torrefaction process, more specifically, that of the pine cone has been little explored in its use as an adsorbent.

4.3 Materials and methods

4.3.1 Collection and preparation of pine cone (or strobilus) samples

Pine cone (or strobilus) samples from the species *Pinus eliottii* were collected in Botanical Garden Park (21°45'12.4"S 48°10'58.4"W) located in the Araraquara city - São Paulo State - Brazil.

The samples were initially washed with deionized water to remove dust or soil residues and air-dried at room temperature. After drying, they were ground in a rural knife mill (JF 5D), sieved through a laboratory test sieve with a 60 mesh opening (A Bronzinox Ltda, Brazil), and reserved for preparing pellets and biochars.

4.3.2 Preparation of pellets and conversion to biochar

Using the hydraulic press machine from Skay, pellets of raw strobilus (raw pine cones - P0) samples, with an average mass of 11.8 ± 0.3 g, and medium sizes 10 mm x 4 mm (Φ x L), applying pressure of 4 tons were prepared. The biochar made in this work consisted of subjecting the pellets to slow pyrolysis (since it presents the highest yield in

solids) in a muffle furnace (EDG—EDGCON 5P, FV-2-EDG equipment, and Controls Inc.) using an atmosphere free of oxygen. Pellets were then heated at a rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ to 200, 220, 240, 260, 280, and $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ with a subsequent residence time of 60 min. After torrefaction, the pellets were washed by immersion in deionized water. The washing process was repeated until the washing liquid became colorless. After washing, the pellets were dried in an oven at $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 48 hours and placed in a desiccator until use for analysis. Pellets of biochars obtained were then classified as P200, P220, P240, P260, P280, and P300. A second route was also evaluated, obtaining biochar from P200 to P300 and then producing pellets.

4.3.3 Characterization of Biochars

4.3.3.1 Stability test of pellets in water

The visual integrity test of the pellets in the aqueous medium and over time was verified to evaluate their use as an adsorbent in water treatment. Thus, two pellets of each produced biochar sample were previously washed and added to beakers with deionized water and kept from 11 to 15 days with occasional agitation. In this test, the behavior of biochar was compared in terms of the order in which the pellets were produced. In the first route, the biomass was molded into pellets and torrefied at temperatures ranging from 200 to $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, with a residence time of 60 minutes. On the second route, the reverse process was performed. The biomass was first torrefied and then molded into pellets.

4.3.3.2 TG/DTG and DTA analysis

The thermal stability of the biochar pellet samples was determined by thermogravimetry/derivative thermogravimetry (TG/DTG) and differential thermal analysis (DTA) performed in an apparatus SDT-2960 from TA Instruments. For these analyses, around 10 mg of the sample was used in an alumina pan under an atmosphere of nitrogen and air (gas flow of 110 mL min^{-1}) and a heating rate of $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ from ambient temperature ($\pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) to $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.3.3.3 Proximate Analysis

Moisture, volatiles, fixed carbon, and ash in raw and torrefied strobilus pellets were performed employing thermogravimetry. For moisture content determination, the mass of the sample of 10 mg was heated from room temperature up to $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, with a hold time of

15 min. To determine the volatiles, the temperature was raised to 600 °C at a heating rate of 50 °C min⁻¹, and an isothermal of 30 min was applied, both steps under a CO₂ atmosphere (130 mL min⁻¹). Once a mass loss plateau was established, the furnace environment was switched from inert to air atmosphere (100 mL min⁻¹) for 30 min to obtain the fixed carbon and ash content [205].

4.3.3.4 Ultimate analysis

The elemental analysis was performed in the CHNS-O 2400 series II elemental analyzer (Perkin Elmer, USA) with approximately 2.5 mg of P0, P220, P260, and P300 ground samples. In this step, only a CHN (Carbon, Nitrogen, and Hydrogen) analysis was made, whereas oxygen composition was deducted by difference.

4.3.3.5 ATR-FTIR spectra

The chemical composition was qualitatively investigated through FTIR using the attenuated total reflection (ATR) accessory (Vertex 70, BRUKER). The pellet samples were disaggregated and dried in an oven for 24 h at 60 °C before being inserted into the equipment. The data were collected in transmittance mode for wavenumbers from 4000 to 400 cm⁻¹ with a resolution of 4 cm⁻¹. For each sample, 32 scans were performed.

4.3.4 Torrefaction and Energy Performance

4.3.4.1 Higher Heating Value

HHV (MJ kg⁻¹) was carried out in a calorimetric bomb C2000 basic from IKA, with samples of raw pine cones (P0) and their biochars from P200 to P300. The samples were inserted into the stainless steel crucible, filling 1/3 of its volume. The crucible was placed on the support of the sample vessel, burying the ends of a cotton thread for ignition. The vessel was closed and placed in the calorimeter. After closing the equipment, pure oxygen gas is inserted into the container with a pressure between 30 and 32 bar, then the complete combustion of the material occurs. HHV measurements were performed in triplicate.

4.3.4.2 Torrefaction Performance

For a better understanding of the torrefaction process in biochar production, indices were calculated to identify the degree of torrefaction and determine the yield and energy

enrichment. For this purpose, the mass (MY) and energy yield (EY) indices, the energy enhancement factor (EF) of the biomasses, as well as the energy–mass cobenefit index ($EMCI$) were obtained according to the following equations [206]:

$$MY\% = (m_{biochar}/m_{P0}) \times 100 \quad \text{Eq. 18}$$

$$EF = HHV_{biochar}/HHV_{P0} \quad \text{Eq. 19}$$

$$EY\% = MY\% \times EF \quad \text{Eq. 20}$$

$$EMCI = EY - MY \quad \text{Eq. 21}$$

Where m refers to the mass (kg), and HHV relates to the samples' higher calorific value (MJ kg^{-1}). Based on these equations, it is possible to evaluate biochar for energy use.

4.3.4.3 Severity Factor (SF) and Torrefaction Severity Index (TSI)

The severity factor (SF) is an index used to quantify the influence of torrefaction conditions (temperature and time) on the torrefaction process. It is given by the correlation between the torrefaction temperature (T_H) and reference values (T_R) to which the biochar production process is to be compared [195], given as:

$$SF = \log \left[t \times \exp \left(\frac{T_H - T_R}{14.75} \right) \right] \quad \text{Eq. 22}$$

Where t refers to the torrefaction time, T_H refers to the temperature at which you want to know the severity factor, and T_R is the reference temperature. For the case of this study, the room temperature was used as a reference because of the intention of comparing the torrefaction severity factor (SF) about the raw sample, $P0$. The torrefaction severity index, TSI , is calculated concerning the mass yield of the biochar that you want to calculate the TSI about the torrefaction biochar with the highest TSI value, that is, with the biochar produced at higher values of time and temperature [207–209], given as

$$TSI = \frac{(100 - SY(t)_T)}{(100/SY(60)_{300})} \quad \text{Eq. 23}$$

$SY(t)_T$ is the mass yield of biochar production at a given time and temperature, and $SY(60)_{300}$ is the mass yield of biochar at a higher temperature and torrefaction time, i.e., in this study, the 300 °C for 60 minutes.

4.3.5 Adsorption Performance

4.3.5.1 Adsorption Isotherms of Methylene Blue (MB) on Biochar P220-P300

Biochar P220, P260, P280, and P300 were evaluated as adsorbents, in addition to anthracite, high-hardness mineral coal, as a reference. The MB adsorption isotherm was performed with batch equilibrium tests. First, the varying concentration of MB stock solution was added to fixed amounts of biochar and a fixed volume of deionized water. For example, 0.0100 ± 0.0002 g of each sample was added to 50.00 mL of deionized water. Then, aliquots of 25 to 200 μ L of MB stock solution, 1000 mg L^{-1} , or $3.13 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ were added, obtaining MB concentrations between 1.56×10^{-6} and $1.25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. The system was placed on a shaker table at 25 °C and agitation of 220 rpm for 24 hours.

Subsequently, the samples were centrifuged at 2500 rpm for 20 minutes, the solid phase was separated, and the supernatant was read in a Micronal B-582 spectrophotometer at a wavelength of 665 nm. The wavelength refers to the MB monomers' absorbance band [3]. The experiment was performed in quadruplicate.

2.5.2 Adsorption isotherm models

To identify the characteristics of each adsorption isotherm, in addition to qualitative and quantitative parameters of capacity, kinetic, and/or thermodynamics of the adsorption process, adsorption models such as Langmuir [210], Freundlich, Dubinin-Radushkevich-Kanager (DRK) [211], and Temkin [165] were chosen and applied.

4.4 Results and discussion

4.4.1 Stability test of pellets in water

Evaluating pellets in water is essential to verify their integrity over time, mainly when used as an adsorbent. For this purpose, the pellet format must remain intact in systems for adsorption and removal of compounds from the aqueous medium and, during its useful life, to avoid reintroducing adsorbed compounds or solid waste into the aquatic environment. In the qualitative evaluation of the pellets in water, Figures 19 and 20, it can be seen that the pellets obtained by route 1 (pelletization of raw biomass and subsequent

torrefaction) remain more intact than those from route 2 (torrefaction of raw biomass and subsequent pelletization). Due to what was observed in this work, the study was conducted with samples obtained by the first route.

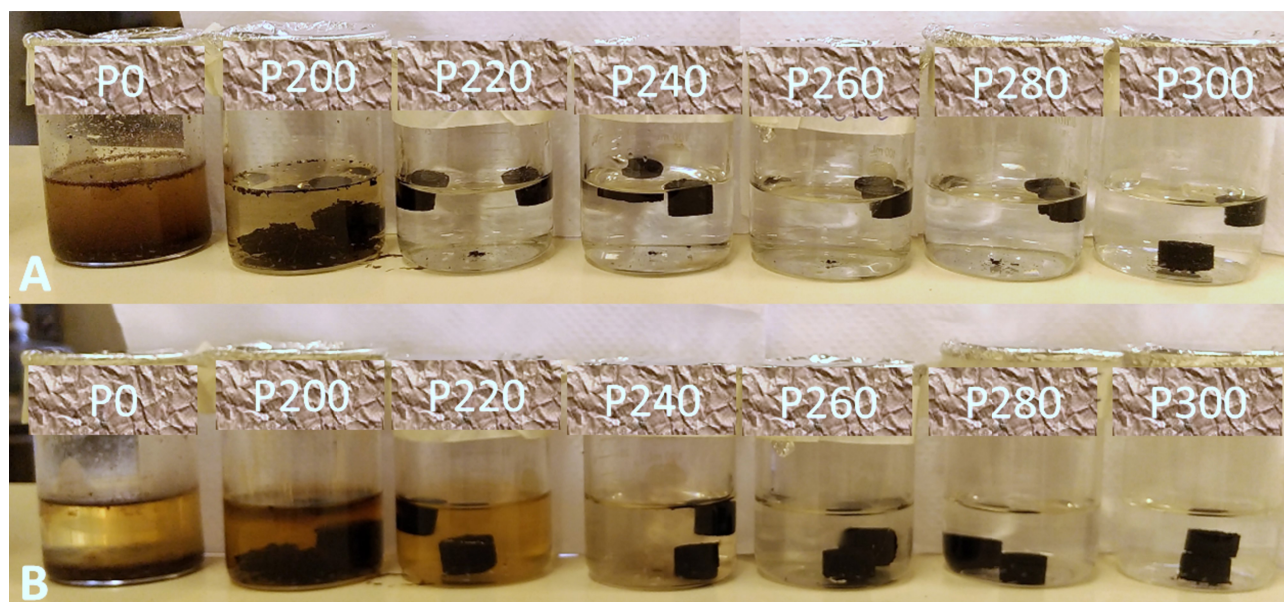


Figura 19: Biochar pellets produced by Route 1 (pelletization followed by torrefaction). P0 is a raw pine cone, and P200 to P300 are torrefied pellets kept in distilled water (A) for 30 minutes and (B) for 11 - 15 days.

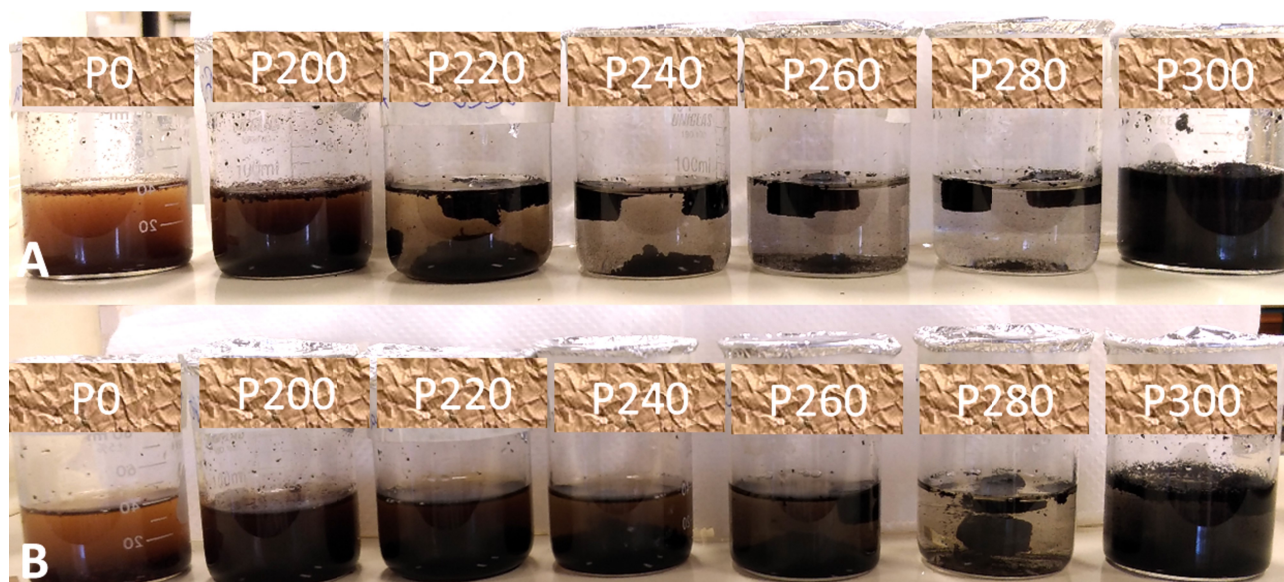


Figura 20: Biochar pellets produced by Route 2 (torrefaction followed by pelletization). P0 is a raw pine cone, and P200 to P300 are torrefied pellets kept in distilled water (A) for 30 minutes and (B) for 11 - 15 days.

4.4.2 TG/DTG and DTA Curves

The TG/DTG and DTA curves, in air atmosphere, for P0 and P200 to P300 samples are presented in Figures 21 A-C, respectively. Three main events of mass loss can be observed. The first one is an endothermic event, with mass loss ambient temperature to 150 °C referring to moisture loss; a second mass loss event, exothermic, from 150 to 360 °C may be regarding hemicellulose thermal decomposition; and a third step, exothermic, from 360 to 540 °C characteristic of thermal decomposition of compounds originated during torrefaction process, in addition to natural compounds from the pine cone (or strobilus), P0 sample, as hemicellulose, cellulose, and lignin. The data from TG/DTG and DTA curves are presented in Table 6.

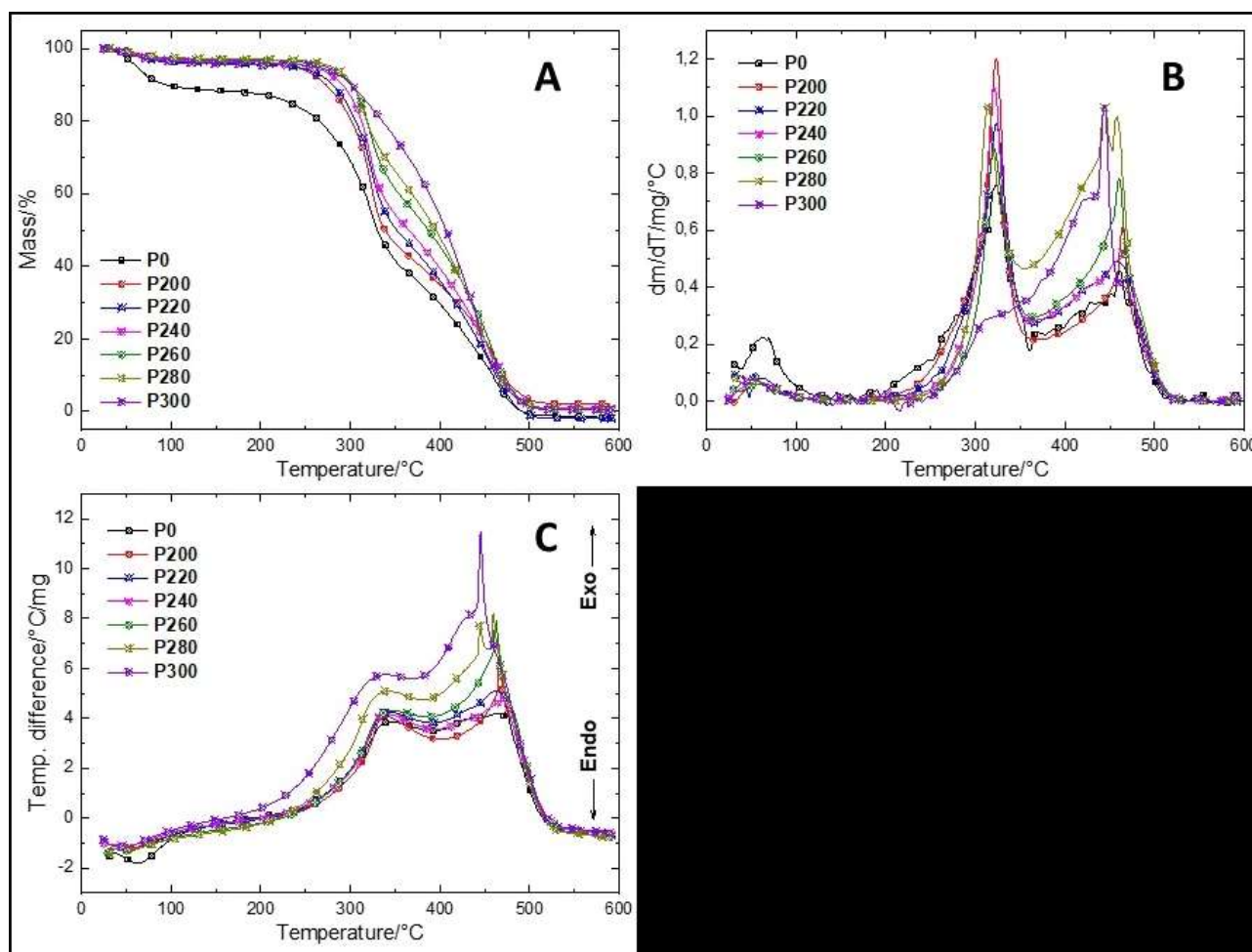


Figura 21: TG curves (A), DTG curves (B), and DTA curves (C) for samples P0, and P200 to P300 in the air atmosphere.

The torrefaction process with temperatures between 200 and 300 °C involving lignocellulosic materials partially destroys its three main components: Cellulose, Hemicellulose, and Lignin. Most appropriately, Hemicellulose decomposes between 200

and 320 °C through depolymerization, deacetylation, and degradation reactions. Cellulose has the mainly degradation above 270°C up to 400 °C but already presents reactions such as the decomposition of amorphous and crystalline cellulose above 200 °C. Lignin has a long, almost uniform decomposition process between 250 and 600 °C, but that can start from 200 °C with demethoxylation and condensation followed by depolymerization close to 250 °C. Around 300 °C initiates the cleavage of the aliphatic part of the chain and its degradation [40,212-213]. Therefore, the second mass loss event observed in the TG/DTG curves of sample P0 refers mainly to the decomposition of Hemicellulose. Their biochars (P200 to P300) originating during the torrefaction process have a more significant relationship with hemicellulose and cellulose degradation. The third mass loss event correlates more with the degradation of the rest of the cellulose and the lignin fraction. This behavior during decomposition is expected for biomass. Still, the reason for the steps differs for the biomass in question, pine cone, depending mainly on the levels and types of hemicellulose, cellulose, and lignin presenters.

In the TG/DTG curves and Table 6, the reduction of the mass loss interval from P200 to P300 can be observed in the second step. In contrast, in the third step, the inverse process occurs. It is due to the reduction of volatile carbons in the second step and the relative increase of fixed carbons, as seen later in the proximate analysis.

Tabela 6: Dados das curva TD/DTG e DTA para as amostras de P0 e de P200 a P300 em ar sintético.

Amostras	Variação de temperatura via DTG (°C)		
	25 - 150	150 – 360	360 - 540
	Perda de massa (% , via TG) / temperatura de pico (°C, via DTA)		
	endotérmico	exotérmico	exotérmico
P0	19,62 / 63,0	41,22 / 343,8	38,44 / 460,0
P200	3,19 / 47,6	53,78 / 340,0	43,32 / 465,8
P220	3,97 / 47,4	48,21 / 344,5	46,51 / 462,4
P420	3,50 / 47,2	45,00 / 341,3	50,31 / 168,9
P260	3,13 / 47,3	38,61 / 348,5	57,69 / 462,8
P280	2,83 / 47,5	34,22 / 342,8	61,64 / 444,0 – 459,5
P300	4,18 / 43,3	23,95 / 339,7	68,69 / 430,3 – 445,4

4.4.3 Proximate Analysis and Higher Heating Value (HHV)

The Higher Heating Value (HHV) is the heat released per mass (or volume) of a fuel in a combustion process. In general, the calorific value of a carbonaceous material increases with the amount of carbon a material has. Therefore, the torrefaction process decreases the amount of moisture and volatile compounds and increases the amount of fixed carbon, which has a more significant amount of carbon and higher calorific value. As observed in the immediate analysis and quantification of calorific value, the higher the temperature of torrefaction, the greater the amount of fixed carbon and the greater the calorific value [205].

The HHV obtained by the P200 to P300 biochars, Table 7, is within the expected range for the torrefaction process of lignocellulosic materials, which is between 18 and 23 MJ kg⁻¹. The results obtained from HHV are similar to biochar produced from barley and rice straw, as well as willow and *Leucaena* pruning [44,214]. The amount of fixed carbon in biochar increases as the biomass torrefaction temperature increases. P300 has the highest amount of fixed carbon, almost double that observed in P200. In contrast, the amount of volatiles decreases with increasing torrefaction temperature, falling from 70.5% in P200 to 46.7% in P300. Only hemicellulose undergoes a more pronounced degradation at lower torrefaction temperatures, with lignin and cellulose undergoing the same process at higher torrefaction temperatures. From 240-270 °C, there is an increase in the extent of hemicellulose thermal decomposition and the beginning of lignin and cellulose degradation. In the process of thermal decomposition of lignocellulosic compounds from biomass, the process of devolatilization occurs when the breakdown of polymeric structures generates more minor compounds that are released in the form of gas [32,37]. In P200 to P220 biochars, it is a greater hemicellulose degradation process, generating a more significant difference in the amounts of volatile compounds and fixed carbon. This hemicellulose degradation process decreases in intensity at P240 and P260, or higher samples more effectively fear the thermal decomposition process of cellulose, again increasing the amount of fixed carbon and reducing the amount of volatiles in the biochar.

Tabela 7: Dados de análise imediata de biomassa de pinha e dos biocarvões P200 a P300, bem como rendimento em massa e poder calorífico superior (HHV).

Amostra	Umidade	Voláteis	Carbono Fixo	Cinzas	Rendimento	HHV MJ kg ⁻¹
P 0	11,28	79,07	9,65	0,72	0,00	18536
P 200	6,96	70,49	23,19	0,70	86,13	18806
P 220	6,03	64,27	28,39	1,31	78,62	19278
P 240	4,49	65,63	28,70	1,18	74,11	19572
P 260	4,71	64,64	30,08	0,57	71,17	20668
P 280	4,87	56,66	39,02	1,30	63,44	21361
P 300	4,28	46,70	45,84	3,18	54,34	22271

4.4.4 Torrefaction performance for biochars (P200-P300)

The mass (MY) and energy (EY) yield values, as well as the energy-mass co-benefit index (EMCI), the enrichment factor (EF), the torrefaction severity index (TSI), and the severity (SF) for torrefied samples, P200 to P300, are shown in Table 8. The TSI and SF indices are used to evaluate the intensity of the torrefaction process. SF values lower than 8.6-8.8 represent light torrefaction processes that remove moisture and volatile compounds, and hemicellulose presents a slight degree of degradation. Values 9.5-10.0 represent more severe torrefaction processes, where large amounts of cellulose are oxidized, and hemicellulose is almost entirely degraded [195]. The TSI values can be used as a normalized index of the degree of torrefaction in biochar formation. Mass loss in the process is correlated with biochar production in more severe torrefaction conditions. TSI equal to zero represents non-torrefied biomass, while TSI = 1 represents biomass in a more severe torrefaction process [195]. SF and TSI indexes indicate that P200 and P220 biochars were produced in light torrefaction processes, while P240 and P260 were in a moderate torrefaction process. On the other hand, P280 and P300 were produced in a more severe torrefaction process. This process is also correlated with the proximate analysis, Table 2, in which, for biochars produced in light torrefaction processes (P200-P220), the decrease in moisture did not reach the level of 4 to 5% obtained by biochars torrefied in more severe processes, as well as the variation of volatiles and fixed carbon can be explained by the difference in intensity of the torrefaction process.

Regarding SY and EY, the expected decrease in mass and energy yield is observed with the increase in torrefaction temperature. However, the reduction of mass yield is more

pronounced when compared to the energy yield. The EMCI index shows the energy enrichment of biochar with the increase in torrefaction temperature [206,215]. The EF index can be related to a quantitative measure of the energy enrichment of torrefied biomass. The calorific value increases as the torrefaction temperature increases. This increase is more pronounced for biochar from P240, where there is an increase of about 5% for every twenty degrees of growth in the torrefaction temperature. From P200 to P240, there is an increase of only 5%, while from P200 to P300, there is an increase of about 20% in calorific value. Comparing HHV and the indices referring to Torrefaction performance referring to Pine cone, Table, about *Eucalyptus grandis* [195] at similar temperatures and residence times, it is verified that the latter presents slightly lower values. But the main thing is that the results predict the properties and potential use of Pine cone biochar waste as an affordable energy source.

Tabela 8: Valores calculado de rendimento em massa (MY) e em energia (EY), fator de enriquecimento (EF), índice de co-beneficiamento de massa-energia (EMCI), fator de severidade e índice de severidade da torrefação (SF e TSI, respectivamente).

Biocarvão	MY	EY	EMCI	EF	TSI	SF
P200	86,13	87,38	1,255	1,015	0,304	7,67
P220	78,62	81,77	3,147	1,040	0,468	8,26
P240	74,11	78,25	4,142	1,056	0,567	8,84
P260	71,17	79,36	8,186	1,115	0,631	9,43
P280	63,44	73,11	9,669	1,152	0,801	10,02
P300	54,34	65,29	10,949	1,201	1,000	10,61

4.4.5 ATR - FTIR spectra

The ATR-FTIR spectra of the raw biomass, P0, and torrefied biomass from 200 to 300 °C, P200 - P300, are shown in Figure 22. At the beginning of the spectrum, two broad, strong bands can be observed, one with a maximum at 3296 cm⁻¹ attributed to O-H stretching and another with a maximum between 2928-2888 cm⁻¹ attributed to the symmetrical stretching of the CH₂ group in cellulose, hemicellulose, and lignin present in biomass [216-217]. These bands can be due to the presence of water in biomass; however, in this case, they are more likely due to hydroxyl groups and C-H bonds in the

structure of cellulose, hemicellulose, and lignin. The bands are more evident in the P0 and P200 samples; however, they disappear as the torrefaction temperature increases.

Bands at 1618 cm^{-1} in the P0 spectrum, which is shifted to 1605 cm^{-1} to P200 and decreasing up to 1591 cm^{-1} to P300, can be assigned to a superposition of asymmetric stretching band of the carboxyl groups of glucuronic in hemicellulose and C=O stretching in conjugated carbonyl of lignin [217-218]; while the band at 1508 cm^{-1} can be assigned to aromatic ring stretching of the guaiacyl and syringyl lignin, the bands at 1369 cm^{-1} can be assigned to the C-H bending of the glucose rings present in cellulose and hemicellulose. This band disappears from P220 to P300, indicating degradation of hemicellulose and cellulose. Bands in 1235 cm^{-1} can be attributed to the lignin's C-O stretching of the guaiacyl and syringyl units [216-217]. These bands did not show a significant change in intensity,

evidencing that the torrefaction carried out has a negligible effect on the connections of the glucose rings and the links of the lignin components. Bands in $1108\text{-}1010\text{ cm}^{-1}$ can be attributed to C-O stretching bonds present mainly in the glucose monomers that are components of both cellulose and hemicellulose but also to C-H in-plane deformation for guaiacyl unit in lignin [216-217]. As with hydrogen bonds, as there is an increase in the biomass torrefaction temperature, the C-O bonds of cellulose and hemicellulose have their intensity decreased in the spectra due to the torrefaction process.

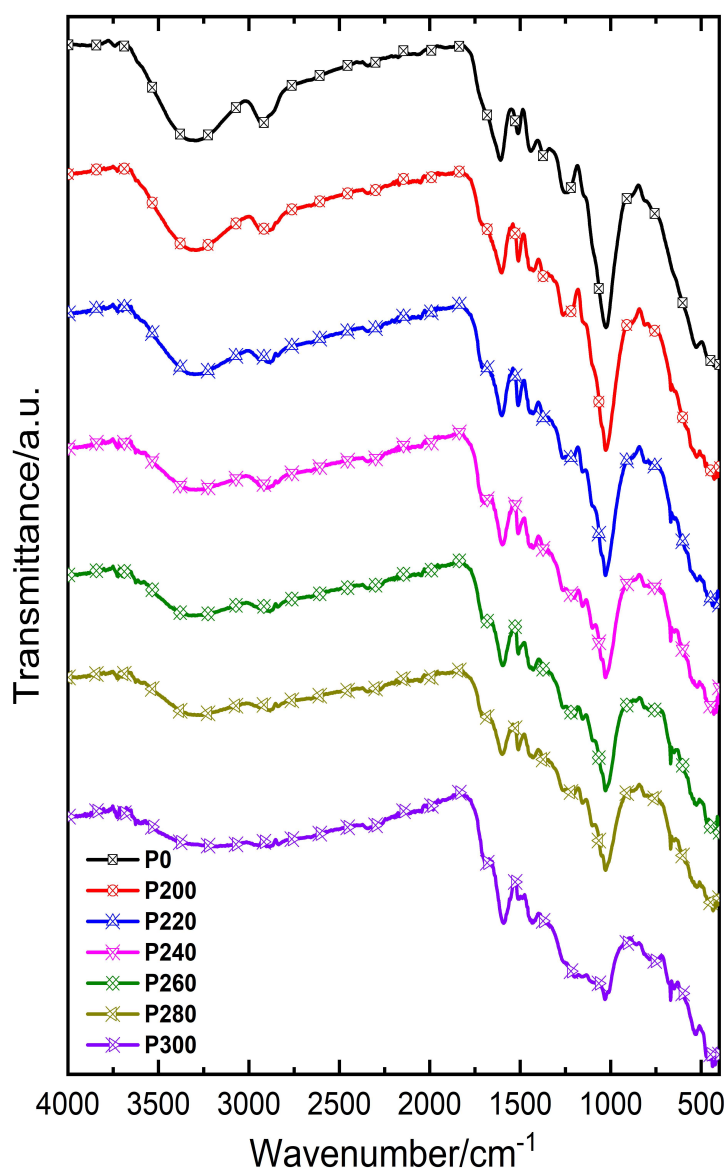


Figura 22: ATR-FTIR spectra for P0 and biochars P200 to P300 samples.

4.4.6 Ultimate Analysis

The data CHN obtained by elemental analysis of P0 biomass and P220, P260, and P300 biochars, ash content, calculated oxygen content, and atomic ratios, O/C and H/C, are presented in Table 9. Concerning the elemental analysis, the carbon and oxygen content is almost 90% in P0; however, in the biochars, as the torrefaction temperature increases, it is observed a drop in the oxygen and hydrogen content and an increase in the carbon content. It is due to a relative increase in the content of lignin structures, with a more significant amount of fixed carbon, a relative reduction in cellulose, and even more significantly in hemicellulose. The reduction of oxygen and hydrogen contents in biochar also results in a more hydrophobic product with a smaller amount of functional compounds.

The atomic ratios O/C and H/C are usually used to characterize the stability of solid char. When plotted against each other, it obtains the Van Krevelen diagram [219-220]. The Van Krevelen diagram is used to interpret the chemical structure of solid fuels (chars and coal) and determine their maturity, decomposition rate, and combustion behavior. The biomass thermochemical conversion leads to an increased formation of aromatic structures; in this way, as the torrefaction temperature increases, both O/C and H/C ratios tend to decrease, and biochar becomes increasingly more aromatic and carbonaceous. This behavior is more evident in the pyrolysis process. For P0, the O/C and H/C ratios are similar to those of plant biomass, with values between 1.25 and 1.60 for H/C and 0.45 and 0.85 for O/C. This region is an overlapping ratio of the three main components of biomass: cellulose, hemicellulose, and lignin. These ratios decrease with the torrefaction process, and their reduction correlates with the process's severity. The more significant the severity of the process, the lower the ratios and the closer the material produced is to coals [32].

Biochars with a severe torrefaction process have a H/C ratio lower than 1.0 and an O/C ratio lower than 0.4. P220 has values above those presented for both ratios, P260 has lower values for the H/C ratio, and P300 has lower values for both ratios. Therefore, the torrefaction process of P220 (and, consequently, P200) is not severe. At the same time, P260 (and P240) present an intermediate torrefaction process, and P300 gives a severe torrefaction process and degradation of the lignocellulosic material.

Tabela 9: Porcentagem de C, H, N, O, cinzas e razões molares O/C e H/C

Amostras	C %	H %	N %	Cinzas %	O %	Razão molar O/C	Razão molar H/C
P0	48,03	6,05	1,56	0,00	44,36	0,69	1,50
P220	52,00	4,60	1,77	1,31	40,32	0,58	1,06
P260	54,94	3,96	1,85	0,57	38,68	0,53	0,86
P300	63,91	3,30	1,74	3,18	27,87	0,33	0,62

4.4.7 MB adsorption isotherm in biochar

The adsorption isotherms are obtained through the relationship between the MB concentration adsorbed per gram of biochar and the MB concentration at equilibrium. The adsorption isotherm curves of MB on biochars P220, P260, P280, and P300, in addition to anthracite, are represented in Figure 23.

The isotherm curves, Figure 23, increase in the direction of the ordinate, indicating that the amount of adsorbed MB starts to grow from the lowest concentrations evaluated. It evidences a positive interaction between MB and biochars, including anthracite, in a favorable adsorption process. It is observed that the sharper slope of the adsorption isotherm curves of P220 and anthracite at the beginning of the isotherm indicates a more favorable adsorption process to that biochars. At higher equilibrium concentrations, P220 and P280 show more favorable adsorption.

To better elucidate the adsorption process, the Giles classification system [143] was used in the adsorption isotherms obtained. The Giles Isotherm Classification System uses the adsorption isotherm format at low concentrations to classify adsorption isotherms into four groups: the L, S, H, and C class isotherms. According to the Giles classification, the MB adsorption isotherms in P220, P260, P280, and P300 biochars and in anthracite are L-type. The L-class isotherm is one of the most common, typical curves of physical adsorption in low-porosity solids with a tendency to form multilayers. It is identified by presenting an initial region, L1, concave about the concentration axis. As the adsorbate concentration increases, the isotherm may reach a plateau, L2, followed by a section convex to the concentration axis, L3, and a second plateau, L4 [143]. Although all the isotherms evaluated in the biochars and anthracite are of the L type, they present different adsorption steps. In the case of P220 and anthracite, the isotherms are present in the L3

class, where MB adsorption increases again after an adsorption plateau and, in the case of P280 and P300, the adsorption is already present in the L4 class, where there is the formation of a plateau after MB adsorption increased for the second time. L3 and L4 are adsorption characteristics on solids with microporous, where there is surface coverage and filling of micropores by capillarity, forming a monolayer and ending in a plateau due to a weak interaction between adsorbate molecules [147]. The fact that they present a second step of adsorption shows that both biochars and anthracite have a microporous structure on their surface.

Another point to be considered in the isotherm curves is the adsorption thresholds. The first adsorption level is essential to understand the adsorptive process, in which the initial adsorption, guided mainly by electrostatic interaction, decreases, and the adsorbed concentration remains constant, increasing again with the beginning of the adsorbate diffusion process in the adsorbent micropores. In P220, the plateau occurs after an intense adsorption curve, in which the interaction between P220 and MB indicates a favorable adsorption process. At the plateau, the adsorption is constant and positive, still by the electrostatic interaction, and, after the plateau, the adsorption grows again, now by the diffusion process. The same P220 pattern is also observed in anthracite, but the plateau is reached at a lower adsorbed concentration. Anthracite, even having more favorable adsorption than biochar, ends up being an adsorbent with a lower performance at higher concentrations because it reaches a saturation level in lower concentrations of MB adsorbed, and the diffusion process occurs at much higher concentrations of MB. P280 and P300 have similar behavior, wherein both the adsorption is less favorable than that observed for anthracite and P220 and P260, with considerably low adsorption thresholds and fast start of MB diffusion. The difference between them resides in the adsorption threshold, whereas in P280, the threshold remains with the same concentration of adsorbed MB; in P300, the adsorption of MB decreases with the increase in MB concentration in the medium. Considering the adsorption isotherms and the stability data of the pellets in water, it leads to the conclusion that P260 is the biochar with the best performance in adsorption. At the same time, the pellets' most outstanding stability is in an aqueous medium. This considers that P220 has more significant adsorption but less stable pellets in aqueous media. And P280 and P300 have considerably less MB adsorption when compared to P260.

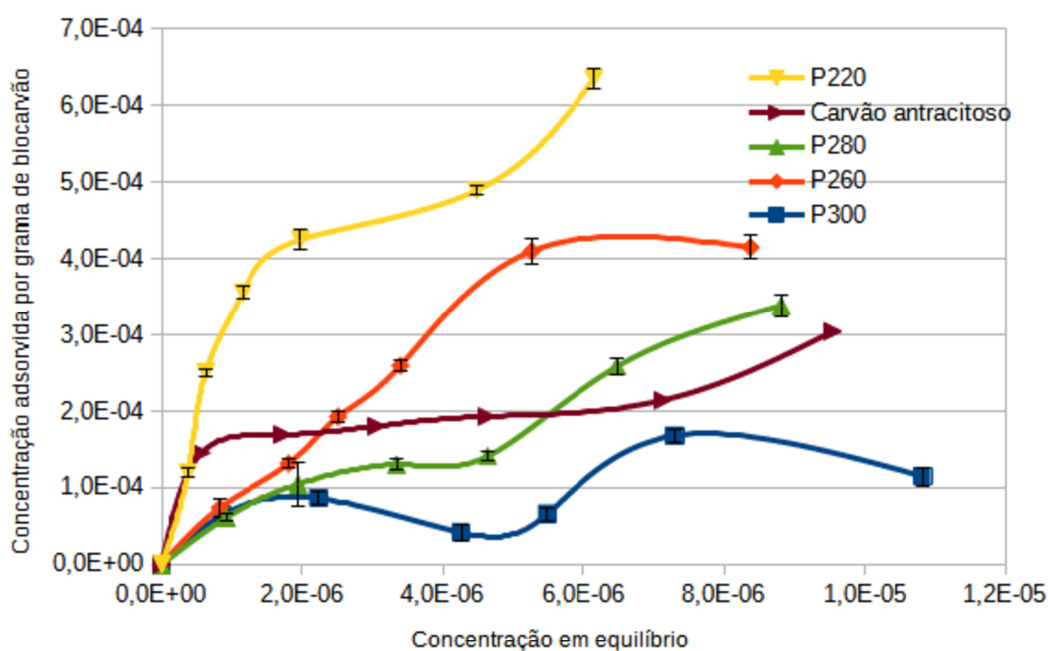


Figura 23: MB adsorption isotherms on biochars P220 to P300, and anthracite

4.4.8 Adsorption isotherm models

To better elucidate the adsorptive process, data from the adsorption isotherm tests were placed in mathematical models such as those by Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich- Kanager (DRK), and Temkin. The adequacy of the data to the models was evaluated using the coefficient of determination, r-squared. The results of adjustments and parameters obtained for each model are shown in Tables 10 and 11.

The Langmuir model, Table 10, assumes a monolayer adsorption process, which occurs at identical sites in adsorption activation energy and which have the same level of affinity with the adsorbate, forming a homogeneous adsorption process [221]. Anthracite and P220 are the ones that best fit the Langmuir adsorption model, considering a coefficient of determination above 0.90 (90%). Considering the b and Q_{max} parameters of the Langmuir model, these allow a better elucidation of the adsorption process. The b parameter is the Langmuir constant, a thermodynamic parameter of the model, and the higher the b value, the more favorable the adsorption process. Concerning Q_{max} , it is related to the adsorption capacity of MB, in which the more significant the adsorption capacity, the higher Q_{max} . Considering b and Q_{max} , P220 biochar adsorbs more favorably and with a higher adsorption capacity than anthracite. The b and Q_{max} parameters are consistent with what was observed in the adsorption isotherm, Figure 5. Both Anthracite and P220 show rapid adsorption at low concentrations of MB. However, anthracite quickly

reaches a plateau of adsorption stability, indicating low adsorption capacity, while P220 continues with adsorption at higher concentrations of MB, with a more significant adsorption capacity.

The Freundlich adsorption model, Table 10, has an empirical origin and describes reversible and non-ideal adsorption processes, which Langmuir does not explain. In the Freundlich model, the adsorption sites are not necessarily identical, and the adsorption energy and the affinities between adsorbent and adsorbate do not need to be uniform, in which case the surface can be heterogeneous [222]. MB adsorption curves on P220, P260, and P280 biochars, more anthracite, are satisfactorily fitted by the Freundlich model. The K_F and $1/n$ parameters of the Freundlich model help to elucidate the adsorption process. K_F represents the Freundlich constant and is a qualitative measure of the adsorption capacity. At the same time, $1/n$ is a parameter used as a basis for evaluating whether the adsorptive process is favorable or not. When $0 < 1/n < 1$, the adsorption process is favorable, unfavorable when $1/n > 1$, and irreversible when $1/n = 1$. The higher K_F , the higher the adsorption capacity. Thus, $P220 > P260 > \text{anthracite} > P280$ in MB adsorption. P300 did not fit Freundlich's model. Regarding the $1/n$ parameter, except P300, biochars and anthracite showed a favorable adsorption process.

The DRK model, Table 11, is an empirical adaptation of Polanyi's Adsorption Potential Theory. It is generally used to express the adsorption mechanism with a Gaussian energy distribution on heterogeneous surfaces. The DRK adsorption model describes a heterogeneous adsorptive process where the predominant interaction between adsorbent and adsorbate is the van der Waals forces, where two permanent dipoles attract and there is the principal interaction between adsorbent and adsorbate [211]. Biochars have functional groups on their surface from the source biomass that were not degraded in the torrefaction process [32,199]. These groups can interact through van der Waals forces if the adsorbate has a permanent dipole (as in the case of methylene blue, MB). Given these characteristics, the adsorption isotherms performed with biochar that best fit the DRK model tend to have more functional groups on their surface to interact with MB. The biochar best fits the DRK model is P220, with a determination coefficient of 93% and a maximum adsorption capacity of q_s of 0.82 mg g^{-1} . P260 and P280 have R^2 at 78 and 77%, with q_s of 0.71 and 0.69 mg g^{-1} , respectively, indicating the loss of functional groups as the torrefaction temperature increased.

The Temkin isotherm model, Table 11, comes from an adaptation of the Langmuir model in which, despite the adsorption process taking place in multilayers, these have

energies that decrease linearly as the adsorptive sites present in the biochar are covered, with an energy distribution uniform on its surface [223]. Furthermore, despite having a multilayer adsorption process, this happens on more homogeneous surfaces in a uniform adsorptive process [165]. Therefore, the biochars with MB adsorption isotherms that best fit the Temkin model have a more homogeneous surface, as is the case of anthracite and biochars P220 and P260, and may also include P280. Biochar P300 did not correlate satisfactorily with any of the four evaluated models. This shows that the process of adsorption of MB on P300 was not satisfactory and could not be described by any of the four adsorption models used.

Tabela 10: Parâmetros da aplicação dos dados nos modelos de Langmuir e Freundlich.

	Langmuir			Freundlich		
	R ²	b (L mg ⁻¹)	q _{max} (mg g ⁻¹)	R ²	K _f (mg L ^{-1/n} g ^{-1/n})	1/n
P220	0.945	0.5705	244.02	0.953	8.864	0.360
P260	0.734	2.7092	296.74	0.947	6.477	0.700
P280	0.642	5.4984	325.73	0.979	5.442	0.724
P300	0.032	65.556	1,388.90	0.291	3.699	0.532
Carvão antracitoso	0.992	0.1695	71.53	0.983	5.881	0.146

Tabela 11: Parâmetros da aplicação dos dados de isothermas nos modelos de DRK e Temkin.

Amostras	DRK			Temkin		
	R ²	q _s (mg g ⁻¹)	E _D (kJ mg ⁻¹)	R ²	A _T (L mg ⁻¹)	b _T (J mg ⁻¹)
P220	0.930	0.8174	-5,144.4	0.939	157.05	-22.75
P260	0.778	0.7112	-3,665.4	0.922	84.81	-22.46
P280	0.766	0.6917	-3,027.4	0.854	-0.46	-317, 79
P300	0.115	0.3828	-4,228.3	0.233	45.70	12.50
Carvão antracitoso	0.833	0.5889	-8,811.3	0.964	59.53	-131.47

4.5 Conclusion

Based on the adsorption isotherm and stability tests in water, the torrefied biochar P260 can be established as the most suitable adsorbent, despite not presenting the most significant adsorption through the evaluated models. However, P260 obtained the best-combined performance between adsorption and stability in water. In addition, it has an adequate MB adsorption capacity while not degrading and affecting the color and turbidity characteristics of the aqueous medium. Biochar torrefied at a lower temperature than P260 has a greater adsorption capacity among the biochars studied, where the more significant presence of organic functional groups on its surface aid in the interaction and adsorption of MB. However, lower torrefaction temperatures make the removal of sugar apple biomass extractives (such as oils and resins) and thermal decomposition products less effective, and these compounds are released during long contact times between biochar and the aqueous medium. Another aspect is the difficulty of maintaining the integrity of the pellets when in an aqueous medium. For these reasons, P200 to P240 becomes more restricted because, to promote the removal of organic contaminants, the effluent would need an efficient filtration process to remove the pellets degraded during agitation, in addition to the resulting effluent being able to be released only into bodies aquatic environments with a considerable purification index, such as rivers and more significant streams. Biochars torrefied at temperatures higher than P260, despite the low performance in adsorptive processes, are more useful in energy production and reuse systems, in which the increase in the calorific value of biochar compared to biomass and its lower affinity with water help in the storage of biochar, which takes up less space in storage systems and is less susceptible to moisture.

Capítulo 3:

Avaliação da capacidade adsortiva de misturas de biocarvão de estróbilos de *Pinus Elliottii* e argila caulinita e metacaulinita

5.1 Resumo

Biocarvões são materiais com grande capacidade de adsorção, podendo ser utilizados para a remoção de poluentes da água. Para melhorar e otimizar essa capacidade de adsorção, outros materiais podem ser adicionados ao biocarvão, como as argilas, que são notórias no uso para remoção de diversos compostos presentes no meio aquoso. Misturas de biocarvão de pinha e argila caulinita foram estudadas para avaliar a adsorção do corante azul de metileno, utilizado como sonda espectrofotométrica. Para compreender o processo de torrefação das misturas de biomassa e argila foram realizados por meio de análise térmica, espectrofotometria na região do infravermelho, estabilidade de pellets em água e difratometria de raios e para avaliação do processo de adsorção utilizou-se isotermas e modelos cinéticos de adsorção, e o delineamento do composto central rotacional foi empregado para estudar o processo adsorptivo. Apesar da presença de argila na biomassa modifica o processo de torrefação e produção do biocarvão, há pouca modificação química do material, que apresenta características mistas entre o biocarvão e a argila dependendo da proporção destes no material. A adsorção de azul de metileno em biocarvão de pinha foi maior do que o observado em metacaulinita, com a argila caulinita obtendo maior capacidade de adsorção que ambos. Maior eficiência de remoção de corante foi obtida em misturas com biocarvão e 20% de caulinita para um tempo de contato com azul de metileno de cerca de seis horas, considerados os parâmetros ótimos obtidos para a remoção mais eficiente do corante de acordo com a análise multivariada empregada.

5.2. Introdução

Biocarvão, produto oriundo da decomposição térmica controlada de biomassa, é bastante utilizado para remoção de compostos do meio aquoso [224]. Este possui características desejáveis para adsorventes, como poros estáveis e grande área superficial, além de ser acessíveis por geralmente utilizar matéria-prima abundante e possuir processo simples de produção [224-225].

Como adsorvente, os biocarvões são utilizados para a remoção de diversos poluentes do ambiente aquático. Seu uso vem sendo estudado para a remoção de metais tóxicos e outros compostos inorgânicos como fosfatos e amônio [3,214], além de compostos orgânicos e corantes [30,31].

Pinha é o nome comum dos estróbilos de *pinus*, abundante nas regiões sul e sudeste do Brasil, onde, principalmente o *pinus elliottii*, está presente em áreas de reflores-

tamento e áreas de lazer [25]. As pinhas são utilizadas tradicionalmente como combustível de lareiras ou como decoração, mas estes fins não comportam toda sua produção e estas acabam sendo descartadas. Por possuir grandes quantidades de compostos lignocelulósicos, sua biomassa pode ser utilizada para a produção de biocarvão a fim de se utilizado como adsorvente de compostos em fase aquosa [226].

A fim de melhorar as propriedades do biocarvão como adsorvente, vários estudos de modificação destes vem sendo conduzidos atualmente [31,224-225]. As modificações podem ser realizadas como pré-tratamento da biomassa antes do processo de decomposição térmica, por modificações durante o processo de decomposição térmica, chamado de co-pirólise, e por modificações e adições após o processo de formação do biocarvão [31,226-229].

Caulinita é um argilomineral de ampla ocorrência nos solos e sedimentos de regiões tropicais e na Amazônia [130]. A argila caulinita é composta de silicatos e aluminatos hidratados dispostos em camadas, ou lamelas, formadas por uma subcamada, ou “folha”, de tetraedros de silício e oxigênio e outra subcamada de octaedros compostos por átomos de alumínio e oxigênio, sendo classificada como argilomineral do tipo 1:1. Entre uma camada e outra há um espaço, chamado espaço interlamelar [130,132]. A caulinita possui características interessantes para adsorção como alta capacidade de adsorção devido a sua grande área superficial e porosidade, além de possuir superfície com sítios de carga negativa, propícios para adsorção pelo processo de troca iônica [130,132,141].

Metacaulinita, também denominada de caulinita metaestável, é o material oriundo da desidroxilação endotérmica da caulinita. A desidroxilação acontece em temperaturas entre 500 e 650 °C e causa a desordenação do material devido a retirada de hidroxilas dos octaedros de óxido e hidróxido de alumínio [132]. A metacaulinita apresenta uma reatividade maior quando comparada a caulinita, devido, principalmente aos átomos de alumínio tetra e pentacoordenados, formando sítios ácidos de Lewis reativos na superfície do material.

Os adsorventes a base de biocarvão e argila vêm sendo objeto de estudos recentes para o desenvolvimento de adsorventes sustentáveis devido a sua abundância como matérias-primas e baixo custo, além de serem não-tóxicas e possuírem grande capacidade de adsorção, características que os tornam propícios para aplicações ambientais. Compósitos oriundos de misturas de biocarvão e argila possuem maior adsorção de azul de metileno e íons inorgânicos em certas condições de mistura [130,230].

A aplicação de ferramentas estatísticas multivariadas pode ser feita para avaliar o efeito de duas ou mais variáveis e otimizar uma resposta, podendo ser utilizada para identificar condições ótimas para misturas de adsorventes para melhorar a capacidade de adsorção [228-229,231]. O delineamento do composto central rotacional (DCCR) é um planejamento fatorial em cinco níveis e por meio da superfície de resposta gerada é possível avaliar e otimizar o processo de adsorção [229,231].

O presente trabalho objetiva avaliar o processo de adsorção de azul de metileno (AM) em biocarvão de pinha e em argila caulinita, avaliando o processo de adsorção por meio da espectrofotometria UV-Vis. A adsorção de AM em misturas de biocarvão e caulinita foi otimizada por meio da DCCR, para obter os parâmetros ótimos de tempo de equilíbrio e quantidade dos materiais para a composição do adsorvente.

5.3. Materiais e métodos

5.3.1. Tratamento da caulinita

Foram coletadas amostras de argila caulinita (abreviada Kln) em depósito próximo a BR-174, no município de Manaus – AM (3°07'00.5"S 60°01'36.5"W). Os torrões foram desagregados e passaram pelos processos de peneiramento, tratamento com ácido clorídrico, tratamento com cloreto de sódio e sucessivas lavagens com água deionizada. A caulinita foi posteriormente seca em estufa a 105 °C e peneiramento em tamis de 200 mesh, sendo denominada caulinita tratada (Kln-T0).

5.3.2. Preparo da metacaulinita

A partir da caulinita tratada preparou-se as amostras de metacaulinita. A caulinita foi adicionada em cadinho de porcelana e foram colocados em mufla por 800 °C por duas horas. Após a calcinação, a metacaulinita (MKln800) foi lavada com água deionizada, seca em estufa a 105 °C e peneirada em tamis de 200 mesh.

5.3.3. Preparo da biomassa de pinha

Pinhas foram coletadas no Bosque do Jardim Botânico de Araraquara – SP (21°45'12.4"S 48°10'58.4"W), em seguida foram lavadas, higienizadas e trituradas em moedor de facas rural. Posteriormente foram novamente lavadas com água deionizada, secas em estufa a 105 °C e peneiradas em tamis de 200 mesh.

5.3.4. Preparo dos biocarvões

Os biocarvões foram preparados pelo processo torrefação dos materiais. As misturas de biomassa e argila foram acondicionadas em recipiente com restrição de oxigênio do ar e colocados em mufla, com aquecimento até a temperatura de 260 °C com tempo de residência de 60 minutos e rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Após a torrefação, os biocarvões foram lavados com água deionizada até que esta permanecesse incolor, secos em estufa a 105 °C e peneirados em tamis a 200 mesh.

Os biocarvões resultantes foram nomeados com a sigla do biocarvão de pinha torrefado a 260 °C (P260) acrescidos de acordo com a porcentagem em massa de caulinita e metacaulinita nos pellets. Foram produzidos os biocarvões de pinha a 260 °C com proporção de caulinita de 1% (Kln01%-P260) à 50% (Kln50%-P260) e de metacaulinita nas mesmas proporções (de MKln1%-P260 à MKln50%-P260).

5.3.5. Caracterização dos materiais

5.3.5.1. Ensaio de estabilidade dos pellets em água

Para avaliação da estabilidade de cada pellet em água, dois pellets de cada amostra de biocarvão torrefado foram lavados e adicionados em frascos com água deionizada, onde foram mantidos por 15 dias em repouso com agitação ocasional e monitoramento da integridade da forma de cada pellet. Foi observado o estado da água onde os pellets se localizavam, além da integridade dos pellets em cada situação.

O ensaio de estabilidade foi realizado com o biocarvão com a adição de caulinita e metacaulinita de 1 a 50%, torrefados nas temperaturas de 260 °C e 240 °C para ambos e de 220 °C para biocarvão com adição de caulinita.

5.3.5.2. Análise termogravimétrica (TG-DTG/DTA)

As análises térmicas foram realizadas com cerca de 10 mg de cada amostra em cadinho de alumina e realizou-se sob atmosfera de ar e fluxo de 110 mL min⁻¹, com razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹, a partir de temperatura ambiente até a temperatura final de 700 °C. As análises foram executadas no analisador simultâneo SDT-2960 da TA Instruments.

As amostras onde a termogravimetria foi realizada são: amostras de caulinita e de misturas de biomassa de pinha com caulinita e de biomassa com metacaulinita, variando a proporção de argilas de 1% a 50% m/m.

5.3.5.3. Espectrofotometria na região do infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho será avaliada na região do infravermelho médio. Os pellets de cada adsorvente foram desagregados, secos em estufa por um período de 24 h a 60 °C e inseridas no equipamento. A análise foi procedida de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , onde o resultado foi média de dois espectrogramas feitos com 16 repetições cada um. A análise foi realizada no equipamento VERTEX 70 da BRUKER, possuindo acessório ATR (Reflectância total atenuada), sem uso de pastilhas de brometo de potássio.

5.3.5.4. Análise por difratometria de raios X

As análises de difratometria de raios X (DRX) foram conduzidas em equipamento Mini Flex II X-Ray Diffractometer - Rigaku®, e foram realizadas com ângulo de incidência (2θ) de 5 a 65°, resolução de 0,01°, 30kV, 15 mA e Cu Ka = 1.54184 Å. Foram analisadas por difratometria de raios X as amostras de caulinita tratada (Kln-T0), sem tratamento (Kln-RAW) e amostras de MKln-800.

5.3.6. Isotermas de adsorção de Azul de Metileno

As isotermas de adsorção foram realizadas com ensaios de equilíbrio em batelada, onde foram adicionados adsorventes em concentração fixa de 0,2 g L^{-1} e concentração variável de AM (de $1,56 \times 10^{-6}$ a $1,55 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}) e tempo fixo de equilíbrio em 24 horas. Os sistemas foram colocados em mesa agitadora a 200 rpm a 25 °C e posteriormente centrifugadas a 2000 rpm por 20 minutos para separação das fases líquida e sólida.

Posteriormente realizou-se as medidas espectrofotométricas da fase líquida de cada sistema em espectrofotômetro UV-Vis a 665 nm, o comprimento de onda máximo de AM no espectro do visível [122,124,171]. O experimento foi realizado em quadruplicata em AM com absortividade molar de 44498,7 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ e tendo como adsorvente P260, Kln-T0 e misturas destes, de cinco a cinquenta por cento (Kln05%-P260 a Kln50%-P260).

5.3.6.1 Modelos de isotermas de adsorção e classificação de isotermas

Para melhor elucidação do processo de adsorção de AM nos materiais, os resultados obtidos nas isotermas de adsorção em modelos adsortivos, para obter dados sobre a capacidade e a termodinâmica do processo adsortivo.

Neste artigo foram utilizados três modelos de isothermas de adsorção, o modelo de adsorção de Langmuir, de Freundlich e de Dubinin-Radushkevich (DRK).

Também foi utilizado a classificação de Giles de acordo com o formato de isoterma. Para tal, fez-se o gráfico das isothermas de adsorção com a concentração de AM adsorvida dividido pela massa de adsorvente no eixo y e com a concentração de equilíbrio no eixo x.

A partir da comparação da isoterma formada com o sistema de classificação de Giles, pode-se separar a isoterma em quatro diferentes tipos: o tipo de Langmuir (tipo L), o tipo esférico (tipo S) o tipo de alta afinidade (tipo H) e o tipo de coeficiente de partição (tipo C).

O sistema de classificação divide as isothermas de adsorção em quatro tipos, de acordo com o favorecimento do processo de adsorção. As isothermas do tipo L são típicas de adsorções físicas favoráveis em sólidos não muito porosos e é caracterizado principalmente por apresentar uma região inicial côncava em relação ao eixo y, onde há uma grande capacidade de adsorção nas concentrações menores do adsorvato. Comportamento inverso é observado no tipo S, onde são caracterizadas por processos de adsorção não favorável e com uma região inicial convexa em relação ao eixo Y, onde a adsorção é baixa nas menores concentrações do adsorvato. O tipo H é bastante similar ao tipo L onde há um processo favorável de adsorção, no entanto o processo de adsorção no tipo H é mais favorável, onde há um processo mais intenso na região inicial. As isothermas do tipo C caracterizam-se pelo coeficiente de partição, onde a ocupação dos sítios adsortivos acontece de forma uniforme num processo de difusão do adsorvato nos sítios do adsorvente [143].

5.3.7. Ensaios de cinética de adsorção de AM

A cinética de adsorção foi determinada com ensaios em equilíbrio em batelada, onde foram adicionados adsorventes e AM e concentrações fixas ($0,2 \text{ g L}^{-1}$ de adsorvente e $1,55 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de AM) em volume fixo de água deionizada e tempo de equilíbrio variável. Cada sistema foi colocado em mesa agitadora a 200 rpm a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e com tempo de equilíbrio entre 5 minutos e 36 horas. Após o tempo de contato realizou-se a separação das fases e a leituras de absorbância similares as isothermas de adsorção, sendo realizado o ensaio em triplicata com P 260 e Caulinita.

Com base nos dados dos ensaios de cinética de adsorção de AM em P260 foram elaborados modelos de cinética de adsorção, a fim de elucidar o processo de adsorção. Foram utilizadas as equações linearizadas dos modelos de pseudo-primeira ordem,

pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula e modelo cinético de Elovich [130,231]. A partir dos dados adequados ao modelo cinético apropriado, calculou-se a quantidade adsorvida de AM em cada um dos tempos específicos a ser utilizada para observar o desempenho das misturas frente ao biocarvão, ou seja, o Q_t teórico.

5.3.8. Planejamento de experimentos com misturas de biocarvão e argila

A fim de se otimizar a remoção de azul de metileno em diferentes misturas de biocarvão de pinha e argila caulinita, foi utilizado o planejamento de composto central rotacional (DCCR) como ferramenta estatística multivariada para avaliar as diferentes proporções de biocarvão e argila. Este modelo de planejamento fatorial é bastante utilizado para otimização de processos e considera tanto a influência dos fatores principais como a interação binária entre eles além dos termos quadráticos desses fatores [229,232].

O software Statistica 12.0 foi utilizado tanto na elaboração do planejamento experimental quanto na análise estatística dos dados obtidos. Os fatores avaliados pelo planejamento foram: a porcentagem de Caulinita constituinte na massa total do adsorvente (%C) e o tempo de equilíbrio (t) dos adsorventes com a solução de AM, sendo o t obtido com base nos ensaios de cinética de adsorção realizados. As respostas avaliadas foram a capacidade de adsorção experimental (Q_e) e a diferença entre as capacidades de adsorção experimental e teóricas obtidas por meio do modelo cinético ($Q_e - Q_t$).

Os experimentos foram realizados de forma aleatória a fim de minimizar o erro sistemático. Os fatores foram avaliados em cinco níveis, com três repetições do ponto central: o ponto central (indicado por 0), pontos um nível mais baixo e um nível mais alto (simbolizados por -1 e +1, respectivamente) e dois pontos axiais indicados por -1,41 e +1,41, resultando em 11 condições.

A Tabela 12 indica os valores de cada fator utilizado nos níveis indicados. Com a %C com variação de 5,86% no nível -1,41 a 34,14% no nível +1,41 e o t com variação de 127 a 583 minutos. Foi indicado uma sequência de onze experimentos, os quais foram realizados em triplicata.

Tabela 12: Fatores a serem estudados no planejamento experimental.

Amostra	Fatores		
	Normalização	Tempo de equilíbrio (min)	% Argila (%)
1	-1,41 ; 0	127	20
2	+1 ; -1	525	10
3	0 ; 0	330	20
4	-1 ; +1	195	30
5	0 ; 0	330	20
6	-1 ; -1	195	10
7	0 ; 0	330	20
8	+1 ; +1	525	30
9	0 ; +1,41	330	34,14
10	+1,41 ; 0	583	20
11	0 ; -1,41	330	5,86

5.3.8.1. Procedimento experimental

Procedeu-se os ensaios de adsorção de forma similar ao realizado nos ensaios de cinética de adsorção de AM, onde a concentração do adsorvente e do corante foram fixadas em $0,2 \text{ g L}^{-1}$ e $1,55 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente variando apenas a quantidade de argila no adsorvente e o tempo de equilíbrio. A determinação da capacidade de adsorção no equilíbrio (Q_e) é dado pela relação da equação 24 [231]:

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m} \quad \text{eq. 24}$$

Onde: C_o = concentração inicial de AM em solução (mg L^{-1}); C_e = concentração de AM medida após o tempo de equilíbrio em solução (mg L^{-1}); m = massa de adsorvente (g); V = volume da solução (L).

5.4. Resultados e discussão

5.4.1. Estabilidade dos pellets em água

As imagens do estado dos pellets durante o período do ensaio são apresentados no material suplementar. Nos ensaios realizados incorporando-se tanto caulinita quanto metacaulinita apresentaram-se estáveis a temperatura de torrefação de 260 °C mesmo após quinze dias de ensaio, onde os pellets permaneceram inteiros e a água onde estes se localizavam permaneceu com cor e aspecto similar em todas as quantidades estudadas.

Nos ensaios realizados com caulinita a temperaturas de torrefação menores pode-se observar a diminuição da estabilidade dos pellets em água. Ao final de quinze dias de ensaio os pellets feitos a 240 °C permaneceram inteiros e não se desmancharam, no entanto a água onde os pellets se encontravam perdeu a transparência e se mostrou amarelada, tendo como provável causa a liberação de óleos e resinas por parte da biomassa torrefada mesmo após o processo de lavagem dos pellets. A 220 °C, todos os pellets com adição de caulinita perderam sua forma e se desmancharam, onde também houve o amarelamento da água utilizada no ensaio.

Resultados similares foram obtido em ensaios com pellets de biocarvão de pinha sem a presença de argila, onde estes permaneceram inteiros nos pellets torrefados a 260 °C e a 240 °C e se desmancharam quando torrefados a 220 °C, além da água onde o biocarvão torrefado a 240 °C perdeu sua transparência. Com resultados similares, é possível identificar que a adição de caulinita e metacaulinita não interferem negativamente na estabilidade dos pellets de P260 em água.

Também foi possível notar que a proporção de adição de caulinita e metacaulinita aos pellets de biomassa não interfere negativamente na estabilidade destes em água pois foram obtidos resultados similares em todas as proporções avaliadas, onde o amarelamento da água e o desmanche dos pellets se manteve uniforme em todas as proporções estudadas.

5.4.2. Análise térmica

Na TG/DTG-DTA de KIn-T0, figura 24, é possível notar três eventos de perda de massa. O primeiro deles é exotérmico e termina em 124 °C. O segundo evento é endotérmico, com início em 398 °C, máximo em 512 °C e término em 668 °C. O terceiro evento de perda de massa é exotérmico e tem início em 950 °C, com a análise

terminando antes deste atingir seu término. Esses eventos são similares aos encontrados para a caulinita e quartzo na literatura [131-133]. O primeiro evento se refere à saída de água adsorvida na estrutura da caulinita. O segundo evento é atribuído a saída de água de constituição referente a desidroxilação da caulinita, com conseqüente mudança de fase para a metacaulinita. O terceiro evento está relacionada a mudança de fase do quartzo para mulita, com final, segundo a literatura, em temperaturas acima de 1000 °C. A perda de massa na mudança de fase da caulinita para a metacaulinita foi de 10,46%.

A termogravimetria das misturas de biocarvão com caulinita e com metacaulinita estão apresentados nas figuras 25 e 26, respectivamente, onde as TG estão apresentadas nas figuras (a), as DTG nas figuras (b), as DTA nas figuras (c) e os resíduos ao final das análises nas figuras (d). Pode-se

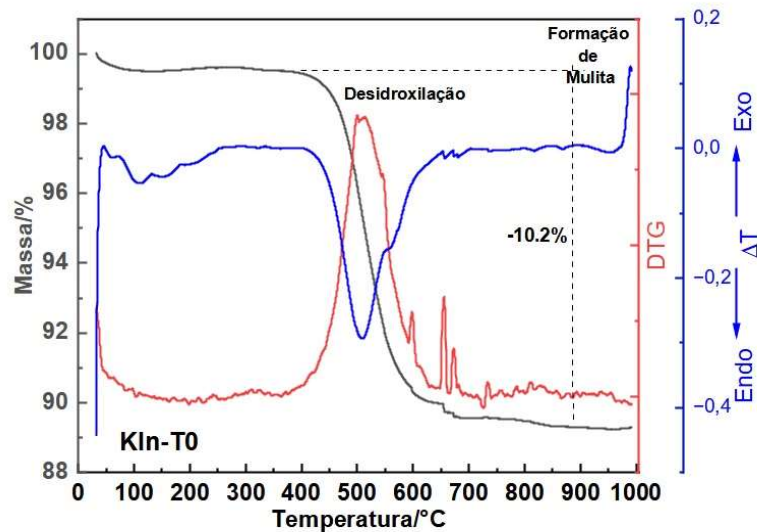


Figura 24: TG/DTG-DTA de Kln-T0

identificar três eventos de perda de massa. Um primeiro evento com início em 30 °C e final em 150 °C associado à saída de umidade do biocarvão e/ou das argilas, e dois eventos de perda de massa que ocorrem próximos, com início próximo a 250 °C e final em 530 °C.

Observa-se que todas as amostras possuem esses três eventos de perda de massa, mas esses ocorrem em intensidades diferentes. O primeiro evento associado à umidade tem relação inversa com a quantidade de argila (seja ela caulinita ou metacaulinita) associada ao biocarvão, onde há menos umidade no biocarvão conforme há mais argila incorporada a este.

As curvas DTG oriundas da mesma análise térmica das misturas de biocarvão com caulinita e metacaulinita estão apresentadas na figura 25 (b) e 26 (b), respectivamente. Com base nessas curvas foi possível observar com mais clareza os dois últimos eventos de perda de massa da análise. Podemos observar que o segundo evento de perda de massa tem uma temperatura de máximo similar, estando em torno de 312 °C e 322 °C para o biocarvão contendo caulinita e de 313 °C a 319 °C para o biocarvão contendo

metacaulinita. Esses valores são próximos aos observados na termogravimetria de biocarvões contendo apenas pinha e está principalmente associado a decomposição da celulose e hemicelulose presentes no biocarvão e oriundas da biomassa [233].

Observa-se também que, conforme há o aumento da quantidade de argila em ambos os biocarvões analisados diminui-se a intensidade dessa banda na DTG, com exceção dos biocarvões contendo de 5% a 20% de metacaulinita, que possuem um valor de máximo próximos.

No terceiro evento de perda de massa amostras apresentam, geralmente, uma banda mais larga na DTG, associada principalmente a decomposição mais lenta da lignina que, por ser um polímero com estrutura não definida, pode apresentar várias formas diferentes de decomposição térmica [233].

Nas amostras de biocarvões contendo caulinita, é possível notar que a intensidade destes também diminui com o aumento de argila incorporada e também é possível notar que as amostras com menos caulinita apresentam dois ombros, um maior (sendo este a temperatura máxima desse terceiro evento de perda de massa) entre 425 °C e 430 °C e outro menor entre 455 °C e 475 °C. Conforme há o aumento da quantidade de caulinita incorporada, o primeiro ombro diminui de intensidade mais rapidamente que o segundo, havendo um deslocamento do máximo do terceiro evento de perda de massa para o segundo ombro. Esta mudança de comportamento pode estar relacionada com a mudança de fase da caulinita para metacaulinita pois este processo pode acontecer em temperaturas menores quando queimada em conjunto com biomassa vegetal, pois o processo exotermo da queima dos materiais lignocelulósicos libera energia, favorecendo o processo endotérmico da desidroxilação da caulinita [234]. Dessa forma, o evento endotérmico da mudança de fase da caulinita acontece em temperatura similar a degradação exotérmica da celulose e lignina.

Este comportamento térmico também pode ser visto na quantidade de resíduo ao final da análise térmica dos biocarvões produzidos a partir da mistura de biocarvão de pinha e caulinita, figura 25 (d). A quantidade de resíduo das misturas é maior do que a quantidade de argila esperada ao final da análise aumenta com o aumento da quantidade de caulinita adicionada ao biocarvão onde, em materiais com mais de 10% de biocarvão, há cerca de 20% a mais de resíduo que o estimado com base na massa de caulinita. Neste caso a caulinita age como um protetor térmico sobre o biocarvão, onde a argila dificulta a ação da energia térmica e do oxigênio sobre o material orgânico e diminuindo a degradação do biocarvão por via térmica.

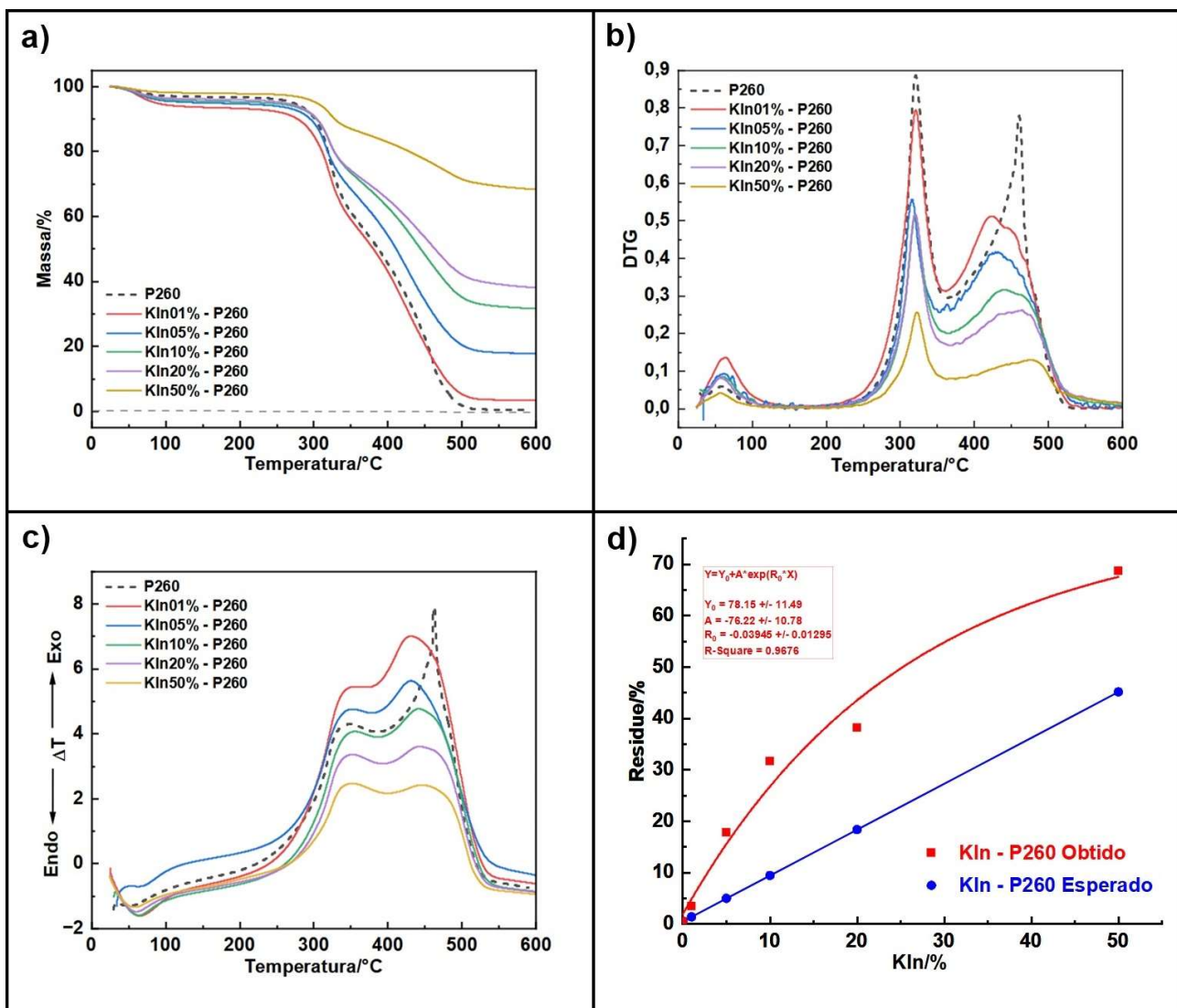


Figura 25: Análise térmica dos biocarvões formados a partir da mistura de Kln-T0 e P260: a) TG, b) DTG, c) DTA, d) porcentagem de resíduo após análise.

Nas amostras com metacaulinita, o terceiro evento de perda de massa ocorre de várias formas diferentes, variando entre bandas com apenas um pico para bandas com ombros e em temperaturas de 415 °C a 453 °C. No entanto, também é possível notar a diminuição de intensidade do terceiro evento de perda de massa, associado a maior presença de metacaulinita nas amostras.

O terceiro evento de perda de massa acontece em apenas um evento, enquanto MKln30%-P260 e MKln50%-P260 apresentam uma banda mais larga, apresentando-se na forma de platô. Na análise da DTA, é observado que a temperatura de máximo de energia liberada em materiais com até 20% de metacaulinita é menor do que o observado na análise térmica de P260 e, tendo em vista a característica mais reativa da

metacaulinita, esta pode acelerar o processo de degradação térmica do biocarvão no terceiro evento de perda de massa.

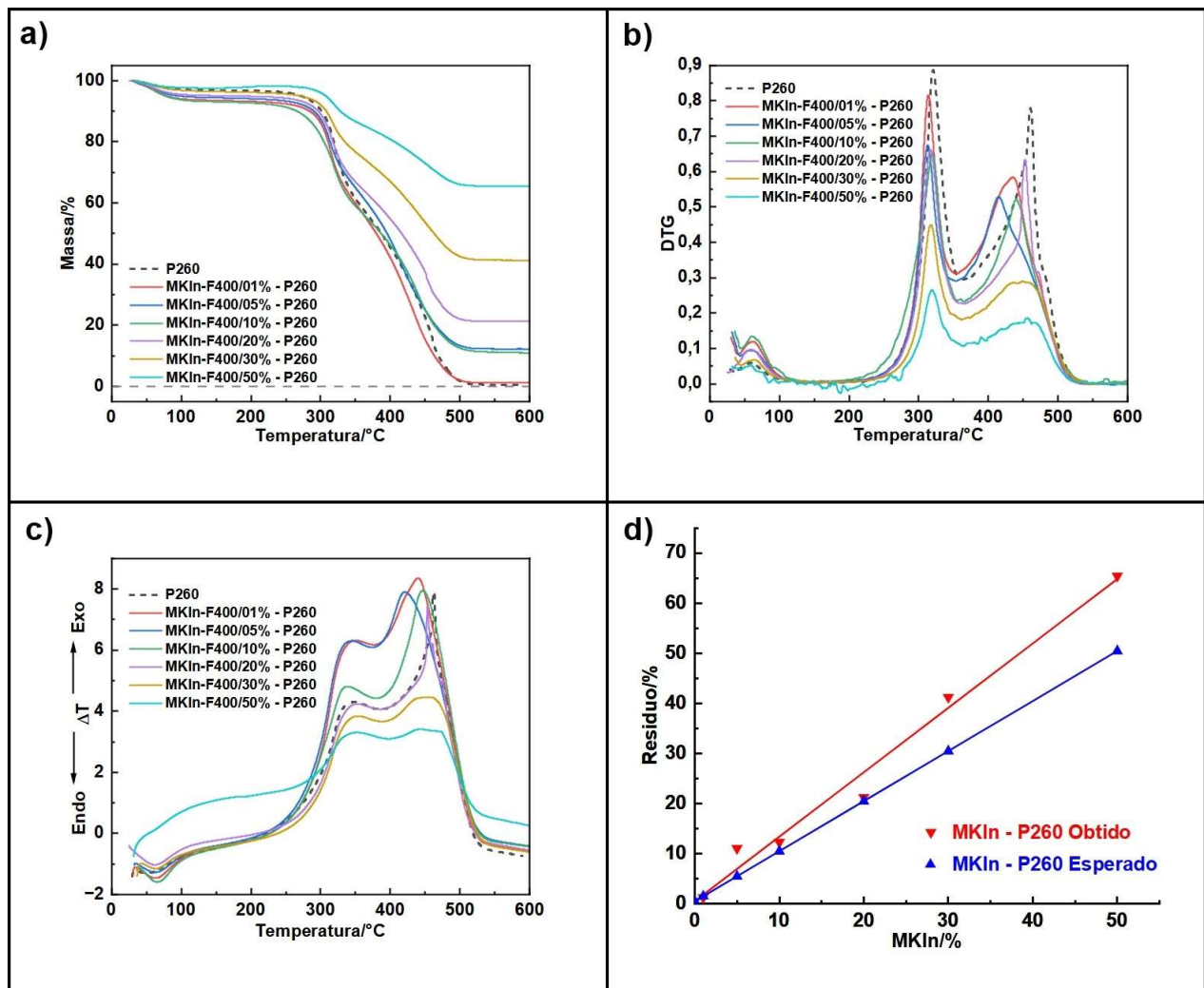


Figura 26: Análise térmica dos biocarvões formados a partir da mistura de MKIn-800 e P260: a) TG, b) DTG, c) DTA, d) porcentagem de resíduo após análise.

Na análise de quantidade de resíduos pós análise térmica, figura 26 (d) observamos que, apesar da metacaulinita também exercer proteção térmica do biocarvão no material, esta é menor do que o observado na análise térmica dos biocarvões de mistura de biomassa de pinha e caulinita. A metacaulinita tem estabilidade térmica na faixa de temperatura da análise térmica, diminuindo a ação de absorção de energia e calor que ocorre na desidroxilação da caulinita.

5.4.3. Difractometria de raios X

Os difratogramas de raios X de caulinita natural (KIn-RAW) e de KIn-T0 estão apresentados na Figura 27 (a). Por meio das inflexões do material natural, é indicado que a argila caulinita e quartzo são os constituintes do argisolo que possuem cristalinidade

[132]. É possível observar que os picos acontecem nos mesmos graus de inflexão, evidenciando que o pré-tratamento químico não modificou a estrutura cristalina do argisolo [132]. A distância basal encontrada para a inflexão d_{001} determinada pela Lei de Bragg é de 7,03 Å, valor em concordância com a literatura para caulinita com pouco grau de desordem, que variam de 7,00 a 7,05 Å [131-133].

A fim de evidenciar os efeitos da biomassa no processo de desidroxilação, foram realizados em DA SILVA et. al [234], difratogramas de caulinita calcinada a 400 °C sem material orgânico (Kln400), e com material orgânico a 50% m/m (MKlnF400) e de MKln800, apresentados na figura 27 (b). As inflexões do difratograma de Kln400 são muito semelhante as de Kln-RAW e de Kln-T0, denotando que a calcinação a 400 °C não causou modificações na estrutura cristalina do argisolo.

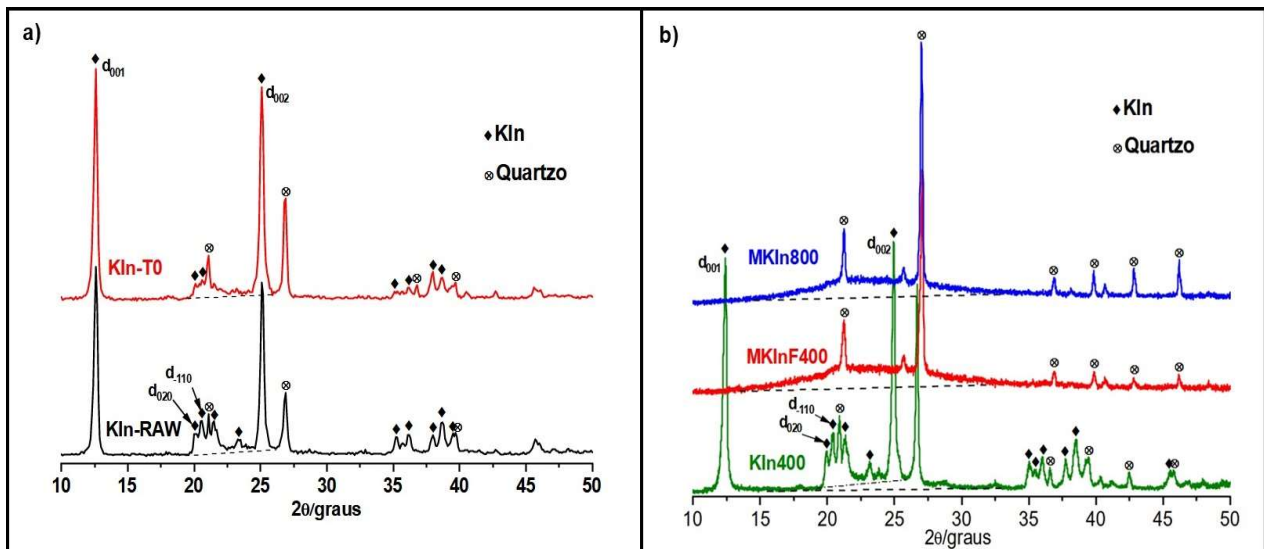


Figura 27: Difractometria de raios X de: a) Kln-RAW, Kln-T0 b) Kln400, MklF400 e Mkl800

A distância basal determinada pela Lei de Bragg se mantém em 7,01 Å, com o material calcinado a 400 °C mantém o mesmo grau de ordenação que o material sem calcinação. Apenas as inflexões referentes ao quartzo permanecem evidenciadas no difratograma de MklF400 e Mkl800, e as inflexões de caulinita não são detectadas, constatando que os materiais apresentam certa amorficidade após o tratamento térmico. Isso evidencia que a caulinita perdeu sua estrutura cristalina, dando lugar a um material amorfo característico da metacaulinita. Nota-se também, que o quartzo possui estabilidade térmica, pois suas inflexões permaneceram as mesmas em todos os materiais calcinados [132-133].

5.4.4. Espectrofotometria na região do infravermelho

Os espectros de Kln-T0, MKln800, P260 e da biomassa tratada mas sem torrefação são mostrados na Figura 28. No espectro de Kln-T0 observa-se principalmente as bandas características da caulinita: as bandas de O-H formando ligação de hidrogênio entre as lamelas de argila entre 3600 e 3700 cm^{-1} ; de Si-O e Si-O-Si entre 1000 e 1100 cm^{-1} e abaixo de 500 cm^{-1} evidenciando as ligações que ocorrem nas camadas de tetraedros de óxidos de Silício da argila; de Si-O-Al entre 700 e 800 cm^{-1} e por volta de

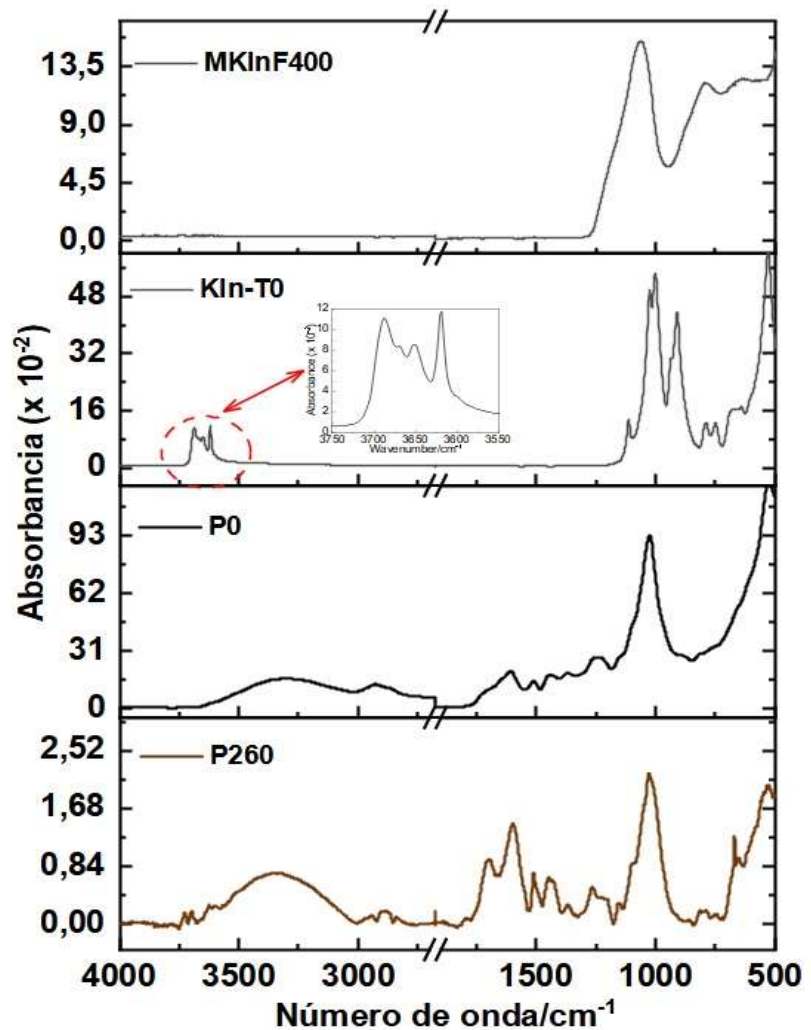


Figura 28: Espectros na região do infravermelho de P0, P260, argila caulinita (Kln-T0) e metacaulinita (Mkln-F400).

530 cm^{-1} características das ligações que ocorrem entre a camada tetraédrica de óxidos de Silício e a camada octaédrica dos óxidos e hidróxidos de Alumínio; e as ligações de Al-O-H entre 900 e 950 cm^{-1} e entre 600 e 700 cm^{-1} características das camadas octaédricas da argila [130].

Na metacaulinita as células unitárias da argila estão diretamente ligadas, não havendo ligação de hidrogênio espaço entre uma lamela e outra e tendo um aumento na intensidade da banda de Si-O-Al. Também é observado o alargamento das bandas de transmissão na metacaulinita, devido a maior desorganização estrutural que o material apresenta. Na metacaulinita pura, é possível notar apenas três bandas mais largas, em 1064 cm^{-1} e em 442 cm^{-1} referentes a óxidos de silício e em 794 cm^{-1} relacionado a vibração angular da ligação Si-O-Al.

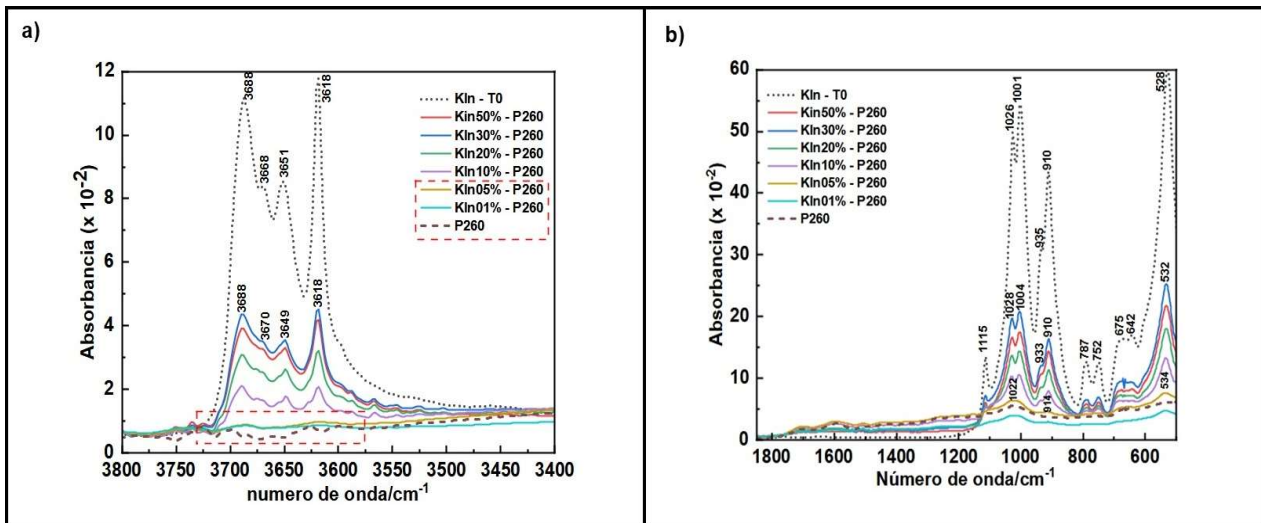


Figura 29: Espectros na região do infravermelho dos biocarvões provenientes das misturas de biomassa de pinha e caulinita.

No espectro do biocarvão P260 são observadas várias bandas características dos biocarvões produzidos a partir da biomassa de pinha: duas bandas alongadas, com máximos em 3300 cm^{-1} (atribuídas a estiramentos das ligações de hidrogênio) e 2926 cm^{-1} atribuídas ao estiramento simétrico do grupo CH_2 contidos no material orgânico da biomassa) [230]. Também são observadas várias bandas agudas em 1704 , 1591 e 1512 cm^{-1} que podem ser atribuídas a uma superposição de estiramentos dos grupos $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}=\text{C}$ de grupos carboxílicos [228]. Também são localizadas pequenas bandas entre 1434 e 1155 cm^{-1} , características de ligações dos anéis aromáticos de materiais lignocelulósicos, que culminam em uma banda larga em 1023 cm^{-1} atribuídas as ligações $\text{C}-\text{O}$ presentes principalmente nas ligações entre os monômeros de glicose componentes tanto da celulose quanto da hemicelulose [230].

Nos espectros dos biocarvões da mistura de biomassa de pinha e caulinita, figura 29, observa-se nos espectros até 5% de caulinita que as bandas características da argila não são evidentes, observando-se apenas as bandas características do biocarvão descritas no parágrafo anterior. Com o acréscimo de quantidades maiores de caulinita, as bandas características da argila tornam-se mais evidentes a partir do biocarvão torrefado com 10% da mesma e aumentando sua intensidade na mesma proporção de caulinita adicionada.

Os espectros da metacaulinita e das misturas de biomassa e metacaulinita torrefados a 260 °C são apresentados na Figura 30. As três bandas de absorção da metacaulinita ficam mais evidentes conforme há o incremento de metacaulinita no biocarvão torrefado. Desde o material com apenas 1% de metacaulinita no biocarvão, é possível observar o incremento das

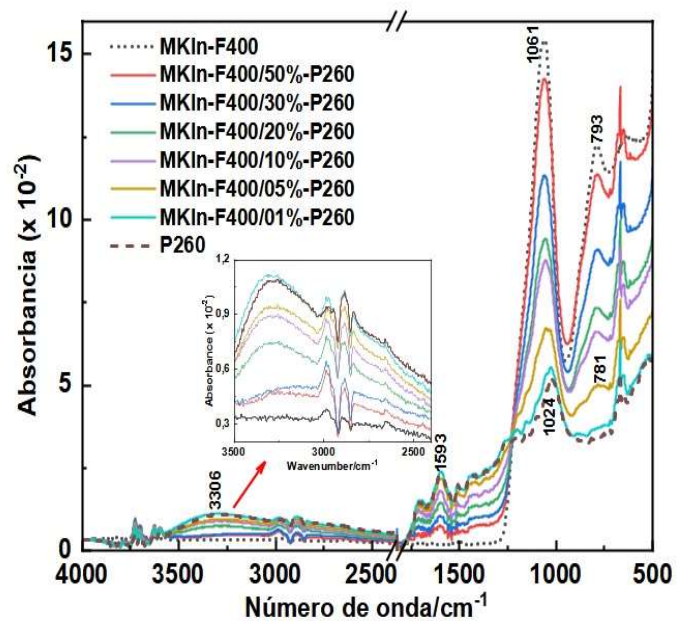


Figura 30: espectros na região do infravermelho dos biocarvões provenientes das misturas de biomassa de pinha e argila metacaulinita.

bandas nesses comprimentos de onda e, no biocarvão com 10% de metacaulinita, as bandas do biocarvão de pinha já se tornam pouco visíveis em comparação com as bandas nos números de onda da metacaulinita.

5.4.5. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são obtidas com o gráfico da concentração de AM adsorvida dividida pela massa do adsorvente no eixo y e a concentração de AM em equilíbrio no eixo x. As isotermas de adsorção de AM em P260, bem como em caulinita e em metacaulinita são apresentados na figura 31. Nas isotermas é observado que a caulinita foi o adsorvente com maior capacidade de adsorção em todo o intervalo estudado, sendo este o adsorvente com melhor desempenho na remoção de AM do meio aquoso. Dentre os outros adsorventes, o biocarvão P260 apresentou melhor desempenho em concentrações mais altas, enquanto a metacaulinita teve melhor remoção de AM em concentrações mais baixas.

A isoterma de adsorção de AM em caulinita tem o maior aumento da quantidade de AM adsorvida até esta estabilizar, apresentando um patamar de adsorção, evidenciando que o processo adsorptivo é mais facilitado nesse adsorvente. As isotermas de adsorção de AM em P260 e em metacaulinita tem um processo mais longo de adsorção até atingir o

patamar de adsorção, mostrando que a adsorção de AM nestes dois adsorventes é menos favorável e com capacidade de adsorção menores que o observado na caulinita.

Com base na classificação de Giles, pode-se observar que as isotermas da caulinita, P260 e carvão antracitoso possuem o tipo L de isoterma. A caulinita e o carvão antracitoso apresentam isoterma de classificação L3, onde o processo adsortivo foi realizado até se encontrar entre o primeiro e o segundo patamar de adsorção; enquanto a isoterma de adsorção de AM em P260 foi classificada como L estágio mx, onde a isoterma tem um início quase linear até atingir o patamar de adsorção. Isotermas do tipo L acontece em sistemas onde há uma afinidade entre adsorvente e adsorvato, fazendo com que a quantidade de sítios ativos na superfície do adsorvente seja a causa da diminuição na quantidade de moléculas adsorvidas e pela formação do patamar de adsorção.

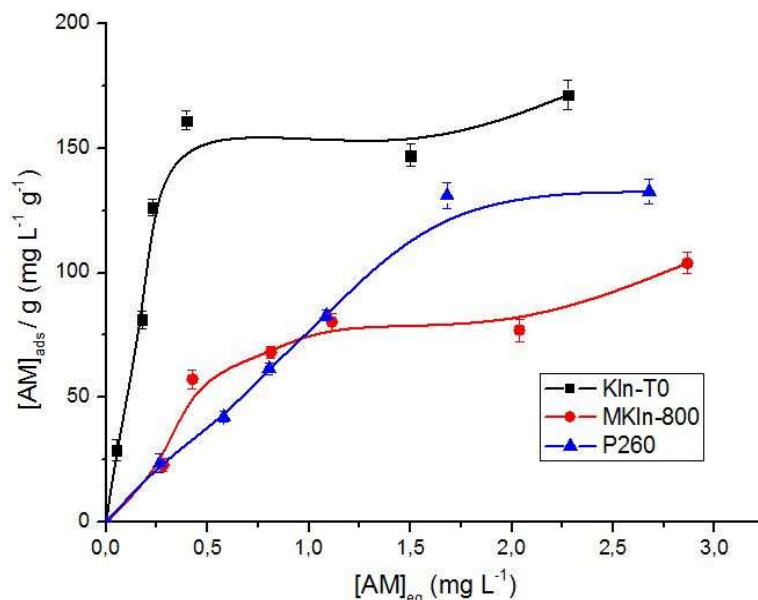


Figura 31: Isotermas de adsorção de AM em P260, Caulinita e metacaulinita.

A isoterma de adsorção de AM em metacaulinita tem classificação S3, esta acontece até a adsorção atingir um estágio entre o primeiro e o segundo patamar de adsorção, no entanto o início convexo da isoterma demonstra que adsorvente e adsorvato não possuem muita afinidade e o início do processo adsortivo é dificultado.

As isotermas de adsorção dos biocarvões formados a partir da mistura de biomassa de pinha e argila caulinita, bem como de P260 e da argila caulinita, são mostrados na figura 32. Todas as isotermas das misturas possuem um formato entre L1 e L2, onde há uma interação favorável com o AM no início do processo de adsorção e, conforme há o aumento da concentração inicial de AM no meio aquoso o aumento da concentração adsorvida deste é menor. Este formato é mais similar ao observado em

P260 do que o observado na isoterma de adsorção de AM em caulinita, no entanto, conforme há o aumento da presença de caulinita, mais favorável é o início do processo adsorptivo das misturas em comparação com P260, fazendo com que o início de cada isoterma esteja mais próximo do eixo y, ao ponto que o primeiro ponto da isoterma de AM em Kln50%-P260 é próximo ao isoterma da caulinita e um início de processo adsorptivo tão favorável quanto.

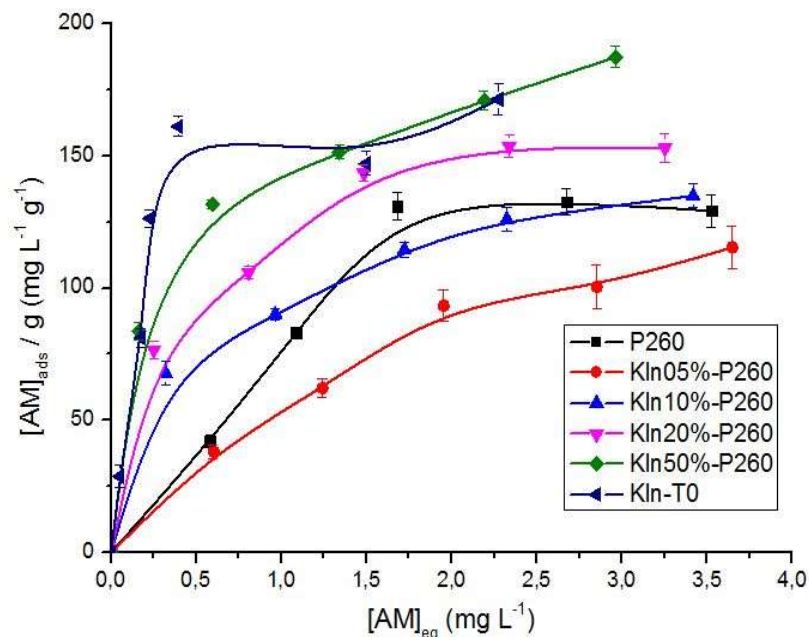


Figura 32: Isotermas de adsorção de AM em P260, Kln-T0 e biocarvão formado por misturas de biomassa de pinha e argila caulinita ($T = 25^{\circ}\text{C}$)

É observado que os materiais formados com menor quantidade de caulinita tem uma menor adsorção de AM do que o observado na isoterma de adsorção de AM em P260, onde a $[\text{AM}]_{\text{ads}} / \text{g}$ de Kln05%-P260 foi menor que a de P260 em todos os pontos e de Kln10%-P260 é menor que em P260 em concentrações intermediárias de AM (entre $9,35 \times 10^{-6}$ e $1,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). Conforme há o aumento da quantidade de caulinita no material há o aumento da quantidade de AM adsorvida, onde Kln20%-P260 teve $[\text{AM}]_{\text{ads}} / \text{g}$ similar ao de Kln-T0 em dois pontos (em $3,12 \times 10^{-6}$ e $9,35 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) e Kln20%-P260 teve $[\text{AM}]_{\text{ads}} / \text{g}$ similar em todos os pontos exceto $6,25 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

5.4.5.1. Modelos de isotermas de adsorção

5.4.5.1.1 P260, Kln-T0 e MKln-800

A adequação dos dados aos modelos foi avaliada por meio do coeficiente de determinação da reta (R^2) sendo que os resultados se adequam ao modelo proposto

quanto mais próximo o R^2 da unidade. Os valores de R^2 e dos parâmetros obtidos para P260, KIn-T0 e MKIn-800 estão apresentados na tabela 13.

Tabela 13: Parâmetros obtidos com a aplicação dos dados de isoterma de adsorção nos modelos adsorptivos para P260, caulinita e metacaulinita.

	Langmuir			Freundlich			DRK				
	R^2	K_L (L mg ⁻¹)	Q_{max} (mg g ⁻¹)	R^2	K_f	1/n	R^2	K_{DRK}	Q_s	ϵ	E_D
P260	0,734	2,7092	296,74	0,947	6,477	0,700	0,778	$3,72 \cdot 10^{-8}$	0,711	-3665,4	3666,2
Caul.	0,989	0,1394	175,35	0,752	8,852	0,318	0,923	$1,05 \cdot 10^{-8}$	0,804	-6897,4	6900,7
Metac.	0,868	0,7057	118,20	0,781	6,111	0,481	0,924	$3,46 \cdot 10^{-8}$	0,688	-3800,9	3801,4

O modelo de adsorção de Langmuir assume o processo de adsorção em monocamada que acontece em sítios idênticos em energia de ativação da adsorção e que possuem o mesmo nível de afinidade com o adsorvato, formando um processo homogêneo de adsorção. O adsorvente onde os dados se adequam melhor ao modelo de adsorção de Langmuir é o de AM em caulinita, evidenciando que esse adsorventes é o mais homogêneo. Este é de origem mineral e não passou por tratamento térmico, sendo o único dos adsorventes estudados a possuir essas características.

Existem dois parâmetros no modelo de Langmuir onde é possível elucidar melhor o processo de adsorção; o parâmetro K_L é a constante de Langmuir onde este é um parâmetro termodinâmico do modelo e quanto maior o valor de K_L mais favorável é o processo de adsorção, o parâmetro Q_{max} está relacionado com a capacidade de adsorção que foi obtido na isoterma estudada, onde maior é a capacidade de adsorção quanto maior Q_{max} . Dentre esses parâmetros, Q_{max} da caulinita foi cerca de 245% maior que o obtido pelo carvão antracitoso (Tabela 10), valor que é condizente com as isotermas de adsorção, onde o patamar da isoterma de adsorção da caulinita é alcançado em concentração cerca de 2,5 vezes maior que o alcançado na isoterma de AM em carvão antracitoso (figura 23). Com relação ao parâmetro K_L , o valor obtido para o carvão antracitoso é 22% maior, demonstrando que o processo é mais facilitado no carvão antracitoso e este atinge o seu patamar de adsorção de AM e se satura mais rapidamente do que a caulinita.

O modelo de adsorção de Freundlich tem origem empírica e descreve processos reversíveis e não-ideais de adsorção, que não são descritos por Langmuir. No modelo de Freundlich os sítios de adsorção não necessitam ser idênticos e a energia de adsorção e as afinidades entre adsorvente e adsorvato não necessitam ser uniformes, onde a superfície pode ser heterogênea. A isoterma de adsorção de AM em P260 foi satisfatoriamente determinadas pelo modelo de Freundlich. Assim como grande parte dos materiais produzidos a partir de matéria-prima com origem vegetal, os biocarvões formados tendem a ter uma estrutura com sítios ativos heterogêneos.

Os parâmetros de K_f e $1/n$ auxiliam a elucidar o processo de adsorção. K_f representa a constante de Freundlich, e é uma medida qualitativa e comparativa da capacidade de adsorção de AM em cada um dos adsorventes, enquanto $1/n$ é um parâmetro utilizado como base para avaliar se o processo adsorptivo é favorável ou não. Quando $0 < 1/n < 1$, o processo de adsorção é favorável, sendo desfavorável em $1/n > 1$ e irreversível em $1/n = 1$. Em P260 o processo adsorptivo de mostrou favorável por possuir $1/n$ menor que 1.

O modelo de adsorção DRK é um modelo semiempírico geralmente utilizado para expressar o mecanismo de adsorção com distribuição de energia Gaussiano em superfícies heterogêneas. O modelo descreve o mecanismo de preenchimento de poros por meio de fisissorção, onde os sítios de adsorção são preenchidos em multicamada regidas principalmente pelas forças de Van der Waals. Apenas a isoterma de adsorção de AM em metacaulinita teve maior R^2 para o modelo DRK de adsorção, evidenciando que o processo adsorptivo de AM em metacaulinita segue um modelo de fisissorção em multicamada regida por forças de Van der Waals. A fisissorção é corroborada pelo parâmetro ϵ e pelo parâmetro E_D , que calculam a energia potencial de adsorção e a energia livre de adsorção, respectivamente. A adsorção de AM em metacaulinita possuiu ϵ negativo e baixa E_D , determinando que o processo de adsorção é um processo de fisissorção.

Pelo processo de isotermas de adsorção é possível observar que a metacaulinita não seria adequada como aditivo para os pellets de biocarvão de pinha, P260. A metacaulinita mostrou um processo adsorptivo menos facilitado da sonda espectrofotométrica AM e uma menor capacidade de adsorção quando comparado com P260, além de não melhorar consideravelmente a estabilidade dos pellets em água e não alterar significativamente o biocarvão como evidenciado pelas análises térmica e espectrofotometria na região do infravermelho.

5.4.5.1.2 Misturas de biomassa de pinha e argila caulinita

Os valores de R^2 e dos parâmetros obtidos a partir da adequação dos dados de adsorção de AM em Kln05%-P260 até Kln50%-P260 ao modelos adsorptivos de Langmuir, Freundlich e DRK estão apresentados na tabela 14.

Tabela 14: Parâmetros obtidos com a aplicação dos dados de isoterma de adsorção das misturas de biomassa de pinha e caulinita nos modelos adsorptivos.

	Langmuir			Freundlich			DRK			
	R^2	K_L (L mg ⁻¹)	$Q_{máx}$ (mg g ⁻¹)	R^2	K_F	1/n	R^2	K_{DRK}	Q_s	ϵ
Kln05%-P260	0,969	2,398	191,09	0,974	5.672	1,612	0,945	8,34 10 ⁻⁸	0,717	-2449,2
Kln10%-P260	0,942	0,567	164,34	0,883	7,332	2,936	0,777	2,56 10 ⁻⁸	0,755	-4417,8
Kln20%-P260	0,994	0,368	172,71	0,957	7,897	3,415	0,902	1,93 10 ⁻⁸	0,777	-5090,1
Kln50%-P260	0,993	0,315	200,92	0,983	8,582	3,726	0,944	1,36 10 ⁻⁸	0,804	-6072,3

Pode-se observar que o modelo na qual a isoterma de adsorção se adequa varia de acordo com a quantidade de argila caulinita presente no biocarvão onde, no caso do biocarvão com menor quantidade de argila (Kln05%-P260) o modelo de Freundlich se adequou mais aos dados de isoterma de adsorção (similar a P260), nos três biocarvões com maior quantidade de argila na mistura o modelo de Langmuir se mostrou o mais adequado para os dados de isoterma, similar a isoterma de adsorção de AM em caulinita.

Nos coeficientes da isoterma de adsorção de Freundlich K_F está relacionado a capacidade de adsorção e 1/n está relacionado a heterogeneidade do material adsorvente. Para Kln05%-P260, observamos que esta apresenta um menor K_F do que o observado em P260 (tabela 13) denotando que P260 tem uma maior capacidade de adsorção que o biocarvão com mistura de biomassa de pinha e argila caulinita. No entanto o 1/n de P260 é mais próximo de 1 que o de Kln05%-P260, sendo que quando 1/n é igual a 1 a equação do modelo descreve a isoterma de Langmuir para processos de adsorção homogêneos e, sendo assim, P260 apresenta uma menor heterogeneidade que o biocarvão oriundo da mistura.

Nos coeficientes da isoterma de adsorção de Langmuir K_L é um parâmetro termodinâmico ligado ao favorecimento do processo de adsorção enquanto $q_{máx}$ é a medida da capacidade máxima de adsorção na monocamada. Pode-se observar que tanto K_L quanto $q_{máx}$ aumentam com o aumento da quantidade de caulinita no biocarvão, evidenciando que, em porcentagens de caulinita acima de 10%, a adsorção de AM se intensifica e tanto o processo quanto o favorecimento da reação aumentam.

Comparando-se com os valores da adsorção de AM em caulinita pura com o das misturas, observa-se que a caulinita possui maior K_L , sendo o adsorvente com processo mais favorável de adsorção de AM; no entanto este apresenta valor de $q_{máx}$ apenas 2,64 mg g⁻¹ maior que $K_{In20\%-P260}$ e valor 25,57 mg g⁻¹ menor que $K_{In50\%-P260}$, evidenciando que estes possuem um efeito sinérgico em maiores quantidades de caulinita a ponto de superar a capacidade de adsorção da caulinita pura.

Comportamentos similares são observados em sistemas de biocarvão e argila, havendo interação eletrostática e a troca de cátions, onde em menores quantidades de argila em compósitos com biocarvão há uma menor adsorção evidenciando uma interação antagônica entre eles [141,230]. No entanto, com o aumento da quantidade de argila no sistema, a caulinita e a biomassa de pinha torrefada passam a agir de forma sinérgica, aumentando a concentração de AM adsorvida.

5.4.6. Cinética de adsorção

Os gráficos de cinética de adsorção de AM em P260 e em caulinita estão na figura 33 (a) e (b), respectivamente. A adsorção de AM em P260 alcança concentração adsorvida constante entre 360 e 540 minutos, onde a concentração por grama de biocarvão estabiliza próximo a $5,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ g⁻¹.

Em contrapartida a adsorção de AM em caulinita obteve concentrações maiores adsorvidas com equilíbrio em tempos menores de equilíbrio. A concentração constante foi alcançada com 70 minutos de tempo de equilíbrio e com capacidade de adsorção de $8,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ g⁻¹.

Maior concentração adsorvida e maior velocidade na adsorção são características bastante desejáveis para um adsorvente para promover a remoção de contaminantes do meio aquoso [128,141,227,231]. Com capacidade cerca de 60% maior e uma maior velocidade de adsorção, a caulinita pode ser usada em misturas com biocarvão para melhorar esses aspectos na adsorção de AM.

Os parâmetros obtidos com a adição dos dados nos modelos cinéticos de adsorção são mostrados na tabela 15. Em ambos os ensaios o modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, com R^2 maior que 0,99.

Tanto a constante de velocidade de adsorção quanto a capacidade máxima de adsorção foram maiores para a adsorção de AM em caulinita, onde a velocidade de adsorção é cerca de 6,5 vezes maior e a capacidade de adsorção é 64% maior do que o obtido com P260. Esses resultados são similares aos obtidos nos gráficos de cinética de adsorção e corroboram o melhor desempenho da caulinita como adsorvente.

Utilizando a equação obtida no modelo de pseudo-segunda ordem, é possível estimar valores teóricos para a capacidade de adsorção em determinados tempos de equilíbrio. Utilizando a equação da reta obtida e segundo a equação linearizada do modelo de pseudo-segunda ordem temos que a variável Y equivale a t / Q_t e a variável x equivale a t, obtemos uma equação onde é possível estimar a capacidade de adsorção em um dado tempo de equilíbrio, Q_t . Aplicando-as na equação da reta obtida pela adsorção de AM em P260, conseguimos estimar a capacidade de adsorção do biocarvão, segundo a equação 25.

$$\frac{t}{Q_t} = 0,1207t + 3,58652$$

Eq. 25

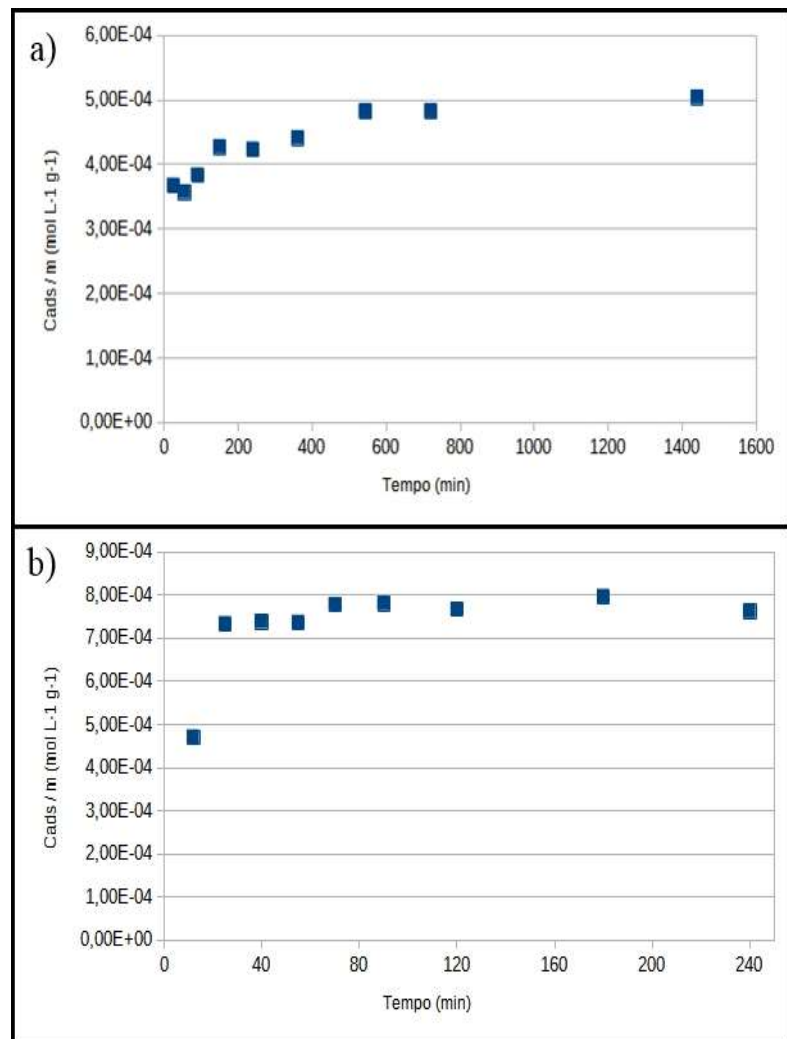


Figura 33: Ensaio de cinética de adsorção de AM em P260 e em Caulinita.

É possível comparar os Q_t teóricos com os Q_e experimentais obtidos pelas misturas de biocarvão e argila, a fim de se observar se a com a adição de argila há um maior desempenho do que o obtido apenas com biocarvão. Para tanto, efetuou-se os cálculos utilizando a equação 10 e substituindo-se os valores de t pelos tempos obtidos no planejamento experimental via DCCR, no qual os valores teóricos obtidos estão apresentados na tabela 12 do planejamento experimental.

Tabela 15: Parâmetros obtidos com a aplicação dos dados de cinética de adsorção nos modelos cinéticos.

P260				
Modelo	R^2	Equação da reta	K (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	Q _e (mg g ⁻¹)
Pseudo-primeira ordem	0,4823		-	
Pseudo-segunda ordem	0,9923	Y = 0,12070 x + 3,58652	0,06371	8,2850
Difusão intrapartícula	0,6242		-	
Caulinita				
Modelo	R^2	Equação da reta	K (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	Q _e (mg g ⁻¹)
Pseudo-primeira ordem	0,4738		-	
Pseudo-segunda ordem	0,9923	Y = 0,01325 x + 10,45384	0,41220	12,96849
Difusão intrapartícula	0,3029		-	

5.4.7. Adsorção de AM por misturas de biocarvão e argila

Para melhor elucidar a capacidade de adsorção das misturas de biocarvão e argila e otimizar o uso destes como adsorvente, foi realizada uma análise estatística multivariada dos dados obtidos. Utilizou-se os tempos de equilíbrio do ensaio de cinética de adsorção no planejamento experimental, onde utilizou-se o mínimo em 60 minutos, a fim de se obter a caulinita muito próxima da sua capacidade máxima de adsorção e o tempo próximo a 360 minutos (utilizou-se o tempo de 330 minutos no planejamento) onde estimou-se ser o tempo no qual a adsorção de AM em P260 se estabiliza e se aproxima de sua capacidade máxima de adsorção.

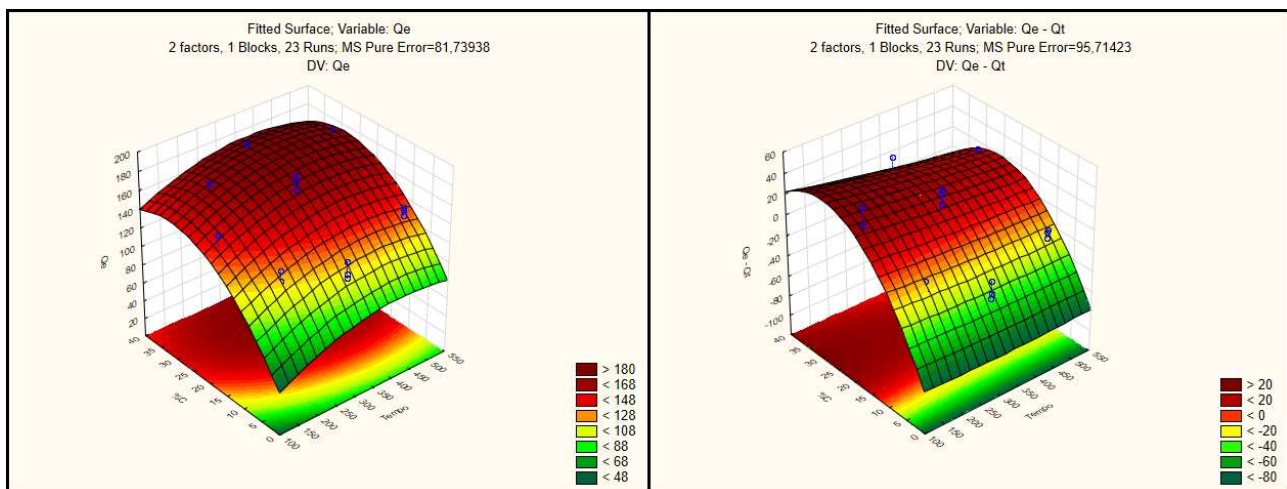


Figura 34: Superfície de resposta do planejamento experimental de (a) Q_e e (b) $Q_e - Q_t$.

Os gráficos tridimensionais da superfície de resposta em função dos fatores analisados no estudo e curvas de contorno são apresentados nas Figura 34 e 35, respectivamente. A superfície de resposta da capacidade de adsorção (Q_e) possui matriz negativa definida com convexidade para baixo, ou seja, existe um ponto de máximo estacionário que, no caso, foi o ponto de maior capacidade de adsorção experimental. Como o desejo para a determinação do melhor adsorvente nas misturas de biocarvão e caulinita deseja-se encontrar a maior capacidade de adsorção, o modelo se encontrou otimizado. O R^2 obtido para a superfície de resposta foi de 0,9026 e 0,8867 para Q_e e $Q_e - Q_t$, respectivamente, mostrando bons valores de coeficiente de correlação para superfícies de resposta

Observou-se na Figura 35 (a) e 36 (a) o mesmo padrão tanto para a porcentagem de argila quanto para o tempo, onde a capacidade de adsorção aumenta conforme há o aumento das variáveis até a capacidade de aproximar de um máximo, onde volta a diminuir. O ponto de máxima Q_e se localiza nessa área, com quantidade de caulinita entre 25% e 35% no adsorvente e tempo de contato entre 350 e 450 minutos.

No gráfico de $Q_e - Q_t$, figuras 34 (b) e 35 (b) observou-se que a adição de argila ao biocarvão teve um efeito antagônico quando adicionado em menores porcentagens ou em maiores tempos de equilíbrio, evidenciado nas áreas mais próximas das cores verde e amarelo na curva de contorno da figura 35 (b). Nas quantidades maiores de caulinita e em tempos menores a capacidade maior de adsorção e cinética de adsorção mais rápida da argila entram em evidência, superando o efeito antagônico e a capacidade de adsorção efetivamente aumenta. As áreas em vermelho evidenciam a diferença positiva entre o $Q_e - Q_t$, geralmente obtido em quantidade de caulinita entre 10 e 15%.

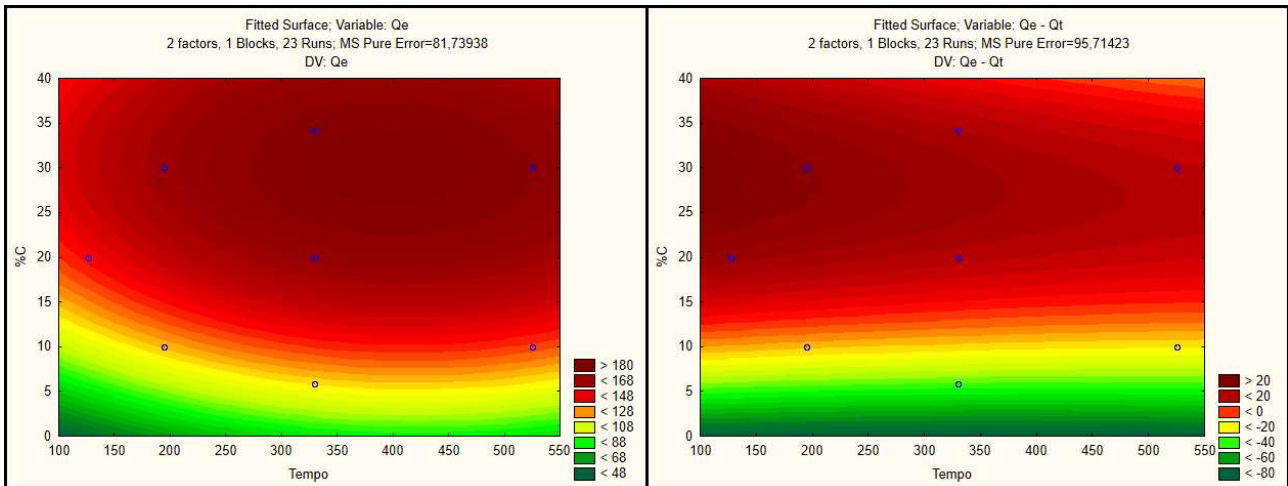


Figura 35: Curvas de contorno do planejamento experimental de (a) Q_e e (b) $Q_e - Q_t$.

A fim de avaliar quais dos fatores possui maior influência na capacidade de adsorção, calculou-se o valor-p e realizou-se o teste F dos fatores tanto no âmbito linear quanto no quadrático. Para tal, estabeleceu-se nível de confiança de 95%, onde os fatores com p-valores menores que 0,05 e F calculado maior que o F tabelado foram considerados significativos.

O quadro de análise de variância (ANOVA) e os coeficientes de regressão das equações das superfícies de resposta estão apresentados nas tabelas 16 e 17, respectivamente. Em ambos os quadros os efeitos significantes estão em negrito, onde foi realizado o teste F na ANOVA e o teste de p-valor nos coeficientes de regressão.

Por meio dos valores dos testes F observa-se que na superfície de resposta de Q_e tanto a porcentagem de caulinita quanto o tempo de equilíbrio são termos significantes por possuírem o valor de F calculado foi maior que o valor de F tabelado; e, em contrapartida, a correlação entre tempo de equilíbrio e porcentagem de caulinita não foi significativa.

Tabela 16: Análise de variância dos planejamentos experimentais.

Tabela ANOVA – Q _e					
Fator	SS	GL	MS	F calculado	F tabelado
Tempo linear	958,37	1	958,367	11,7247	5,79
Tempo Quadrático	868,49	1	868,486	10,6251	5,79
%C linear	8871,57	1	8871,565	108,5348	5,79
%C Quadrático	1480,73	1	1480,728	18,1152	5,79
Tempo por %C	8,05	1	8,051	0,0985	5,79
Falta de ajuste	100,28	2	50,142	0,6134	4,38
Erro	1226,09	25	49,044		
Total SS	13617,35	32			

Tabela ANOVA – Q _e -Q _t					
Fator	SS	GL	MS	F calculado	F tabelado
Tempo linear	285,82	1	285,821	2,98619	5,79
Tempo Quadrático	6,93	1	6,934	0,07245	5,79
%C linear	8508,22	1	8508,224	88,89194	5,79
%C Quadrático	2460,02	1	2460,023	25,70175	5,79
Tempo por %C	49,08	1	49,078	0,51275	5,79
Falta de ajuste	204,31	2	102,157	1,06731	4,38
Erro	1435,71	25	57,428		
Total SS	14477,76	32			

Tabela 17: Coeficientes e análise de regressão dos planejamentos experimentais.

Fator	Regressão Q _e			Fator	Regressão Q _e -Q _t		
	Regressão	Erro	P-valor		Regressão	Erro	p-valor
Intersecção	17,88268	21,69690	0,42274	Intersecção	-76,9485	23,4785	0,00509
Tempo (L)	0,32013	0,09269	0,00354	Tempo (L)	-0,0216	0,10030	0,83272
Tempo (Q)	-0,00038	0,00012	0,00528	Tempo (Q)	0,0000	0,00013	0,79147
%C(L)	6,72207	1,22068	0,00006	%C(L)	8,2481	1,32091	0,00002
C(Q)	-0,10792	0,02536	0,00069	%C(Q)	-0,1391	0,02744	0,00014
Tempo por %C	-0,00068	0,00216	0,75796	Tempo x %C	-0,0017	0,00233	0,48495
Fórmula:				Fórmula:			
Y = 0,3201 X ₁ – 0,0004 X ₁ ² + 6,7221 X ₂ -0,1079 X ₂ ²				Y = -76,948 + 8,248 X ₂ -0,139 X ₂ ²			

No caso da superfície de Q_e-Q_t apenas os efeitos da porcentagem de caulinita foram significantes segundo os testes F. Em ambos os casos o erro por falta de ajuste não é significativo. Realizando uma comparação com a superfície de resposta é possível observar que, no caso de Q_e há uma grande variação tanto no eixo da porcentagem de carvão quanto no tempo de equilíbrio, no caso da superfície de resposta de Q_e-Q_t há grande variação apenas no eixo da quantidade de argila, enquanto no eixo do tempo de equilíbrio a variação é menor.

Pelos coeficientes de regressão, observa-se que a quantidade de argila é o fator mais significativo em ambos os casos, obtendo os maiores coeficientes de regressão tanto linear quanto quadrático e por possuir os menores p-valores.

Com os valores significativos foram obtidas duas equações que podem ser utilizadas para estimar Q_e e Q_e-Q_t . Comparando-se os valores estimados com os parâmetros da tabela 17 (tempo de equilíbrio utilizado como X_1 e porcentagem de Caulinita em X_2) com os valores experimentais obtidos e a correlação (R^2) destes foi de 0,900 e 0,883 para Q_e e Q_e-Q_t , respectivamente. As equações obtidas explicam os resultados esperados de capacidade de adsorção de AM com cerca de 90% de precisão.

A função de *desirability* para Q_e e Q_e-Q_t , figuras 36 e 37, foi utilizada para determinação das condições ótimas relacionadas à capacidade de adsorção de AM. No caso da capacidade de adsorção os parâmetros ótimos obtidos foram de 425,5 minutos de tempo de equilíbrio e 27,07% de caulinita. Nessas condições a adsorção experimental atinge seu ótimo operacional e tem o melhor proveito dos materiais para adsorver a maior quantidade possível de AM.

O tempo de adsorção é similar ao tempo que o biocarvão em si se aproxima da adsorção constante observada no gráfico de cinética de adsorção entre 360 e 540 minutos, tendo em vista que nos tempos de equilíbrio estudados pelo DCCR são acima do tempo de equilíbrio da caulinita e, por esse motivo, a cinética da argila não afetou significativamente o tempo de equilíbrio ótimo.

No caso de Q_e-Q_t a quantidade ótima de argila é igual ao obtido em Q_e , no entanto o tempo ótimo de equilíbrio se localiza no tempo de menor medição, 127 minutos. Nesse ponto a diferença entre o Q_e experimental e o Q_t obtido apenas com biocarvão é de 36,46 mg g⁻¹ de adsorvente. Esse fato é explicado pela cinética de ambos os materiais, onde em todos os tempos estudados a caulinita já está em sua capacidade máxima de adsorção de AM, tendo adsorção quase constante em todos os tempos de equilíbrio estudados na

análise multivariada; enquanto P260 atinge esse equilíbrio em tempos de equilíbrio maiores.

Assim a adição de caulinita em sistemas com tempos menores de adsorção terá maior efeito na capacidade total de adsorção. No gráfico das curvas de contorno de Q_e – Q_t , figura 35 (a) é melhor observado esse efeito, onde as áreas mais em vermelho estão bem próximas do eixo y, onde há os menores tempos de equilíbrio.

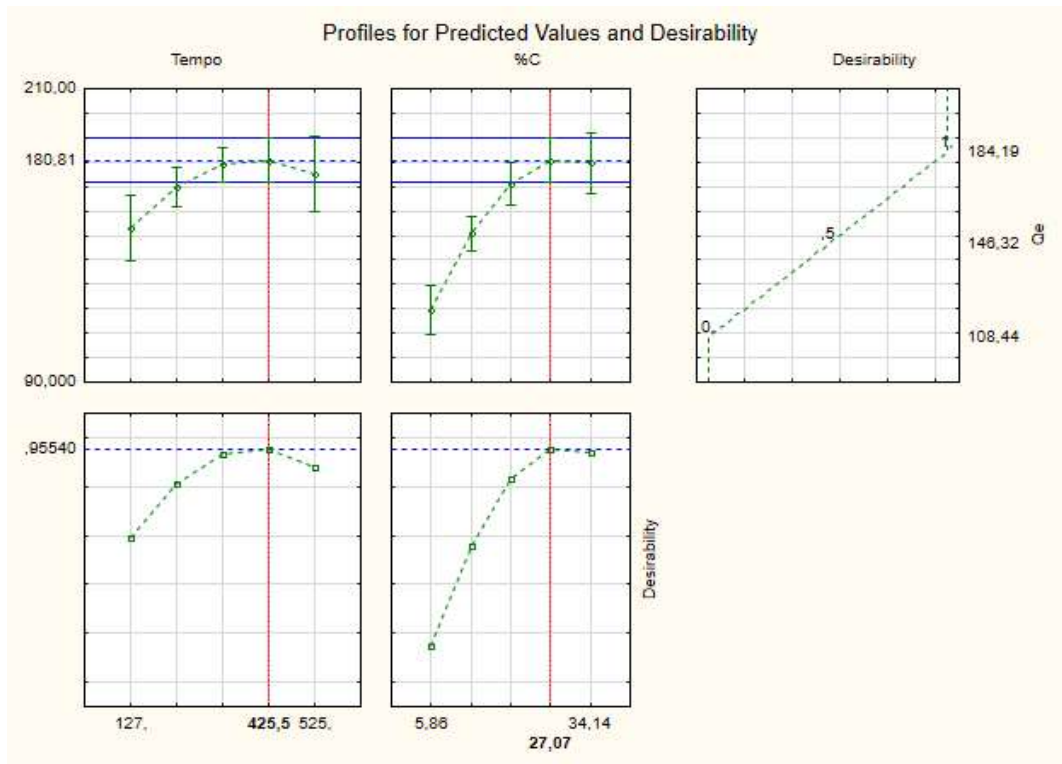


Figura 36: Funções de desirability para Q_e experimental.

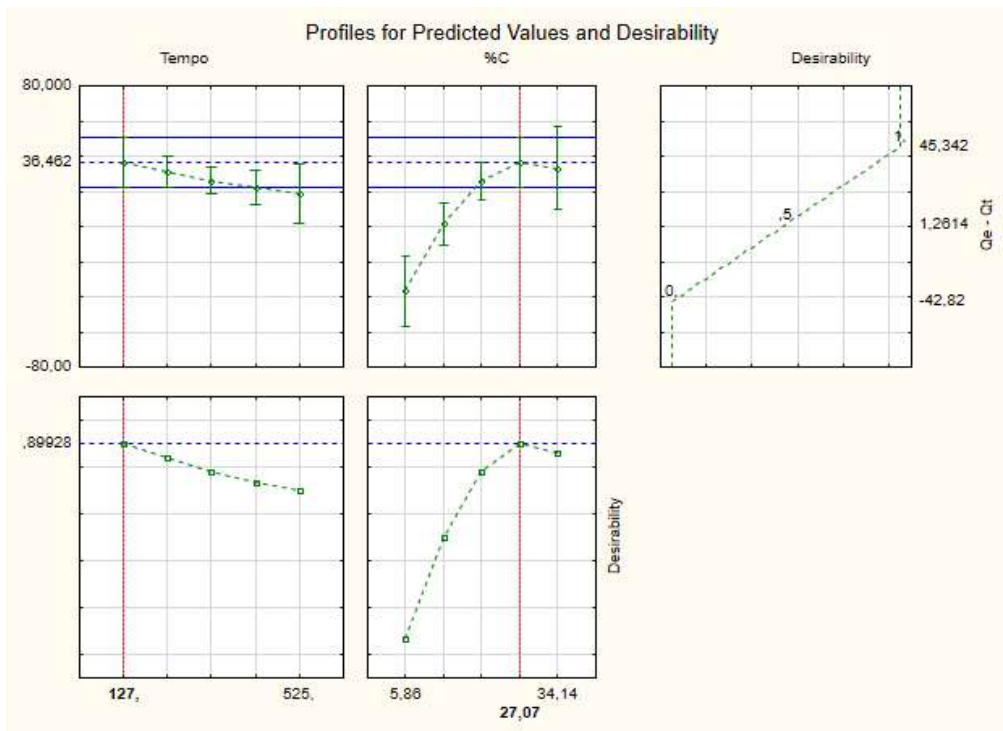


Figura 37: Funções de desirability para Q_e-Q_t .

5.5. Conclusão

A introdução de caulinita e metacaulinita em biocarvão de pinha não resultou em grande influência na estabilidade dos pellets em água e as análises térmica e FTIR apresentaram características mistas do biocarvão e das argilas.

No processo de adsorção de AM nos adsorventes em separado, a argila caulinita se mostrou um melhor adsorvente do corante, tendo maior capacidade de adsorção e um processo de adsorção mais rápido que o biocarvão. Em contrapartida, a metacaulinita apresentou adsorção menor do que a caulinita e P260 na maioria das concentrações de AM estudadas, mostrando-se um aditivo de baixo desempenho em biocarvão para fins adsorptivos.

Em misturas de biocarvão e argila, foi possível determinar os parâmetros ótimos para o aumento da capacidade de adsorção de AM com a adição de caulinita em P260 por meio do uso do DCCR. A porcentagem de 27,07% de caulinita em biocarvão e o tempo de equilíbrio de aproximadamente 425 minutos foram os parâmetros ótimos para a adsorção nas condições do estudo.

5.6. Imagens suplementares

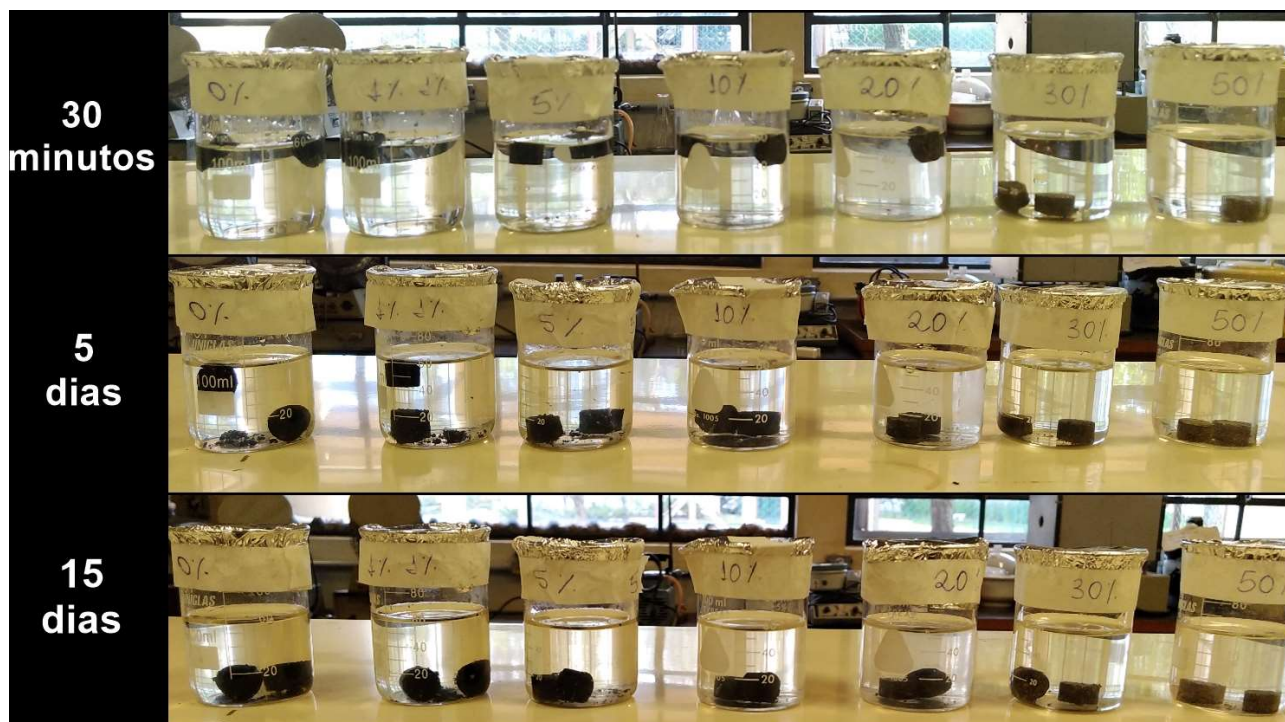


Figura 38: Ensaio de estabilidade de pellets em água de biocarvão de misturas de biomassa de pinha e argila caulinita torrefados a 260 °C.

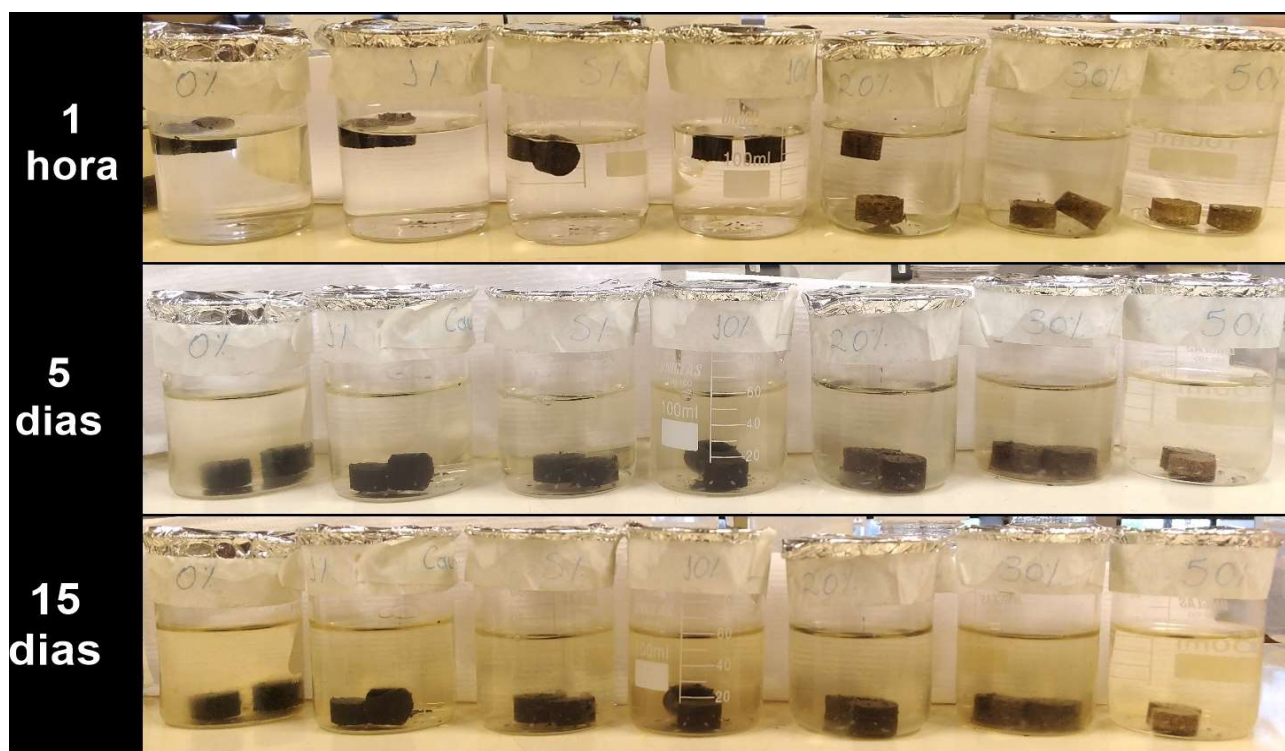


Figura 39: Ensaio de estabilidade de pellets em água de biocarvão de misturas de biomassa de pinha e argila caulinita torrefados a 240 °C.



Figura 40: Ensaio de estabilidade de pellets em água de biocarvão de misturas de biomassa de pinha e argila caulinita torrefados a 220 °C.



Figura 41: Ensaio de estabilidade de pellets em água de biocarvão de misturas de biomassa de pinha e argila metacaulinita torrefados a 260 °C.

6. Conclusão da tese

A substituição do carvão mineral por outros cuja utilização e disposição final sejam mais sustentáveis no ponto de vista ambiental, é um dos principais desafios para a diminuição das emissões de gases de efeito estufa e aumento do aquecimento global. Essa substituição pode ser feita por biocarvão produzido a partir de biomassas de origem lignocelulósica. Esta substituição deve ser realizada levando em consideração os impactos ambientais causados pela origem, produção, uso e disposição final do biocarvão, a fim de se evitar a poluição dos recursos naturais e a liberação de compostos nocivos ao solo, ar e água.

Tendo em vista os componentes da biomassa e os impactos ambientais causados na origem da matéria-prima do biocarvão, os estróbilos de *Pinus elliottii* foram escolhidos como matéria-prima para a produção de biocarvão, objeto desse estudo. Estes são materiais ricos em celulose, hemicelulose e lignina, e que o seu uso atual não comporta toda a produção, e os estróbilos não utilizados são geralmente descartados e tendo aterros sanitários como disposição final. No entanto, é necessário avaliar primeiramente o potencial do biocarvão formado a partir da torrefação dos estróbilos na substituição do carvão mineral, tendo em vista a capacidade energética e a capacidade adsorptiva.

No capítulo I foi realizada uma prospecção científica sobre o tema biocarvão, tanto no sub tema englobando adsorção quanto englobando energia. Foi observado o forte crescimento na produção de artigos científicos nas duas principais bases de dados internacionais (Scopus e Web of Science) e na principal base de dados nacional (Periódicos CAPES), onde observou-se também a liderança dos países do sul global na produção científica, principalmente por serem países com grande consumo de carvão mineral em algumas áreas e países abundantes em produção de resíduos de biomassa, tendo um grande potencial na produção de biocarvão para substituição do carvão mineral.

No capítulo II foram realizados estudos preliminares do processo de torrefação e dos biocarvões produzidos, tanto no âmbito energético quanto no âmbito adsorptivo. O processo de torrefação degrada parcialmente os componentes da biomassa, principalmente a hemicelulose, que tem um intervalo de temperatura de decomposição térmica similar ao estudado no processo de torrefação. Esse processo diminui a quantidade de compostos voláteis e aumentando a quantidade de carbono fixo, bem como diminuição da umidade no biocarvão formado até 240 °C, onde se estabiliza entre 4

e 5% e a quantidade de cinzas permanece estável até a temperatura até o biocarvão formado a 300 °C.

No ponto de vista energético, o processo de torrefação da biomassa de pinha proporciona o enriquecimento energético, sendo mais vantajoso utilizar como combustível para energia térmica quando comparado com a biomassa, com a taxa de enriquecimento aumentando até em 20% em P300, em comportamento similar ao observado na literatura [235,236].

Em relação a capacidade adsortiva dos biocarvões de pinha, foi observado que a adsorção de AM diminui com o aumento da temperatura utilizada para a decomposição do biocarvão, com o carvão produzido a 220 °C tendo a maior capacidade adsortiva dos biocarvões estudados. Padrão similar é encontrado em estudos de adsorção de compostos catiônicos em biocarvões torrefados em várias temperaturas, onde os biocarvões torrefados a menor temperatura possuem maior capacidade de adsorção até os biocarvões produzidos a 600 °C ou menos [81]. A quantidade de grupos funcionais na superfície dos biocarvão, principalmente os grupos ácidos como ácidos carboxílicos, tende a diminuir com a temperatura de decomposição térmica como observado nos espectros de infravermelho (figura 23).

No entanto, no âmbito da estabilidade de pellets de cada biocarvão em água, observa-se que os pellets dos biocarvões produzidos em menor temperatura tendem a ter menor estabilidade em água (figuras 19 e 20). Por esse motivo, levando em consideração a capacidade adsortiva e a estabilidade em água, o biocarvão torrefado a 260 °C possui o melhor desempenho combinado, sendo o biocarvão usado na segunda parte experimental do projeto. A capacidade adsortiva de P260 é aproximadamente 128 mg g⁻¹, valor similar a adsorção de AM em biocarvão de biomassas lignocelulósicas produzidos em condições similares e aproximadamente duas vezes maior que o observado para o carvão mineral utilizado em tratamentos de água.

A fim de melhorar as propriedades adsortivas e de estabilidade em água dos biocarvões. Para tal foi estudada a incorporação de argila caulinita, bem como sua forma amorfa, a metacaulinita. O principal propósito do estudo com a metacaulinita era avaliar o reuso do material onde, caso fosse implementada a incineração do biocarvão de pinha com argila como destinação final, poderia se reutilizar o material, tendo em vista que a

metacaulinita é formada a partir do aquecimento da caulinita a temperaturas acima de 600 °C e o biocarvão de pinha tem pequenas quantidades de cinzas.

Primeiramente foi realizado um estudo térmico da caulinita e dos biocarvões com caulinita e metacaulinita. Foi observado que tanto a caulinita quanto a metacaulinita possuem propriedades que diminuem o processo de decomposição térmica do biocarvão, agindo como protetor térmico. A caulinita tem maior fator protetor a ação térmica sobre o biocarvão, pois sua desidroxilação e mudança de fase à metacaulinita é um processo endotérmico e consome parte da energia que seria voltada para a decomposição térmica do biocarvão.

A incorporação de caulinita e metacaulinita em biocarvão derivado de pinha não exerceu uma influência substancial na estabilidade dos pellets em meio aquoso, uma vez que os pellets contendo caulinita ou metacaulinita demonstraram estabilidade similar, senão superior, em comparação com aqueles compostos exclusivamente por biocarvão, em todas as faixas de temperatura avaliadas.

No processo de AM em adsorventes sem mistura, a argila caulinita destacou-se como um adsorvente mais eficiente, evidenciando uma capacidade de adsorção superior e uma cinética de adsorção mais rápida em comparação com os outros materiais estudados. Por outro lado, a metacaulinita apresentou capacidade de adsorção inferior à caulinita e ao P260 em grande parte das concentrações de AM investigadas, indicando um desempenho adsortivo menos eficaz como aditivo ao biocarvão. Ao investigar misturas de biocarvão e argila, foram identificados parâmetros relevantes para potencializar a capacidade de adsorção de AM mediante a adição de caulinita ao P260, utilizando a técnica DCCR. A proporção ótima de 27,07% de caulinita no biocarvão e um tempo de equilíbrio aproximado de 425 minutos foram determinados como parâmetros ideais para a adsorção nas condições específicas do estudo, onde foi alcançado um aumento de 36,5% da capacidade adsortiva do biocarvão.

Em síntese, os resultados indicam que a introdução de caulinita e metacaulinita em biocarvão pode influenciar positivamente a capacidade de adsorção de AM, particularmente quando se emprega a proporção otimizada de caulinita no biocarvão, como evidenciado pelos experimentos conduzidos com o DCCR. Essa abordagem revela-se promissora para aplicações adsortivas, destacando a importância do entendimento dos processos de interação entre os componentes envolvidos na composição do adsorvente.

Em ambos os estudos foi possível observar o potencial do uso do biocarvão formado a partir da torrefação da biomassa de pinha no uso como adsorvente para remoção de compostos catiônicos do meio aquoso. As informações fornecidas neste estudo são a fase preliminar para viabilidade da substituição do carvão mineral por um material onde sua origem gera um menor impacto ao meio ambiente, sua produção e uso proporciona menor poluição e contaminação, além de atualmente não possuir uso que comporte toda a demanda de produção.

7. Sugestões para estudos futuros

1. Extensão dos estudos relacionados a produção do biocarvão, como a variação no tempo de residência e taxa de aquecimento, a fim de otimizar as propriedades do biocarvão produzido e diminuir o gasto de energia em sua produção.
2. Realizar estudos de emissões gasosas no processo de torrefação da biomassa de pinha e de misturas que a contenham. Em temperaturas menores a torrefação de materiais lignocelulósicos não liberam quantidades significativas de gases do efeito estufa, como CO, CO₂ e CH₄, além de gases potencialmente tóxicos como HPAs. No entanto, a medida de liberação desses gases no processo de decomposição térmica da biomassa é importante para assegurar o caráter menos poluidor do processo, bem como para estimativas de liberação e sequestro de CO₂.
3. Estudos de adsorção do biocarvão utilizando outros tipos de adsorvatos como sonda, principalmente utilizando compostos com diferentes cargas. Este estudo é importante para avaliar a versatilidade do biocarvão de pinha em processos de adsorção de outros tipos de compostos.
4. Avaliação de modificação do biocarvão de pinha para o incremento na capacidade adsortiva. Existem inúmeras formas de se modificar tanto o biocarvão quanto a biomassa pré-torrefação, onde essas modificações visam tanto o aumento da área superficial quanto a funcionalização da superfície do biocarvão produzido, aumentando a seletividade e adsorção de compostos.
5. Avaliar a incorporação de compostos ao biocarvão de pinha, a fim de prover maior desempenho ao material tanto no âmbito energético quanto no âmbito adsortivo. Em processo similar ao realizado neste trabalho com a caulinita, outros materiais podem ser incorporados aos biocarvões a fim de promover melhora nas propriedades deste.

8. Referências bibliográficas

- [1] CAMPOS, M. L., ALMEIDA, J. A., SILVEIRA, C. B., GATIBONI, L. C., ALBUQUERQUE, J. A., MAFRA, A. L., MIQUELUTTI, A. L., FILHO, O. K., SANTOS, J. C. P. Impactos no solo provocados pela mineração e depósito de rejeitos de carvão mineral, **Revista de Ciências Agroveterinárias**. v.9, n.2, 198-205, 2010.
- [2] ZHU, X. Z., GAO, Y., YUE, Q., SONG, Y., GAO, B. Y., XU, X. Facile synthesis of hierarchical porous carbon material by potassium tartrate activation for chloramphenicol removal. **J Taiwan Inst Chem Eng**, v.85, 141–148, apr-2018.
- [3] DAWOOD, S., SEN, T. K., PHAN, C. Synthesis and characterization of slow pyrolysis pine cone bio-char in the removal of organic and inorganic pollutants from aqueous solution by adsorption: Kinetic, equilibrium, mechanism and thermodynamic. **Biores Technol**, v.246, 76–81, dec-2017.
- [4] CHAVES, A. P., Os problemas do carvão em geral e do carvão brasileiro em particular In: **Carvão Brasileiro: tecnologia e meio ambiente**, 1 ed digital, Rio de Janeiro: CETEM; MCT, 2008
- [5] ARAUJO, G. H. S. Fitorremediação de solos e águas subterrâneas contaminados In: **Carvão Brasileiro: tecnologia e meio ambiente**, 1 ed digital, Rio de Janeiro: CETEM; MCT, 2008 2008.
- [6] ORTIZ, L., TEIXEIRA, E. C. **Influência das atividades de processamento do carvão sobre a qualidade dos recursos hídricos superficiais. Meio ambiente e carvão: impactos da exploração e utilização**. Porto Alegre: FEPAM, PUCRS, jan-2002.
- [7] DANIELS, W.L. Manipulating the chemical properties of soil and mining wastes. In: ALVAREZ V.H. et al. **O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo - Universidade Federal de Viçosa, 869 – 897, 1996.
- [8] YIN, S., WU, Y., XU, W., LI, Y., SHEN, Z., FENG, C. Contribution of the upper river, the estuarine region, and the adjacent sea to the heavy metal pollution in the Yangtze Estuary. **Chemosphere**, v.155, 564–572, jul-2016.
- [9] FU, F., WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. **J Environ Manag**, v.92, n.3, 407–418, mar-2011.
- [10] ZHANG, L., ZHANG, G., WANG, S., PENG, J., CUI, W. Sulfoethyl functionalized silica nanoparticle as an adsorbent to selectively adsorb silver ions from aqueous solutions. **J Taiwan Inst Chem Eng**, v.71, 330–337, feb-2017.
- [11] ZARE-DORABEI, R., FERDOWSKI, S.M., BARZIN, A., TADJARODI, A. Highly efficient simultaneous ultrasonic-assisted adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu (II) ions from aqueous solutions by graphene oxide modified with 2,2'-dipyridylamine: central composite design optimization. **Ultrason Sonochem**, v.32, 265–276, sep-2016.

- [12] KOŁODYŃSKA, D., KRUKOWSKA, J., THOMAS, P. Comparison of sorption and desorption studies of heavy metal ions from biochar and commercial active carbon. **Chem Eng J**, v.307, n.1, 353–363, jan-2017.
- [13] RAO, R.A.K., KASHIFUDDIN, M. Adsorption studies of Cd(II) on ball clay: comparison with other natural clays. **Arab J Chem**, v.9, n.S2, S1233–S1241, nov-2016.
- [14] ALHASHIMI, H. A., AKTAS, C. B. Life cycle environmental and economic performance of biochar compared with activated carbon: a meta-analysis. **Resour Conserv Recycl**, v.118, 13–26, mar-2017.
- [15] OLIVEIRA, F.R., PATEL, A.K., JAISI, D.P., ADHIKARI, S., LU, H., KHANAL, S.K. Environmental application of biochar: current status and perspectives. **Biores Technol**, v.246, 110–122, dec-2017.
- [16] MEGARITIS, A., YAP, D., WYSZYNSKI, M. L. Effect of water blending on bioethanol HCCI combustion with forced induction and residual gas trapping. **Energy**, v.32, n.12, 2396-2400, dec-2007.
- [17] ONS Operador Nacional do Sistema Elétrico. **Histórico da operação – Geração de energia** https://www.ons.org.br/Paginas/resultados-da-operacao/historico-da-operacao/geracao_energia.aspx acessado em (09 de maio de 2023).
- [18] TWIDELL, J., WEIR, T. Biomass and biofuels. In: **Renewable energy resources**. 2 ed, Londres e Nova York: Taylor & Francis Group, 351–399, dec-2005.
- [19] MOREIRA, M. T., NOYA, I., FEIJOO, G. The prospective use of biochar as adsorption matrix – A review from a lifecycle perspective. **Biores Technol**, v.246, 135–141, dec-2017.
- [20] IEA. **Now or never** – IEA energy technology perspectives 2008 shows pathways to sustained economic growth based on clean and affordable energy technology, jun-2008.
- [21] MANAHAN, S. E. **Fundamentals of environmental chemistry**. 3 ed, Boca Raton: CRC Press; 2001.
- [22] CHEN, W. S., KUO, P. C. Torrefaction and co-torrefaction characterization of hemicellulose, cellulose and lignin as well as torrefaction of some basic constituents in biomass. **Energy**, v.36, n.2, 803-811, feb-2011.
- [23] BERGMAN, P. C. A., BOERESMA, A. R., ZWART, R. W. R., KIEL, J. H. A. **Torrefaction for biomass co-firing in existing coal-fired power stations**. Energy Research Centre of the Netherlands (ECN), dec-2005.
- [24] PRINS, M. J., PTASINSKI, K. J., JANSSEN, F. J. J. G. More efficient biomass gasification via torrefaction. **Energy**, v.31, n.15, 3458–3470, dec-2006.
- [25] SHIMIZU, J. Y.; SPIR, I. H. Z. Seleção de *Pinus elliottii* pelo valor genético para alta produção de resina. **Boletim de Pesquisa Florestal**, Colombo, v.38, 103-117, jan/jun-1999.

- [26] RORDIGUES-HONDA, K. C. . S., JUNKES, C. F. D. O., LIMA, J. C. D., WALDOW, V. D. A., ROCHA, F. S., SAUSEN, T. L., BAYER, C., TALAMINI, E., FETT-NETO, A. G. Carbon Sequestration in Resin-Tapped Slash Pine (*Pinus elliottii* Engelm.) Subtropical Plantations. **Biology**, v.12, n.2, 324-350, feb-2023.
- [27] ARESB Brazilian Association of Resin Tapping Industries, 2018 (Accessed 28 December 2018) <http://www.aresb.com.br/>
- [28] ZHANG, Z. Q., LIU, G. M., YANG, Y. S., XIAO, P. Y. Optimization of the Extraction Process for Shikimic Acid from the pinecone of *Pinus yunnanensis* Franch. **Medicin Plant**, v.2, n.11, 66–68, 2011).
- [29] UCUN, H.; AKSAKAL, O.; YILDEZ, E.; Copper(II) and zinc(II) biosorption on *Pinus sylvestris* L. **J Hazard Mater**, v.161, n.1-2, 1040–1045, jan-2009.
- [30] MAHMOODI, N.; HAYATI, M.B.; ARAMI, M.; LAN, C. Adsorption of textile dyes on pine cone from colored wastewater: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Desalination**, v.268, n.1-3, 117-125, mar-2011.
- [31] BHOMICK, P. C.; SUPONG, A.; BARUAH, M.; PONGENER, C.; SINHA, D. Pine Cone biomass as an efficient precursor for the synthesis of activated biocarbon for adsorption of anionic dye from aqueous solution: Isotherm, kinetic, thermodynamic and regeneration studies. **Sust Chem Phar**, v.10, 41–49, dec-2018.
- [32] THENGANE, S. K., KUNG, K. S., GOMEZ-BAREA, A., GHONIEM, A. F. Advances in biomass torrefaction: Parameters, models, reactors, applications, deployment, and market. **Prog Energy Combust Sci**, V.93, 101040, nov-2022.
- [33] MAMVURA, T. A., DANHA, G. Biomass torrefaction as an emerging technology to aid in energy production. **Heliyon**, v.6, n.3, e03531, mar-2020.
- [34] RIBEIRO, J. M. C., GODINA, R., MATIAS, J. C. O., NUNES, L. J. R. Future perspectives of biomass torrefaction: review of the current state-of-the-art and research development. **Sustainability**, v.10, n.7, 2323-2340, jul-2018.
- [35] CHERUBINI, F., STRØMMAN, A. H., 2011. Principles of biorefining. In: **Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes for the Production of Liquid and Gaseous Biofuels**, 1 ed, Massachusetts: Elsevier Inc USA, aug-2011.
- [36] LANGE, J. P. Lignocellulose conversion: an introduction to chemistry, process and economics. **Biofuels Bioprod Biorefin**, v.1, n.1, 39–48, sep-2007.
- [37] TUMULURU, J. S., SOKHANSANJ, S., HESS, J. R., WRIGHT, C. T., BOARDMAN, R. D. A review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications. **Ind, Biotechnol**, v.7, n.5, 384–401, oct-2011.
- [38] NORDIN, A., POMMER, L., NORDWAEGER, M., OLOFSSON, I., Biomass conversion through torrefaction In: **Technologies for converting biomass to useful energy:**

Combustion, Gasification, Pyrolysis, Torrefaction and Fermentation. 1 ed, Londres: CRC Press, apr-2013.

[39] ABDULYEKEEN, K. A., UMAR, A. A., PATAH, M. F. A., DAUD, W. M. A. W. Torrefaction of biomass: Production of enhanced solid biofuel from municipal solid waste and other types of biomass. **Renew Sustain Energy Rev**, v.150, 111436, oct-2021.

[40] CHEN, W. H., LIN, B. J., LIN, Y. Y., CHU, Y. S., UBANDO, A. T., SHOW, P. L., ONG, H. C., CHANG, J. S., HO, S. H., CULABA, A. B. Progress in biomass torrefaction: Principles, applications and challenges. **Prog Energy Combust Sci**, v.82, 100887, jan-2021.

[41] CHANG, S. S., SAMBETH, S. K., SAMAD, N. A. F. A., SALEH, S. Effect of torrefaction on thermal degradation and functional group of oil palm solid waste. **Mater Today Proc**, v.57, n.3, 1248–1255, jan-2022.

[42] INYANG, M., GAO, B., ZIMMERMAN, A., ZHOU, Y. M., CAO, X. D. Sorption and cosorption of lead and sulfapyridine on carbon nanotube-modified biochars. **Environ Sci Pol Control Int**, v.22, 1868-1876, feb-2015.

[43] PIMCHUAI A., DUTTA A., BASU, P. Torrefaction of agriculture residue to enhance combustible properties. **Energy Fuel**, v.24, n.9, 4638–4645, feb-2010.

[44] BRIDGEMAN, T. G., JONES, J. M., SHIELD, I., WILLIAMS, P. T. Torrefaction of reed canary grass, wheat straw and willow to enhance solid fuel qualities and combustion properties. **Fuel**, v.87, n.6, 844–856, may-2008.

[45] STRANDBERG, M., OLOFSSON, I., POMMER, L., WIKLUND-LINDSTRÖM, S., ÅBERG, K., NORDIN, A. Effects of temperature and residence time on continuous torrefaction of spruce wood. **Fuel Process Technol**, v.134, 387–398, jun-2015.

[46] PELAEZ-SAMANIEGO, M. R., YADAMA, V., GARCIA-PEREZ, M., LOWELL, E., MCDONALD, A.G. 2014. Effect of temperature during wood torrefaction on the formation of lignin liquid intermediates. **J Anal Appl Pyrol**, v.109, 222–233, sep-2014.

[47] HILL, S. J., GRIGSBY, W. J., HALL, P. W. Chemical and cellulose crystallite changes in *Pinus radiata* during torrefaction. **Biomass Bioenergy**, v.56, 92–98, sep-2013.

[48] TSAMBA, A. J., YANG, W., BLASIAK, W. Pyrolysis characteristics and global kinetics of coconut and cashew nut shells. **Fuel Process Technol**, v.87, n.6, 523–530, jun-2006.

[49] CHEN, D., GAO, A., CEN, K., ZHANG, J., CAO, X., MA, Z. Investigation of biomass torrefaction based on three major components: hemicellulose, cellulose, and lignin. **Energy Convers Manag**, v.169, 228–237, aug-2018.

[50] ZANZI, R., FERRO, D. T., TORRES, A., SOLER, P. B., BJORNBOOM, E. Biomass torrefaction. In: **The 6th Asia-Pacific International Symposium on Combustion and Energy Utilization**. Kuala Lumpur, Malaysia, 20–22 May 2002.

- [51] YANG, H., YAN, R., CHEN, H., ZHENG, C., LEE, D.H., LIANG, D.T. In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin. **Energy Fuel**, v.20, n.1, 388–393, nov-2015.
- [52] PAHLA, G., MAMVURA, T. A., NTULI, F., MUZENDA, E. Energy densification of animal waste lignocellulose biomass and raw biomass. **S Afr J Chem Eng**, v.24, 168–175, dec-2017.
- [53] CHEN, W. H., CHENG, W. Y., LU, K. M., HUANG, Y. P. An evaluation on improvement of pulverized biomass property for solid fuel through torrefaction. **Appl Energy**, v.88, n.11, 3636–3644, nov-2011.
- [54] SAADON, S., UEMURA, Y., MANSOR, N., 2014. Torrefaction in the presence of oxygen and carbon dioxide: the effect on yield of oil palm kernel Shell. **Procedia Chem**, v.9, 194–201, 2014.
- [55] DEMIRBAS A. Pyrolysis mechanisms of biomass materials. **Energy Sour Part A Recovery Util Environ Effects**, v.31, n.13, 1186–1193, may-2009.
- [56] NOCQUET, T., DUPONT, C., COMMANDRE, J. M., GRATEAU, M., THIERY, S., SALVADOR. Volatile species release during torrefaction of wood and its macromolecular constituents: Part 1 – experimental study. **Energy**, v.72, 180–187, aug-2014.
- [57] KUMAR, D., KUMAR, D. **Sustainable Management of Coal Preparation**. 1 ed, Nova York: Woodhead Publishing USA, may-2018.
- [58] MILLER, B. G. **Clean Coal Engineering Technology**, 2 ed, Nova York: Butterworth-Heinemann USA, 2011.
- [59] WU, K.T., TSAI, C.J., CHEN, C.S., CHEN, H.W. The characteristics of torrefied microalgae. **Appl Energy**, v.100, 52–57, dec-2012.
- [60] CHANG, Y. M., TSAI, W. T., LI, M. H. Chemical characterization of char derived from slow pyrolysis of microalgal residue. **J Anal Appl Pyrol**, v.111, 88–93, jan-2015.
- [61] REGUYAL, F., SARMAH, A.K., GAO, W. Synthesis of magnetic biochar from pine sawdust via oxidative hydrolysis of FeCl₂ for the removal sulfamethoxazole from aqueous solution. **J Hazard Mater**, v.321, 868–878, jan-2017.
- [62] TAN, X. F., LIU, Y. G., GU, Y. L., XU, Y., ZENG, G. M., HU, X. J., LIU, S. B., WANG, X., LIU, S. M., LI, J. Biochar-based nano-composites for the decontamination of wastewater: a review. **Biores Technol**, v.212, 318–333, jul-2016.
- [63] BOGUSZ, A., OLESZCZUK, P., DOBROWOLSKI, R. Application of laboratory prepared and commercially available biochars to adsorption of cadmium, copper and zinc ions from water. **Biores Technol**, v.196, 540–549, nov-2015.
- [64] JUNG, C., PHAL, N., OH, J., CHU, K.H., JANG, M., YOON, Y. Removal of humic and tannic acids by adsorption–coagulation combined systems with activated biochar. **J Hazard Mater**, v.300, 808–814, dec-2015.

- [65] CREAMER, A.E., GAO, B. Carbon-based adsorbents for postcombustion CO₂ capture: a critical review. **Environ Sci Technol**, v.50, n.14, 7276-7289, jun-2016.
- [66] YANG, F., XU, Z.B., YU, L., GAO, B., XU, X.Y., ZHAO, L., CAO, X.D. Kaolinite enhances the stability of the dissolvable and undissolvable fractions of biochar via different mechanisms. **Environ Sci Technol**, v.52, n.15, 8321-8329, jun-2018.
- [67] ZHANG, X., GAO, B., CREAMER, A.E., CAO, C., LI, Y. Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: a review. **J. Hazard Mater**, v.338, 102-123, sep-2017.
- [68] WANG, B., GAO, B., FANG, J. Recent advances in engineered biochar productions and applications. **Crit Reviews Environ Sci Technol**, v.47, n.22, 2158-2207, jan-2018.
- [69] CHA, J. S., PARK, S. H., JUNG, S. C., RYU, C., JEON, J. K., SHIN, M. C., PARK, Y. K. Production and utilization of biochar: a review. **J Ind Eng Chem**, v.40, 1-15, aug-2016.
- [70] SADAKA, S., NEGI S. Improvements of biomass physical and thermochemical characteristics via torrefaction process. **Environ Prog Sustain Energy**, v.28, n.3, 427-434, oct-2009.
- [71] MEDIC, D., DARR, M., SHAH, A., POTTER, B., ZIMMERMAN, J. Effects of torrefaction process parameters on biomass feedstock upgrading. **Fuel**, v.91, n.1, 147-154, jan-2012.
- [72] PHANPHANICH, M., MANI, S. Impact of torrefaction on the grindability and fuel characteristics of forest biomass. **Biores Technol**, v.102, n.2, 1246-1253, jan-2011.
- [73] SOKHANSANJ S, PENG J, LIM J, BI X, WANG L, LAM P, HOI J, MELIN S, TUMULURU J, AND WRIGHT C. Optimum torrefaction and pelletization of biomass feedstock in: TCS 2010 Symposium on Thermal and Catalytic Sciences for Biofuels and Biobased Products, 2010. **Resumos** [...] Ames: Iowa State University, 2010.
- [74] KREMER, R. J., PETERSON, H. L. Effects of carrier and temperature on survival of *Rhizobium* spp. in legume inocula: development of an improved type of inoculant. **Appl Environ Microbiol**, v.45, n.6, 1790-1794, jun-1983.
- [75] SIDDIQ, S., SALEEM, U., AHMAD, K., ANAYAT, A., AFFAN, Q. M., ANWAR, M. F., NAZIR, H., ASGHAR, N. Comparison of conventional and non-conventional carriers for bacterial survival and plant growth. **Int J Agric Innov Res**, v.6, n.4, 126-129, apr-2018.
- [76] VANEK, S., THIES, J., WANG, B., HANLEY, K., LEHMANN, J. Pore-size and water activity effects on survival of *rhizobium tropici* in biochar inoculant carriers. **J Microb Biochem Technol**, v.8, n.4, 296-306, jul-2016.
- [77] CALABI-FLOODY, M., MEDINA, J., RUMPEL, C., CONDRON, L. M., HERNANDEZ, M., DUMONT, M., DE LA LUZ MORA, M. Smart fertilizers as a strategy for sustainable agriculture in: **Advances in Agronomy**, vol. 147. Elsevier, cap. 3, 119-157, 2018.

- [78] WEN, P., WU, Z., HE, Y., YE, B. C., HAN, Y., WANG, J., GUAN, X. Microwaveassisted synthesis of a semi-interpenetrating polymer network slow-release nitrogen fertilizer with water absorbency from cotton stalks. **ACS Sustain Chem Eng**, v.4, n.12, 6572–6579, sep-2016.
- [79] CAI, Y., QI, H., LIU, Y., HE, X., 2016. Sorption/desorption behavior and mechanism of NH₄⁺ by biochar as a nitrogen fertilizer sustained-release material. **J Agric Food Chem**, v.64, n.24, 4958–4964, jun-2016.
- [80] YU, X., TIAN, X., LU, Y., LIU, Z., GUO, Y., CHEN, J., LI, C., ZHANG, M., WAN, Y. Combined effects of straw-derived biochar and bio-based polymer-coated urea on nitrogen use efficiency and cotton yield. **Chem Speciat Bioavailab**, v.30, n.1, 112-122, jul-2018.
- [81] LIU, Y., LONAPPAN, L., BRAR, S.K., YANG, S. Impact of biochar amendment in agricultural soils on the sorption, desorption, and degradation of pesticides: a review. **Sci Total Environ**, v.645, 60–70, dec-2018.
- [82] ATTA, S., BERA, M., CHATTOPADHYAY, T., PAUL, A., IKBAL, M., MAITI, M. K., SINGH, N. P. Nano-pesticide formulation based on fluorescent organic photoresponsive nanoparticles: for controlled release of 2, 4-D and real time monitoring of morphological changes induced by 2, 4-D in plant systems. **RSC Advances**, v.5, n.106, 86990–86996, oct-2015.
- [83] DENG, H., YU, H., CHEN, M., GE, C. Sorption of atrazine in tropical soil by biochar prepared from cassava waste. **BioRes**, v.9, n.4, 6627–6643, sep.2014.
- [84] TATARKOVÁ, V., HILLER, E., VACULÍK, M. Impact of wheat straw biochar addition to soil on the sorption, leaching, dissipation of the herbicide (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid and the growth of sunflower (*Helianthus annuus* L.). **Ecotoxicol Environ Safety**, v.92, 215–221, jun-2013.
- [85] WANG, T. T., CHENG, J., LIU, X. J., JIANG, W., ZHANG, C. L., YU, X. Y. Effect of biochar amendment on the bioavailability of pesticide chlorantraniliprole in soil to earthworm. **Ecotoxicol Environ Safety**, 83, 96–101, sep-2012.
- [86] AHMED, M. B., ZHOU, J. L., NGO, H. H., GUO, W., CHEN, M. Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater. **Biores Technol**, v.214, 836–851, may-2016.
- [87] SHAKOOR, M. B., BIBI, I., NIAZI, N. K., SHAHID, M., NAWAZ, M. F., FAROOQI, A., NAIDU, R., RAHMAN, M. M., MURTAZA, G., LÜTTGE, A. The evaluation of arsenic contamination potential, speciation and hydrogeochemical behaviour in aquifers of Punjab. Pakistan. **Chemosphere**, v.199, 737–746, may-2018.
- [88] SINGH, U. K., KUMAR, B. Pathways of heavy metals contamination and associated human health risk in Ajan River basin, India. **Chemosphere**, v.174, 183–199, may-2017.
- [89] PREMARATHNA, K. S. D., RAJAPAKSHA, A. U., SARKAR, B., KWON, E. E., BHATNAGAR, A., OK, Y. S., VITHANAGE, M. Biochar-based engineered composites for sorptive decontamination of water: a review. **Chem Eng J**, v.372, 536–550, sep-2019.

- [90] SHAKOOR, M. B., ALI, S., RIZWAN, M., ABBAS, F., BIBI, I., RIAZ, M., KHALIL, U., NIAZI, N. K., RINKLEBE, J. A review of biochar-based sorbents for separation of heavy metals from water. **Int J Phytoremediat**, v.22, n.2, 111–126, jul-2019.
- [91] AGRAFIOTI, E., BOURAS, G., KALDERIS, D., DIAMADOPOULOS, E. Biochar production by sewage sludge pyrolysis. **J Anal Appl Pyrol**, v.101, 72-78, may-2013.
- [92] ZHOU, N., CHEN, H., XI, J., YAO, D., ZHOU, Z., TIAN, Y., LU, X. Biochars with excellent Pb(II) adsorption property produced from fresh and dehydrated banana peels via hydrothermal carbonization. **Biores Technol**, v.232, 204-210, may-2017.
- [93] ZHAO, T., YAO, Y., LI, D., WU, F., ZHANG, C., GAO, B. Facile low-temperature onestep synthesis of pomelo peel biochar under air atmosphere and its adsorption behaviors for Ag(I) and Pb(II). **Sci Total Environ**, v.640-641, 73-79, nov-2018.
- [94] XUE, Y., GAO, B., YAO, Y., INYANG, M., ZHANG, M., ZIMMERMAN, A. R., RO, K. S. Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar (hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: batch and column tests. **Chem Eng J**, v.200-202, 673-680, aug-2012.
- [95] HIGASHIKAWA, F. S., CONZ, R. F., COLZATO, M., CERRI, C. E. P., ALLEONI, L. R. F. Effects of feedstock type and slow pyrolysis temperature in the production of biochars on the removal of cadmium and nickel from water. **J Clean Prod**, v.137, 965-972, nov-2016.
- [96] SON, E. B., POO, K. M., CHANG, J. S., CHAE, K. J., 2018. Heavy metal removal from aqueous solutions using engineered magnetic biochars derived from waste marine macroalgal biomass. **Sci Total Environ**, v.615, 161-168, feb-2018.
- [97] KUMAR, S., LOGANATHAN, V. A., GUPTA, R. B., BARNETT, M. O. An Assessment of U(VI) removal from groundwater using biochar produced from hydrothermal carbonization. **J Environ Manage**, v.92, n.10, 2504–2512, oct-2011.
- [98] XU, K., LIN, F., DOU, X., ZHENG, M., TAN, W., WANG, C. Recovery of ammonium and phosphate from urine as value-added fertilizer using wood waste biochar loaded with magnesium oxides. **J Clean Prod**, v.187, 205-214, jun-2018.
- [99] YANG, H. I., LOU, K., RAJAPAKSHA, A. U., OK, Y. S., ANYIA, A. O., CHANG, S. X., 2017. Adsorption of ammonium in aqueous solutions by pine sawdust and wheat straw biochars. **Environ Sci Pol Res**, v.25, 25638-25647, jan-2018.
- [100] LI, R., WANG, J. J., ZHOU, B., ZHANG, Z., LIU, S., LEI, S., XIAO, R. Simultaneous capture removal of phosphate, ammonium and organic substances by MgO impregnated biochar and its potential use in swine wastewater treatment. **J Clean Prod**, v.147, 96-107, mar-2017.
- [101] ZHANG, M., GAO, B., YAO, Y., XUE, Y. W., INYANG, M. Synthesis of porous MgObiochar nanocomposites for removal of phosphate and nitrate from aqueous solutions. **Chem Eng J**, v.210, 26-32, nov-2012.

- [102] MOHAN, D., SARSWAT, A., OK, Y. S., PITTMAN JR., C. U. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent e a critical review. **Biores Technol**, v.160, 191-202, may-2014.
- [103] USMAN, A. R. A., AHMAD, M., EL-MAHROUKY, M., AL-OMRAN, A., OK, Y. S., SALLAM, A. S., EL-NAGGAR, A. H., AL-WABEL, M. I., 2016. Chemically modified biochar produced from conocarpus waste increases NO₃ removal from aqueous solutions. **Environ Geochem Health**, v.38, 511-521, apr-2016.
- [104] SUN, Y., QI, S., ZHENG, F., HUANG, L., PAN, J., JIANG, Y., HOU, W., XIAO, L., 2017. Organics removal, nitrogen removal and N₂O emission in subsurface wastewater infiltration systems amended with/without biochar and sludge. **Biores Technol**, v.249, 57-61, feb-2018.
- [105] VIKRANT, K., KIM, K. H., OK, Y. S., TSANG, D. C. W., TSANG, Y. F., GIRI, B. S., SINGH, R.S. Engineered/designer biochar for the removal of phosphate in water and wastewater. **Sci Total Environ**, v.616-617, 1242-1260, mar-2017.
- [106] AFZAL, M. Z., SUN, X. F., LIU, J., SONG, C., WANG, S. G., JAVED, A. Enhancement of ciprofloxacin sorption on chitosan/biochar hydrogel beads. **Sci Total Environ**, v.639, 560–569, oct-2018.
- [107] BRAGHIROLI, F. L., BOUAFIF, H., NECULITA, C. M., KOUBAA, A. Activated biochar as an effective sorbent for organic and inorganic contaminants in water. **Water Air Soil Pol**, v.229, n.230, jun-2018.
- [108] YAO, Y., GAO, B., CHEN, H., JIANG, L., INYANG, M., ZIMMERMAN, A. R., CAO, X., YANG, L., XUE, Y., LI, H. Adsorption of sulfamethoxazole on biochar and its impact on reclaimed water irrigation. **J Hazard Mater**, v.209-210, 408-413, mar-2012.
- [109] YAO, Y., ZHANG, Y., GAO, B., CHEN, R. J., WU, F. Removal of sulfamethoxazole (SMX) and sulfapyridine (SPY) from aqueous solutions by biochars derived from anaerobically digested bagasse. **Environ Sci Pol Res**, v.25, 25659-25667, jan-2018.
- [110] PEIRIS, C., GUNATILAKE, S. R., MLSNA, T. E., MOHAN, D., VITHANAGE, M. Biochar based removal of antibiotic sulfonamides and tetracyclines in aquatic environments: a critical review. **Biores Technol**, v.246, 150-159, dec-2017.
- [111] INYANG, M., GAO, B., ZIMMERMAN, A., ZHANG, M., CHEN, H. Synthesis, characterization, and dye sorption ability of carbon nanotube–biochar nanocomposites. **Chem Eng J**, v.236, 39–46, jan-2014.
- [112] ESSANDOH, M., WOLGEMUTH, D., PITTMAN, C. U., MOHAN, D., MLSNA, T. Adsorption of metribuzin from aqueous solution using magnetic and nonmagnetic sustainable low-cost biochar adsorbents. **Environ Sci Pol Res**, v.24, 4577-4590, jan-2017.
- [113] HARVEY, O. R., KUO, L. J., ZIMMERMAN, A.R., LOUCHOUARN, P., AMONETTE, J. E., HERBERT, B. E. An index-based approach to assessing recalcitrance and soil carbon

sequestration potential of engineered black carbons (Biochars). **Environ Sci Technol**, v.46, n.3, 1415–1421, jan-2012.

[114] GLASER, B., PARR, M., BRAUN, C., KOPOLO, G. Biochar is carbon negative. **Nat Geosci**, v.2, 2, jan-2009.

[115] LEHMANN, J., GAUNT, J., RONDON, M. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems— a review. **Mitig Adapt Strateg Glob Change**, v.11, 403-427, 2006.

[116] ZWIETEN, L. V., KIMBER, S., MORRIS, S., DOWNIE, A., BERGER, E., RUST, J., SCHEER, C. Influence of biochars on flux of N₂O and CO₂ from ferrosol. **Aust J Soil Res**, v.48, n.7, 555–568, sep-2010.

[117] SVANBERG, M., OLOFSSON, I., FLODÉN, J., NORDIN, A. Analysing biomass torrefaction supply chain costs. **Biores Technol**, v.142, 287–296, aug-2013.

[118] REN, J., SUN, R. **Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels** - Chemistry, extractives, lignins, hemicelluloses and cellulose, Oxford: Elsevier, 2010. 293p

[119] CHEN, B. L., CHEN, Z. M., 2009. Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures. **Chemosphere**, v.76, n.1, 127–133, jun-2009.

[120] DAI, J. J., SOKHANSANJ, S., GRACE, J. R., BI, X. T., LIM, C. J., MELIN, S., Overview and some issues related to co-firing biomass and coal. **Can J Chem Eng**, v.86, 367-386, may-2008.

[121] EDDINGS, E., OKERLUND, R., HANKS, D., COATES, R., BELL, S. Co-firing of Pulverized Coal with Pinion Pine/Juniper Wood in Raw, Torrefied and Pyrolyzed Forms. **Fuel Processing Technol**, v.161, 273-282, jun-2017.

[122] GURSES, A., DOGAR, C., YALCIN, M., ACIKYILDIZ, M., BAYRAK, R., KARACA, S. The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. **J Hazard Mater**, v.131, n.1-3, 217–228, apr-2006.

[123] SEGAD, M., JONSSON, B., AKESSON, T., CABANE, B. Ca/Na montmorillonite: structure, forces and swelling properties. **Langmuir**, v.26, n.10, 5782–5790, mar-2010.

[124] GHOSH, D., BHATTACHARYYA, K. G. Adsorption of methylene blue on kaolinite. **Appl Clay Sci**, v.20, n.6, 295–300, feb. 2002.

[125] KAYA, A. Characterization of clay particle surfaces for contaminant sorption in soil barriers using flow microcalorimetry. **J Environ Eng**, v.130, n.8, 918–921, jul-2004.

[126] YAO, Y., GAO, B., CHEN, J., ZHANG, M., INYANG, M., LI, Y., ALVA, A., YANG, L. Engineered carbon (biochar) prepared by direct pyrolysis of mg-accumulated tomato tissues: characterization and phosphate removal potential. **Biores Technol**, v.138, 8–13, jun-2013.

- [127] YAO, Y., GAO, B., FANG, J., ZHANG, M., CHEN, H., ZHOU, Y. M., CREAMER, A. E., SUN, Y. N., YANG, L. Y. Characterization and environmental applications of clay–biochar composites. **Chem Eng J**, v.242, 136–143, apr-2014.
- [128] CHEN, L., CHEN, L. X., ZHOU, C. H., YANG, H. M., JI, S. F., TONG, D. S., ZHONG, Z. K., YU, W. H., CHU, M. Q. Environmental-friendly Montmorillonite-Biochar Composites: Facile Production and Tunable Adsorption-Release of Ammonium and Phosphate. **J Clean Prod**, v.156, 648-659, jul-2017.
- [129] RAWAL, A., JOSEPH, S. D., HOOK, J. M., CHIA, C. H., MUNROE, P. R., DONNE, S., LIN, Y., PHELAN, D., MITHCELL, D. R., PACE, B. Mineral-Biochar Composites: Molecular Structure and Porosity. **Environ Sci Technol**, v.50, n.14, 7706–7714, jun-2016.
- [130] LEAL, P. V. B., DOS ANJOS, J. P., MAGRIOTIS, Z. M. Estudo da adsorção do corante azul de metileno em caulinita rosa. **J Biotechn Biodiv**, v.2, n.3, 38–42, ago-2011.
- [131] GRIM, R. E. **Applied Clay Mineralogy**. McGraw-Hill Book Company Inc, 1 ed, jan-1962.
- [132] BROWN, G. **The X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals**. Editora Jarrols and Sons Ltd., 1 ed, v.5, 1961.
- [133] SILVA, M. S., SANTANA, G. P. Caulinita: estrutura cristalina, técnicas físicas de estudo e adsorção. **Scientia Amazonia**, v. 2, n.3, 54-70, jan-2013.
- [134] ZATTA, L. Caulinita e haloisita “in-natura” e ativadas com ácidos minerais como catalisadores heterogêneos para esterificação (m)etílica de ácidos graxos. Dissertação de mestrado, Unversidade Federal do Paraná, 2010.
- [135] SPERNICK, S., RAITERI, P., MARKS, N., WRIGHT, K. Dehydroxylation of kaolinite to metakaolin – a molecular dynamics study. **J Mat Chem**, v.21, 2118-25, jan-2011.
- [136] QI, Y., ZHU, J., FU, Q., HU, H., HUANG, Q. Sorption of Cu by humic acid from the decomposition of rice straw in the absence and presence of clay minerals. **J Environ Manage**, v.200, 304–311, sep-2017.
- [137] SALLEH, M., MAHMOUD, D., AL-MAAMARY, E. (2011). Adsorption of basic dye from aqueous solution using mixture of agricultural solid wastes (Maw): Isotherm, kinetic studies, and process design. **J Adv Sci Eng Res**, v.1, 76-97, mar-2022.
- [138] PRASAD, R., SRIVASTAVA, S. Sorption of distillery spent wash onto fly ash: kinetics and mass transfer studies. **Chem Eng J**, v.146, n.1, 90–97, jan-2009.
- [139] NOURI, L., GHODBANE, I., HAMD AOUI, O., CHIHA, M. Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of cadmium ions from aqueous phase using wheat bran. **J Hazard Mater**, v.149, n.1, 115–125, oct-2007.
- [140] SIMS, R., HARMER, S., QUINTON, J. The role of physisorption and chemisorption in the oscillatory adsorption of organosilanes on aluminium oxide. **Polymers**, v.11, n.3, 410, mar-2019.

- [141] CRINI, G., Non Conventional Low – cost absorbents for dye removal a review. **Biores Technol**, v.97, n.9, 1601 – 1085, jun-2006.
- [142] MAHMOUD, D., SALLEH, M., KARIM, W. Langmuir model application on solid-liquid adsorption using agricultural wastes: environmental application review. **J Purity Util React Environ**, v.1, n.4, 170–199, may-2012.
- [143] MYERS, D. **Surfaces, interfaces colloids – Principles and Applications**. JW Sons, 1 ed, 2002.
- [144] KELLER, J., STAUDT, R. Adsorption isotherms. In: KELLER, J., STAUDT, R. (Eds.), **Gas Adsorption Equilibria: Experimental Methods and Adsorptive Isotherms**, 1st ed. Springer, Boston, cap. 8 359-413, 2005.
- [145] AWAD, A., SHAIKH, S., JALAB, R., GULIED, M., NASSER, M., BENAMOR, A., ADHAM, S. Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: a comprehensive review. **Sep Purif Technol**, v.228, 115719, jun-2019.
- [146] HU, Q., ZHANG, Z. Application of Dubinin–radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: a theoretical analysis. **J Mol Liq**, v.277, 646–648, mar-2019.
- [147] OSCIK, J. **Adsorption**. Chicester: Ellis Horwood, 1-32, 1982.
- [148] FOO, K., HAMEED, B. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chem Eng J**, v.156, n.1, 2–10, jan-2010.
- [149] VIJAYARACHAVAN, K., PADMESH, T., PALANIVELU, K., VELAN, M. Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two-parameter and three-parameter isotherm models. **J Hazard Mater**, v.133, n.1-3, 304–308, may-2006.
- [150] KUNDU, S., GUPTA, A. Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization. **Chem Eng J**, v.122, n.1-2, 93–106, sep-2016.
- [151] SODRÉ, F. F., LENZI, E., COSTA, A. C. S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Quím Nova**, v.24, n.3, 324-330, jun-2001.
- [152] MARCO-BROWN, J. L., ARECO, M. M., SÁNCHEZ, R. M. T., AFONSO, M. S. Adsorption of picloram herbicide on montmorillonite: Kinetic and equilibrium studies. **Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects**, v.449, n.1, 121–128, apr-2012.
- [153] JIN, Q., HUANG, L., LI, A., SHAN, A. 2017. Quantification of the limitation of Langmuir model used in adsorption research on sediments via site energy heterogeneity. **Chemosphere**, v.185, 518–528, oct-2017.
- [154] SAADI, R., SAADI, Z., FAZAELI, R. Determination of axial dispersion and overall mass transfer coefficients for Ni (II) adsorption on nanostructured γ -alumina in a fixed bed

column: experimental and modeling studies. **Desalin Water Treat**, v.53, n.8, 2193–2203, nov-2013.

[155] ZELDOWITSCH, J. Adsorption site energy distribution. **Acta Physico-Chimica URSS**, v.1, 961–973, 1934.

[156] ADAMSON, A., GAST, A. **Physical Chemistry of Surfaces**, 6th ed, New York: J. Wiley & Sons, 1–808, 1997.

[157] AYAWEI, N., EBELEGI, A., WANKASI, D. Modelling and interpretation of adsorption isotherms. **J Chem**, 1–11, 2017.

[158] DO, D. D. **Adsorption analysis: equilibria and kinetics**. London: Imperial College Press, 1–916, 1998.

[159] ÇELEBI, O., ÜZÜM, Ç., SHAHWAN, T., ERTEN, H. A radiotracer study of the adsorption behavior of aqueous Ba²⁺ ions on nanoparticles of zero-valent iron. **J Hazard Mater**, v.148, n.3, 761–767, 2007.

[160] THEIVARASU, C., MYLSAMY, S. Removal of malachite green from aqueous solution by activated carbon developed from cocoa (*Theobroma Cacao*) shell - a kinetic and equilibrium studies. **E-J Chem**, v.8, n.s1, S363–S371, dec-2011.

[161] DUBININ, M., 1960. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. **Chem Rev**, v.60, n.2, 235–241, apr-1960.

[162] GÜNAY, A., ARSLANKAYA, E., TOSUN, İ. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics. **J Hazard Mater**, v.146, n.1-2, 362–371, jul-2007.

[163] HOBSON, J. Physical adsorption isotherms extending from ultrahigh vacuum to vapor pressure. **J Phys Chem**, v.73, n.8, 2720–2727, aug-1969.

[164] GESZKE-MORITZ, M., MORITZ, M. APTES-modified mesoporous silicas as the carriers for poorly water-soluble drug. Modeling of diflunisal adsorption and release. **Appl Surf Sci**, v.368, 348–359, feb-2016.

[165] VADI, M., MANSOORABAD, A., MOHAMMADI, M., ROSTAMI, N. Investigation of Langmuir, Freundlich and temkin adsorption isotherm of tramadol by multi-wall carbon nanotube. **Asian J Chem**, v.25, n.10, 5467–5469, aug-2013.

[166] SHAHBEIG, H., HALLAJISANI, A., BAGHERI, N., GHORBANIAN, S., POORKARIMI, S. A new adsorption isotherm model of aqueous solutions on granular activated carbon. **World J Modell Simul**, v.9 n.4, 243–254, nov-2013.

[167] SAMARGHANDI, M., HADI, M., MOAYEDI, S., BARJASTEH ASKARI, F. Two-parameter isotherms of methyl orange sorption by pinecone derived activated carbon. **J Environ Health Sci Eng**, v.6, n.4, 285–294, jan-2009.

- [168] PLAZINSKI, W., RUDZINSKI, W., PLAZINSKA, A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. **Adv Colloid and Interface Sci**, v.152, n.1-2, 2-13, nov-2009.
- [169] RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- [170] ROCHA, O. R. S. DA ., NASCIMENTO, G. E. DO ., CAMPOS, N. F., SILVA, V. L. DA ., DUARTE, M. M. M. B. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**, v.35, n.7, 1369–1374, ago-2012.
- [171] VADIVELAN, V.; KUMAR, K. V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. **J Colloid Interface Sci**, v.286, n.1, 90-100, jun-2005.
- [172] HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochem**, v.34, n.5, 451-465, jan-1999.
- [173] WANG, X., LI, X., LIU, G., HE, Y., CHEN, C., LIU X., LI, G., GU, Q., ZHAO, Y. Mixed heavy metal removal from wastewater by using discarded mushroom-stick biochar: adsorption properties and mechanisms. **Environ Sci Processes Impacts**, v.21, 584–592, feb-2019.
- [174] HUANG, W. H., WU, R. M., CHANG, J. S., JUANG, S. Y., LEE, D. J. Manganese ferrite modified agricultural waste-derived biochars for copper ions adsorption. **Biores Technol**, v.367, 128303, jan-2023.
- [175] NGO, D. N. G., CHUANG, X. Y., HUANG, C. P., HUA, L. C., HUANG, C. P. Compositional characterization of nine agricultural waste biochars: The relations between alkaline metals and cation exchange capacity with ammonium adsorption capability. **J Environ Chem Eng**, v.11, 110003, may-2023
- [176] CHEBBI, M., OUNOKI, S., YOUCEF, L., AMRANE, A. Synthesis and characterization of pine cones biochar for the removal of an antibiotic (Metronidazole) from aqueous solutions. **J Ind Eng Chem**, v.126, 327–339, jul-2023.
- [177] BISWAS, S., SIDDIQI, H., MEIKAP, B. C., SEN, T. K., KHIADANI, M. Preparation and Characterization of Raw and Inorganic Acid-Activated Pine Cone Biochar and Its Application in the Removal of Aqueous-Phase Pb²⁺ Metal Ions by Adsorption. **Water Air Soil Pol**, v.231, n.1, 3, jan-2020.
- [178] KHAN, B. A., AHMAD, M., IQBAL, S., ULLAH, F., BOLAN, N., SOLAIMAN, Z. M., SHAFIQUE, M. A., SIDDIQUE, K. H. M. Adsorption and immobilization performance of pine-cone pristine and engineered biochars for antimony in aqueous solution and military shooting range soil: An integrated novel approach. **Environ Pol**, v.317, 120723, jan-2023.
- [179] OWOLABI, B. I. O., DIAGBOYA, P. N., MTOUNZI, F. M., DURING, R. A. Utilizing eco-friendly kaolinite-biochar composite adsorbent for removal of ivermectin in aqueous media. **J Environ Manage**, v.279, 111619, feb-2021.

- [180] BASHIR, M., MOHAN, C., TYAGI, S., ANNACHHATRE, A. Copper removal from aqueous solution using chemical precipitation and adsorption by Himalayan Pine Forest Residue as Biochar. **Water Sci Technol**, v.86, n.3, 530, aug-2022.
- [181] JEDYNAK, K., CHARMAS, B. Preparation and Characterization of Physicochemical Properties of Spruce Cone Biochars Activated by CO₂. **Materials**, v.14, n.14, 3859, jul-2021.
- [182] BOLBOL, H., FEKRI, M., HEJAZI-MEHRIZI, M. Layered double hydroxide–loaded biochar as a sorbent for the removal of aquatic phosphorus: behavior and mechanism insights **Arab J Geosci**, v.12, 503, aug-2019.
- [183] YAZDANI, M. R., DUIMOVICH, N., TIRAFERRI, A., LAURELL, P., BORGHEI, M., ZIMMERMAN, J. B., VAHALA, R. Tailored mesoporous biochar sorbents from pinecone biomass for the adsorption of natural organic matter from lake water **J Mol Liq**, v.291, n.5/6, 111248, jun-2019.
- [184] DIAGBOYA, P. N., MTUNZI, F. M., ADEBOWALE, K.O., DÜRING, R. A., OWOLABI, B. I. O. Comparative empirical evaluation of the aqueous adsorptive sequestration potential of low-cost feldspar-biochar composites for ivermectin. **Colloids Surf A Physicochem Eng Asp**, v.634, 127930, feb-2022
- [185] KAYA, N., UZUN, N. Y., ALTUNCAN, C., UZUN, H. Adsorption of Congo red from aqueous solution onto KOH-activated biochar produced via pyrolysis of pine cone and modeling of the process using artificial neural network. **Biomass Conv Bioref**, v.12, 5293–5315, sep-2022.
- [186] KHAN, B. A., AHMAD, M., IQBAL, S., BOLAN, N., ZUBAIR, S., SHAFIQUE, M. A., SHAH, A. Effectiveness of the engineered pinecone-derived biochar for the removal of fluoride from water. **Environ Res**, v.212, n.1, 113540, may-2022.
- [187] GURAV, R., BHATIA, S. K., CHOI, T. R., KIM, H. J., CHOI, Y. K., LEE, H. J., HAM, S., CHO, J. Y., KIM, S. H., LEE, S. H., YUN, J. H., YANG, Y. H. Adsorptive removal of synthetic plastic components bisphenol-A and solvent black-3 dye from single and binary solutions using pristine pinecone biochar. **Chemosphere**, v.296, 134034, jun-2022.
- [188] TENG, D. Y., ZHANG, B. B., XU, G. M., WANG, B., MAO, K., WANG, J. X., SUN, J., FENG, X. B., YANG, Z. G., ZHANG, H. Efficient removal of Cd(II) from aqueous solution by pinecone biochar: Sorption performance and governing mechanism. **Environ Pollut**, v.265, 115001, oct-2020.
- [189] MA, L. Y., DU, Y. G., CHEN, S. H., DU, D. Y., YE, H. P., ZHANG, T. C. Highly efficient removal of Cr(VI) from aqueous solution by pinecone biochar supported nanoscale zero-valent iron coupling with *Shewanella oneidensis* MR-1. **Chemosphere**, v.287, n.2, 132184, jan-2022.
- [190] ALVAREZ V., V. H.; FONTES, L. E. F.; FONTES, M. P. F. **O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado**. 1ª edição, Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Universidade Federal de Viçosa, 1996.

- [191] LU, M. Global Carbon Markets: **Highlights from the Latest Report**, Visual Capitalist: <https://www.visualcapitalist.com/sp/global-carbon-markets-highlights-from-the-latest-report/> acessado em 23/05/2023
- [192] GIRARDI, G. **China e Estados Unidos ratificam o Acordo de Paris**, Manuelzão UFMG: <https://manuelzao.ufmg.br/china-e-estados-unidos-ratificam-o-acordo-de-paris/> acessado em 23/05/2023
- [193] MATTHEWS, S. **The Global Invasive Species Programme**. Brand K, editor. São Paulo: GISP; 2005. Available from: <https://www.gisp.org/publications/invaded/gispSAmerica.pdf>.
- [194] JACINTO, R. C., BRAND, M. A., DA CUNHA, A. B., SOUZA, D. L., DA SILVA, M. V. Utilização de resíduos da cadeia produtiva do pinhão para a produção de pellets para geração de energia. **Floresta**, v.47, n.3, 353-363, oct-2017.
- [195] SILVEIRA, E. A., LUZ, S., CANDELIER, K., MACEDO, L. A., ROUSSET, P. An assessment of biomass torrefaction severity indexes. **Fuel**, v.288, 119631, mar-2021.
- [196] SILVEIRA, E. A., GALVÃO, L. G. O, SÁ, I. A, SILVA BF, MACEDO L, ROUSSET P, CALDEIRA-PIRES, A. Effect of torrefaction on thermal behavior and fuel properties of *Eucalyptus grandis* macroparticulates. **J Therm Anal Calorim**, v.138, n.5, 3645-3652, dec-2019.
- [197] WANG, G. Y., DAI, Y. J., HAIPING, Y., XIONG, Q. A., WANG, K. G., ZHOU, J. S. LI, Y. C., WANG, S. R. A Review of Recent Advances in Biomass Pyrolysis. **Energy Fuels**, v.34, n.12, 15557-15578, nov-2020.
- [198] SIMONIC, M., GORICANEC, D., URBANCL, D. Impact of torrefaction on biomass properties depending on temperature and operation time. **Sci Total Environ**, v.740, 140086, oct-2020.
- [199] XIANG, W., ZHANG, X., CHEN, J., ZOU, W., HE, F., HU, X., TSANG, D. C. W., OK, Y. S., GAO, B. Biochar technology in wastewater treatment: A critical review. **Chemosphere**, v.252, 126539, aug-2020.
- [200] DIAS, D. S., CRESPI, M. S., TORQUATO, L. D. M., KOBELNIK, M., RIBEIRO, C. A. Torrefied banana tree fiber pellets having embedded urea for agricultural use. **J Therm Anal Calorim**, v.131, n.1, 705-712, jan-2018.
- [201] SASHIDHAR, P., KOCHAR, M., SINGH, B., GUPTA, M., CAHILL, D., ADHOLEYA, A., DUBEY, M. Biochar for delivery of agri-inputs: Current status and future perspectives. **Sci Total Environ**. v.703, 134892, feb-2020.
- [202] FARIA, F. A., FARIA, F. A., MATTIOLLI, L., DIAS, D. S., GOMES NETO, J. A., CAPELA J. M. V., CRESPI, M. S., CAPELA, M., RIBEIRO, C. A. Fertilizer release kinetics incorporated to torrefied banana-crop residues. **J Therm Anal Calorim**, v.147, n.5, 3659-3671, mar-2022.

- [203] SUN, Y., WANG, T., SUN, X., BAI, L., HAN, C., ZHANG, P. The potential of biochar and lignin-based adsorbents for wastewater treatment: Comparison, mechanism, and application—A review. **Ind Crops Prod**, v.166, 113473, aug-2021.
- [204] CHENG, N., WANG, B., WU, P. LEE, X. Q., XING, Y., CHEN, M., GAO, B. (2021). Adsorption of emerging contaminants from water and wastewater by modified biochar: A review. **Environ Pollut**, v.273, 116448, jan-2021.
- [205] TORQUATO, L. D. M., CRNKOVIC, P. M., RIBEIRO, C. A., CRESPI, M. S. New approach for proximate analysis by thermogravimetry using CO₂ atmosphere. *J Therm Anal Calorim*. 2017 apr;128(1):1-14.
- [206] IVANOVSKI, M., URBANCL, D., PETROVIČ, A., STERGAR, J., GORIČANEC, D., SIMONIČ, M. Improving Lignocellulosic and Non-Lignocellulosic Biomass Characteristics through Torrefaction Process. **Appl Sci**, v.12, n.23, 12210, nov-2022.
- [207] CHEN, W. H., HUANG, M. Y., CHANG, J. S., CHEN, C. Y. Thermal decomposition dynamics and severity of microalgae residues in torrefaction. **Biores Tech**, v.169, 258-264, oct-2014.
- [208] MACEDO, L. A., SILVEIRA, E. A., ROUSSET, P., VALETTE, J., COMMANDRÉ, J. M. Synergistic effect of biomass potassium content and oxidative atmosphere: Impact on torrefaction severity and released condensables. **Energy**, v.254, 24472, sep-2022.
- [209] SILVEIRA, E. A., SANTANNA, M. S., SOUTO, N. LAMAS, G., GALVÃO, L., LUZ, S., CALDEIRA-PIRES, A. Urban lignocellulosic waste as biofuel: thermal improvement and torrefaction kinetics. **J Therm Anal Calorim**, v.148, 197–212, jan-2023.
- [210] ITODO, A., ITODO, H., GAFAR, M. Estimation of Specific Surface Area using Langmuir Isotherm Method. **J Appl Sci Environ Manag**, v.14, n.4, 141-145, jan-2011.
- [211] AL-GHOUTI, M. A., DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **J Hazard Mater**, v.393, 122383, jul-2020.
- [212] CAGNON, B., PY, X., GUILLOT, A., STOECKLI, F., CHAMBAT, G. Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors. **Biores Tech**, v.100, n.1, 292-298, jan-2009.
- [213] BASU, P. Torrefaction. In: **Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction**. Elsevier; 2018. ca. 4, 87-145.
- [214] FELFLI, F. F., LUENGO, C. A., SUÁREZ, J. A., BEATÓN, P. A. Wood briquette torrefaction. **En Sustain Dev**, v.9, n.3, 19-22, sep-2005.
- [215] LU, K. M., LEE, W. J., CHEN, W. H., LIU, S. H., LIN, T. C. Torrefaction and low temperature carbonization of oil palm fiber and eucalyptus in nitrogen and air atmospheres. **Biores Tech**, v.123, 98-105, nov-2012.

- [216] FAN, M., DAI, D., HUANG, B. Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibres. In: **Fourier Transform - Material Analysis** InTech; 2012, cap. 3, 45-68.
- [217] ZHUANG, J., LI, M., PU, Y., RAGAUSKAS, A., YOO, C. Observation of Potential Contaminants in Processed Biomass Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Appl Sci**, v.10, n.12, 4345, jun-2020.
- [218] HERRERA, R., ERDOCIA, X., LLANO-PONTE, R., LABIDI, J. Characterization of hydrothermally treated wood in relation to changes on its chemical composition and physical properties. **J Anal Appl Pyrolysis**. v.107, 256-266, may-2014.
- [219] SCHIMMELPFENNIG, S., GLASER, B. One Step Forward toward Characterization: Some Important Material Properties to Distinguish Biochars. **J Environ Qual**, v.41, n.4, 1001-1013, jul-2012.
- [220] LEHMANN, J., JOSEPH, S., editors. **Biochar for Environmental Management**. 2nd ed, London, Routledge; 2015.
- [221] BRUCH, L. W., COLE, M. W. **Physical Adsorption: Forces and Phenomena**. Cole MW, Oxford: Dover Publications. 1997.
- [222] MOUSAVI, H. Z., SEYEDI, S. R. Kinetic and equilibrium studies on the removal of Pb (II) from aqueous solution using nettle ash. **J Chil Chem Soc**, v.55, n.3, 307-311, jul-2010.
- [223] LIANG, S., GUO, X., FENG, N., TIAN, Q. Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu²⁺ from aqueous solutions by Mg²⁺/K⁺ type orange peel adsorbents. **J Hazard Mater**, v.174, n.1-3, 756-762, feb-2010.
- [224] JUNG, C.; BOATENG, L.K.; FLORA, J.R.V.; OH, J.; BRASWELL, M.C.; SON, A.; YOON, Y. Competitive adsorption of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs on activated biochars: Experimental and molecular modeling study. **Chem Eng J**, v.264, 1–9, mar-2015.
- [225] ZHANG, T., ZHU, X., SHI, L., LI, J., LI, S., LÜ, J., LI, Y., 2017. Efficient removal of lead from solution by celery-derived biochars rich in alkaline minerals. **Biores Techn**, v.235, 185–192, feb-2017.
- [226] WAN, Y. C.; CHEN, Y.; CUI, Z. X.; DING, H.; GAO J. K. A promising form-stable phase change material prepared using cost effective pinecone biochar as the matrix of palmitic acid for thermal energy storage. **Sci Rep**, v.9, 11535, aug-2019.
- [227] SIZMUR, T.; FRESNO, T.; GÖKÇEN, A.; FROST, H.; JIMÉNEZ, E. M. Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water. **Biores Techn**, v.246, 34–47, dec-2017.
- [228] SALEHI, E.; ASKARI, M.; VELASHJERDI, M.; ARAB, B. Phosphoric acid-treated Spent Tea Residue Biochar for Wastewater Decoloring: Batch Adsorption Study and Process Intensification using Multivariate Data-based Optimization, **Chem Eng Processing - Proc Intensific**, V.158-C, 108170, dec-2020.

- [229] ZOLGHARNEIN, J.; SHAHMORADI, A.; GHASEMI, J. Comparative study of Box–Behnken, central composite, and Doehlert matrix for multivariate optimization of Pb (II) adsorption onto Robinia tree leaves. **J Chemom**, v.27, 12-20, feb-2013.
- [230] SEWU, D. D.; LEE, D. S.; TRAN, H. N.; WOO, S. H. Effect of bentonite-mineral copyrolysis with macroalgae on physicochemical property and dye uptake capacity of bentonite/biochar composite, **J Taiwan Inst of Chem Eng**, v.104, 106-113, nov-2019.
- [231] ZOLGHARNEIN, J.; BAGTASH, M.; SHARIATMANESH, T. Simultaneous removal of binary mixture of Brilliant Green and Crystal Violet using derivative spectrophotometric determination, multivariate optimization and adsorption characterization of dyes on surfactant modified nano- γ -alumina, **Spectrochim Acta A Mold Biomol Spectrosc** v.25, n.137, 1016-1028, feb-2015
- [232] PEREIRA, E. L. **Tratamento Da Água Residuária Da Indústria De Biodiesel Utilizando Reator Anaeróbio Em Bateladas Sequenciais**, 2017, Tese (Doutorado em engenharia agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2017.
- [233] CRESPI, M. S., MARTINS, Q. V., ALMEIDA, S., BARUD, H. S., KOBELNIK, M., RIBEIRO, C.A. Characterization and thermal behavior of residues from industrial sugarcane processing. **J Therm Anal Calorimetry**, v.106, n.3, 753–757, dec-2011.
- [234] DA SILVA, M. A. **Estudo térmico e adsorptivo de argisolo caulínico da região amazônica**. 2016. Dissertação (mestrado em Química) – Instituto de Biociências, letras e ciências exatas, Universidade Estadual Paulista (UNESP), São José do Rio Preto, 2016.
- [235] VIEGAS, C., NOBRE, C., CORREIA, R., GOUVEIA, L., GONÇALVES, M. Optimization of Biochar Production by Co-Torrefaction of Microalgae and Lignocellulosic Biomass Using Response Surface Methodology. **Energies** v.14, n.21, 7330, nov-2021.
- [236] GRONNOW, M. J.; BUDARIN, V. L.; MAŠEK, O.; CROMBIE, K. N.; BROWNSORT, P. A.; SHUTTLEWORTH, P. S.; HURST, P. R.; CLARK, J. H. Torrefaction/biochar Production by Microwave and Conventional Slow Pyrolysis - Comparison of Energy Properties. **GCB Bioenergy** v.5 n.2, 144–152, nov-2012.